



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS BASADOS EN
HÍBRIDOS DE TANTALATOS-GRAFENO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

JORGE RAFAEL PUGA LECHUGA



MÉXICO, D.F.

2016



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:	Profesor:	AMADOR BEDOLLA CARLOS
VOCAL:	Profesor:	TAVIZÓN ALVARADO GUSTAVO
SECRETARIO:	Profesor:	COSIO CASTAÑEDA CARLOS
1er. SUPLENTE:	Profesor:	GARCÍA MARQUEZ ALFONSO RAMON
2° SUPLENTE:	Profesor:	MARTÍNEZ ANAYA OLIVER

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO F-104, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

CIUDAD UNIVERSITARIA, C.P. 04510, COYOACÁN, MÉXICO, CIUDAD DE MÉXICO.

ASESOR DEL TEMA:

Doctor Gustavo Tavizón Alvarado

SUPERVISOR TÉCNICO:

Doctor Oliver Martínez Anaya

SUSTENTANTE:

JORGE RAFAEL PUGA LECHUGA

Índice

1	Introducción	3
2	Antecedentes	5
2.1	Panorama energético actual	5
2.2	La generación de energía frente al ambiente	8
2.3	La fotocatalisis	10
2.3.1	Fotocatalisis heterogénea	11
2.4	Los semiconductores en la fotocatalisis	13
2.4.1	Estructura de bandas	13
2.4.2	Aislantes, conductores y semiconductores	15
2.5	Absorción de luz	17
2.6	Diseño de sistemas fotocatalíticos	19
2.6.1	Dopaje aniónico o catiónico	20
2.6.2	Quimisorción o fisorción de pigmentos	20
2.6.3	Sistema de semiconductores acoplados	20
2.6.4	Nanodiseño	21
2.6.5	Cocatalizadores en la superficie del semiconductor	21
2.6.6	Soluciones sólidas	22
2.7	Óxido de tantalio	22
2.8	Grafeno y óxido de grafeno	24
2.9	Sistemas acoplados para sensibilización.	27
3	Caracterización de los compuestos de este trabajo	31
3.1	Caracterización estructural por difracción de rayos X	31
3.2	Espectroscopía de reflectancia difusa	34
3.2.1	Teoría de Kubelka-Munk	36
3.3	Área superficial y porosidad	38
3.4	Análisis térmico	46
3.4.1	Análisis termogravimétricos, TGA	47
3.4.2	Calorimetría diferencial de barrido, DSC	48
3.5	Espectroscopía Raman	49
4	Objetivos	53

4.1	Objetivos principales	53
4.2	Objetivos secundarios	53
5	Diseño y metodología experimental	54
5.1	Síntesis del sistema	54
5.1.1	Óxido de tántalo	54
5.1.2	Óxido de grafeno	56
5.1.3	Acoplamiento	56
5.1.4	Acoplamiento por dispersión	56
5.1.5	Acoplamiento hidrotermal	57
5.1.6	Mezcla física	57
5.2	Caracterización del sistema	58
5.2.1	Difracción de rayos X	58
5.2.2	Área superficial y porosidad	58
5.2.3	Espectroscopía de reflectancia difusa	59
5.2.4	Espectroscopia Raman	59
5.2.5	Análisis térmicos	60
6	Resultados y discusión	61
6.1	Síntesis del sistema	61
6.2	Caracterización del sistema	62
6.2.1	Área superficial y porosidad	62
6.2.2	Difracción de rayos X	63
6.2.3	Espectroscopía de reflectancia difusa	67
6.2.4	Análisis térmicos	71
6.2.5	Espectroscopía Raman	77
7	Conclusiones	79
8	Apéndices	81
8.1	Apéndice A. Resultados del estudio de rayos X	81
8.2	Apéndice B. Resultados de la espectroscopía de reflectancia difusa	82
8.3	Apéndice C. Resultados de la espectroscopía Raman	87
8.4	Apéndice D. Resultados de los análisis térmicos	90
9	Bibliografía	92

1 Introducción

Mientras increíbles avances en la ciencia y la tecnología, que tienen como fin mejorar la calidad y el nivel de la vida humana, han dado lugar en los tiempos recientes, también una gran cantidad de problemas como la contaminación, el agotamiento de combustibles o la creciente demanda energética por los mismos, se han hecho presentes.

Hoy en día se ha puesto mucha atención a las nuevas tecnologías que buscan cubrir la necesidad de brindar recursos energéticos con un menor costo de producción y menor impacto ambiental, reduciendo también las emisiones de gases de efecto invernadero.

El tema de la fotocatalisis ha atraído una buena parte de la atención de la comunidad académica en la búsqueda de materiales que aprovechen el amplio intervalo electromagnético de la energía solar que incide en la Tierra para su conversión en energía útil, rentable y sustentable. Algunos materiales empleados para este principio son: óxidos metálicos y semiconductores, entre otros.

Estos materiales, con base en sus propiedades electrónicas, pueden incorporarse en ciclos fotocatalíticos generando energía limpia sin la presencia de contaminantes dañinos al medio ambiente. Los semiconductores que se conocen actualmente para fines de tal fotoconversión, aún no son capaces de competir con otras fuentes de energía, ya que tienen como limitante su costo en materia prima y en su construcción. Además su limitación en el intervalo útil de energía en el espectro electromagnético, ya que por el mecanismo de generación de las especies importantes para la fotorreacción, su acción está limitada al intervalo ultravioleta del espectro electromagnético.

El sensibilizar semiconductores a una menor energía y a un bajo costo es posible mediante el uso de materiales con base en carbono, que por su abundancia, fácil extracción y su escalamiento a niveles industriales, se presenta como una alternativa muy atractiva desde muchos aspectos y quizás el grafeno es el ejemplo más prometedor que se ha planteado a la fecha.

El grafeno es un material de reciente interés por sus amplias aplicaciones en función de sus propiedades fisicoquímicas. Presenta muy atractivas propiedades eléctricas

y posee una gran área superficial. La propiedad de captación de energía del grafeno, como aporte para la fotocatalisis, es muy buena en comparación con otros materiales, ya que al ser un sólido negro permite una amplia interacción con los portadores de energía (fotones) que podría incorporar al ciclo, a un bajo costo energético. Este material, “adecuadamente” acoplado con materiales potencialmente aptos para ciclos fotocatalíticos, puede mejorar la eficiencia de un ciclo en el que se pretenda obtener energía a partir de la radiación solar.

Dada la estructura de grafeno (lámina monoatómica de carbono en configuración sp^2) resulta difícil su interacción con diferentes medios para llevar a cabo la formación del híbrido acoplado grafeno-semiconductor, por lo que se recurre al óxido de grafeno como intermediario para el “acoplamiento”. El óxido (siendo la lámina de carbonos funcionalizada con diferentes grupos funcionales) permite mayor homogeneidad en la interacción con disolventes y partículas suspendidas, logrando una mayor interacción con los semiconductores, que generalmente son también químicamente inertes.

En el presente trabajo se busca el aprovechamiento de las propiedades del óxido de grafeno acoplándolo a óxido de tántalo mesoporoso. Al “sensibilizar” a este semiconductor, se espera modificar la brecha energética del semiconductor, para dar actividad en ciclos fotocatalíticos como la ruptura del agua y obtener así hidrógeno que puede ser un vector energético para el uso de la energía solar.

2 Antecedentes

2.1 Panorama energético actual

El año 2015 ha representado una revolución en el mundo energético después de un relativo estancamiento en la sucesión de acontecimientos de años anteriores. La revolución del fracking estadounidense escaló a nuevos records, mientras que los precios del petróleo se desplomaron.¹ Por otra parte, se estima que las emisiones de CO₂ han crecido a una de sus tasas más altas de los últimos 15 años.²

El fracking es una técnica que permite extraer el llamado gas de esquisto, un tipo de hidrocarburo no convencional que se encuentra literalmente atrapado en capas de roca. En los llamados hidrocarburos convencionales, el gas natural ha migrado desde la roca madre hacia una trampa petrolífera. Ya una vez perforada la trampa, los hidrocarburos salen a la superficie por estar a alta presión. Sin embargo, en los hidrocarburos no convencionales, como el gas de esquisto, éste no migra a un reservorio, por lo que para extraerlo es necesario, después de perforar, fracturar la roca (inyectando grandes cantidades de agua con aditivos químicos y arena a alta presión), de manera que se libera el gas metano. Ilustración 1.

Extracción de gas de esquisto

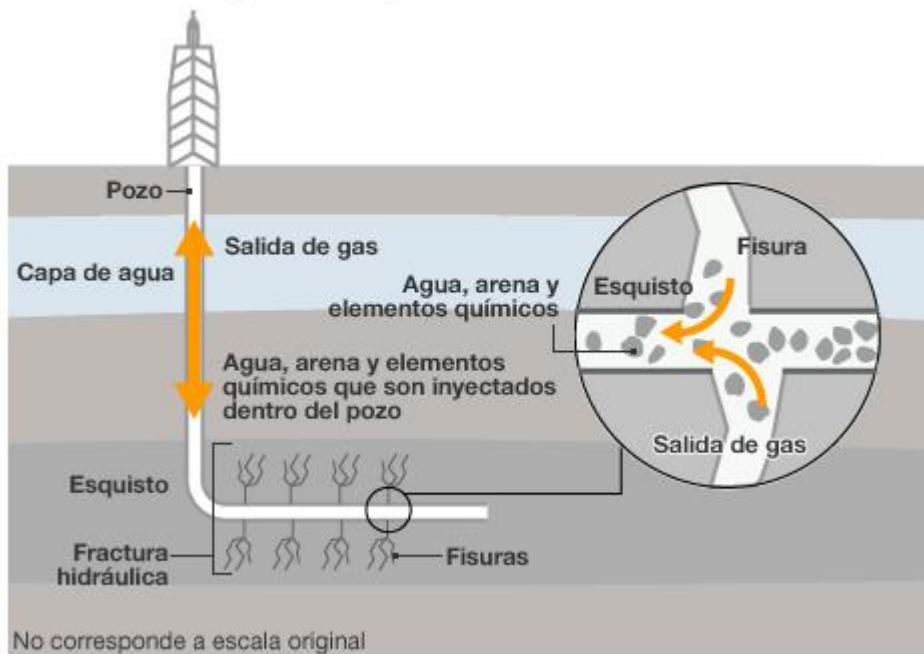


Ilustración 1 Esquema del proceso de fracking.⁶⁰

Como se dijo antes, con la revolución del fracking en Estados Unidos, la industria petrolera consiguió un apogeo en el último año. Más de 1800 equipos estaban operando en los principales yacimientos de petróleo y gas natural de Estados Unidos, perforando alrededor de 40 mil nuevos pozos. La inversión de capital en la industria del fracking se estima ha alcanzado cerca de 120 mil millones de dólares en 2015, lo que representa más del doble de la inversión que hace 5 años.

La producción del petróleo en los Estados Unidos aumentó en 1.6 millones de barriles diarios en 2015¹, el mayor crecimiento de producción en el mundo, siendo la primera vez que un país aumenta en más de 1 mbd durante tres años consecutivos; rebasando así, tanto a Arabia Saudita como a Rusia, y de este modo en el mayor productor de petróleo del mundo, título que no ostentaba desde 1975.³

Ilustración 2.

El gas natural procedente del fracking también aumentó con la misma fuerza. La producción de los Estados Unidos representa casi el 80% del aumento total de los suministros de gas natural a nivel mundial en el año 2015.



Ilustración 2. Producción de petróleo EUA-Arabia Saudita.¹

Otro factor que afectó a los mercados energéticos mundiales en dicho año fueron los acontecimientos en China. El crecimiento del PIB de China alcanzó 7.4%, por lo que el crecimiento en la mayoría en los sectores de gran consumo energético de China (como el acero, el hierro y el cemento) disminuyó. Este patrón cambiante de crecimiento económico hizo que el consumo de energía de China aumentara un 2.6% en 2014, lo que representó poco menos de la mitad de su promedio en los últimos 10 años, y la tasa más débil de crecimiento desde finales de los 90. Aun así, hay que notar que el aumento fue de 7.4 mtep (millones de toneladas equivalentes de petróleo) en su consumo.

El último factor de gran importancia es el clima y el medio ambiente. Las preocupaciones por este factor fueron obvias y se colocó entre las preocupaciones ambientales más amplias, con una serie de anuncios regulatorios significativos, tanto en los Estados Unidos como en China¹. Estas iniciativas políticas, junto con el cambio de preferencias sociales y mejores tecnologías, tienen influencias importantes en el panorama energético y en el papel de los combustibles no fósiles.

Se prestó también atención significativa a la evolución de combustibles fósiles. El panorama general sigue siendo de reservas abundantes, unido a nuevas fuentes de energía que se descubrieron más rápidamente de lo que se consumen. El total de reservas probadas de petróleo y gas, fue más del doble de su nivel en los ochentas. El problema en este aspecto, se encuentra en su extracción que es más difícil al estar más profundas, más remotas o embebidas en rocas no porosas (fracking), lo que las hace menos rentables económicamente, y más destructivas para el medio ambiente. Eso, sin contar sus efectos sobre el clima al liberar todo ese CO₂ nuevo a la atmósfera

2.2 La generación de energía frente al ambiente

Se sabe que toda explotación de los recursos naturales, sean o no sean renovables, tiene un efecto sobre el ambiente y, en particular, la producción masiva de energía no está exenta de ello. La población mundial está acostumbrada a ver o analizar sólo el resultado o impacto al final de la producción de energía y se olvida de la cadena de recursos necesarios y acciones que deben realizarse para alcanzar toda la producción energética.

El aire es gratis, los molinos no. Muchas veces, así como no se aprecia el costo energético global de implementar una tecnología, se olvida el costo ambiental global de una actividad humana. Suele ocurrir que no se tiene presente el impacto ambiental de la producción de maquinarias, materiales, instalación o construcciones que se requieren para utilizar una determinada fuente de energía, sólo se enfoca el resultado final, lo cual por supuesto es incorrecto ya que el impacto ambiental de una tecnología puede estar concentrado a miles de kilómetros de donde la misma se instrumenta; por ejemplo: las materias primas que se utilizan en la fabricación de un molino eólico deben de ser extraídas de la Tierra a través de la tan cuestionada minería.

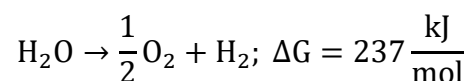
Al hablar de energía eólica también debe considerarse el impacto ambiental de la instalación de los molinos, que, a saber, tiene distintas consecuencias, por ejemplo el daño a las aves de la región.

Otra fuente de energía es la hidroeléctrica que posee un impacto ambiental. El encauzamiento de aguas provoca inundaciones de amplias extensiones de tierra, migración de poblaciones, daño y muerte de la fauna del río y de las inmediaciones, así como modificaciones en el clima de la región con sus consecuentes perjuicios a los ecosistemas regionales.

En el caso de la energía nuclear, esta posee un importante aspecto cuestionado por la sociedad, la generación de residuos radiactivos. Este aspecto podría ser solucionado a mediano o largo plazo si se avanza en investigaciones científicas, que, de ser exitosas, permitirían destruir los residuos transformándolos en materiales no radiactivos. A este método se le conoce académicamente como transmutación de nucleídos o simplemente transmutación. Pero mientras esto llega a su aplicación, los residuos radiactivos permanecen confinados en las mismas centrales nucleares que lo generan.

La energía solar, que pareciera ser ambientalmente beneficiosa, posee un fuerte impacto ambiental asociado con la minería del silicio y con la fabricación de los paneles solares que son altamente contaminantes. Pero su utilidad tiene gran ventaja en procesos que parten de la radiación proveniente del Sol, por ejemplo la fotólisis y fotocátalisis, que aprovechan la energía incidente a la Tierra en la generación de combustibles alternativos o vectores energéticos como el hidrógeno.¹

La fotólisis se basa en el uso de radiación electromagnética (idealmente proveniente del Sol) para la descomposición de agua o hidrocarburos para obtener hidrógeno. Ya sea por un proceso donde la luz directamente ocasiona la descomposición o un proceso fotocatalizado (celdas fotoelectroquímicas y fotocátalisis heterogénea). En el caso del rompimiento fotocatalizado de agua, se transforma la energía de la radiación (luz) en energía química. El proceso de rompimiento de agua no es espontáneo (energía libre positiva $\Delta G=237$ kJ/mol), es por esto que se le denomina fotosíntesis artificial.⁴



2.3 La fotocatalisis

La fotocatalisis parte de un principio natural y sumamente complicado de la naturaleza, se trata de la fotosíntesis. Se espera que con el avance en el entendimiento de cómo funciona este proceso, de los más antiguos y evolucionados de la naturaleza, este pueda ser utilizado en situaciones “de urgencia” como la que ahora tenemos frente a nosotros, descontaminar el medio que habitamos.⁵ Al igual que la fotosíntesis que, gracias a la luz solar, es capaz de incorporar CO_2 para generar materia orgánica útil biológicamente, la fotocatalisis es capaz de degradar otros contaminantes habituales en la atmósfera, como son los NO_x , SO_x , CO_x , mediante un proceso de oxidación y energéticamente alimentado por la energía solar. Ilustración 3.

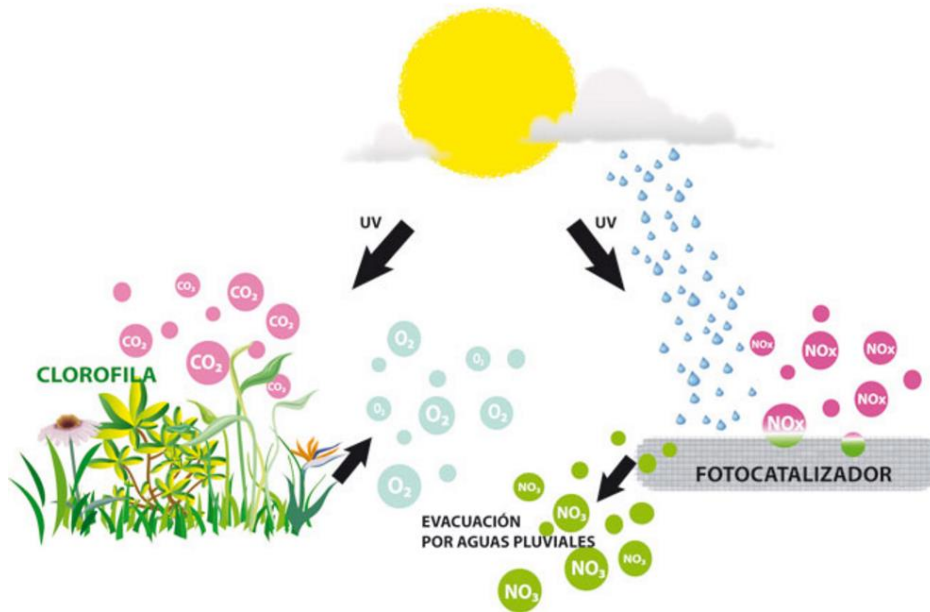


Ilustración 3. Esquema de la fotocatalisis en la naturaleza.

La fotocatalisis es una reacción fotoquímica que convierte la energía solar en energía química en la superficie de un fotocatalizador o sustrato, acelerando la velocidad de la reacción. En dicho proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción.

La fotocatalisis puede ser considerada como una fuente de energía útil, ya que toma la energía solar convirtiéndola en energía eléctrica útil y aprovechable. Igualmente,

en estas transformaciones químicas, se producen sustancias cuyo proceso, termodinámicamente analizado, implica valores positivos en el cambio final de la función de Gibbs, y es aquí donde se tiene energía química almacenable. Una de las sustancias más inmediatamente obtenibles a partir de un elemento tan abundante como el agua, es el hidrógeno, que aparte de ser utilizable de manera inmediata, puede considerarse como un vector energético, en tanto que puede formar parte de otros procesos que conlleven a la producción de energía (celdas de combustible, por ejemplo).

En el término fotocatalisis se incluyen todos los procesos químicos que ocurren bajo irradiación y que utilizan partículas del material (semiconductores) dispersas en un fluido, denominándose a este campo de estudio fotocatalisis heterogénea.

2.3.1 Fotocatálisis heterogénea

El proceso se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga eléctrica diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como una fuerza impulsora en la transferencia de carga eléctrica. La interfaz semiconductor-solución acuosa, tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga eléctrica se extiende significativamente tanto en la solución acuosa como en el semiconductor.

Dependiendo del sitio donde se produzca la excitación inicial, la fotocatalisis puede dividirse en dos tipos. El primer tipo es la fotorreacción sensibilizada, en la cual, la fotoexcitación inicial ocurre sobre la molécula adsorbida en la superficie del catalizador, en una banda rica de electrones (D), transfiriendo un electrón a la banda de conducción (bc) del semiconductor, el cual, posteriormente, es aceptado por una banda inferior de la molécula adsorbida (A) Ilustración 4a). El segundo tipo es la fotorreacción catalizada, en la cual la excitación tiene lugar en el catalizador de manera que éste transfiere electrones excitados de su bc a la molécula adsorbida para formar el ciclo catalítico y estos regresan a la banda de valencia (bv) del

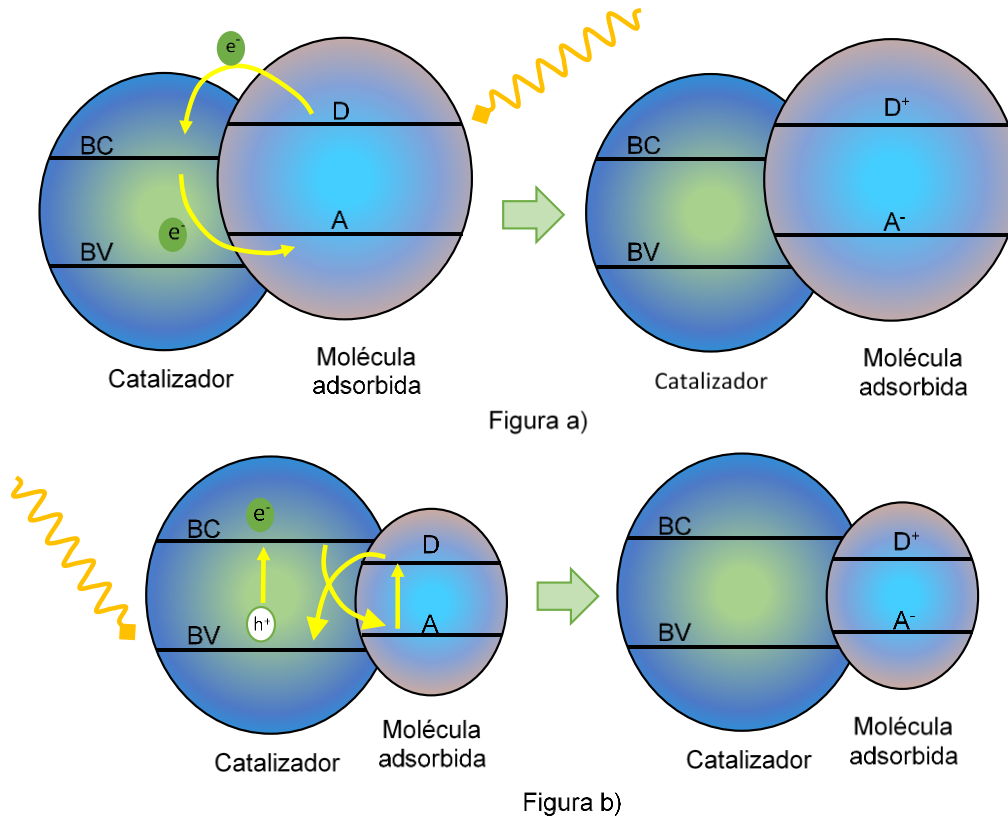


Ilustración 4. a) Fotorreacción sensibilizada. b) Fotorreacción catalizada.

semiconductor. Este es el caso más general de los procesos fotocatalíticos en fase heterogénea. Ilustración 4b).⁶

Los principales procesos que tienen lugar en las reacciones fotocatalíticas son descritos a continuación:⁷⁻⁹

- Absorción del fotón ($h\nu$) por parte de electrones localizados en la bv del semiconductor, generando electrones fotoexcitados (e^-) y huecos electrónicos al migrar los electrones a la bc. El hueco electrónico, al ser la ausencia de un electrón se declara como portador de carga positiva (h^+), el cual lleva a que otro electrón de la bv ocupe su lugar generando una nueva vacancia de carga, induciendo sucesivamente el movimiento electrónico. La eficiencia de la formación del par h^+e^- depende de la brecha energética que tiene que rebasar el electrón de la bv a la bc (bandgap), requiriendo mayor energía en la generación del par conforme están mayormente espaciados los niveles de conducción y de valencia.

- Las reacciones de oxidación y reducción producidas por los electrones y los huecos fotogenerados dan lugar a los ciclos catalíticos de los sistemas a estudiar.
- El ciclo fotocatalítico conlleva a las reacciones de recombinación de cargas eléctricas tanto en la superficie como en el seno del semiconductor. La oxidación de la molécula adsorbida por el semiconductor aporta los electrones a la bv del semiconductor para ocupar los huecos electrónicos, mientras que la reducción de la molécula inicia al tomar los electrones fotoexcitados de la bc del semiconductor. Ilustración 5.

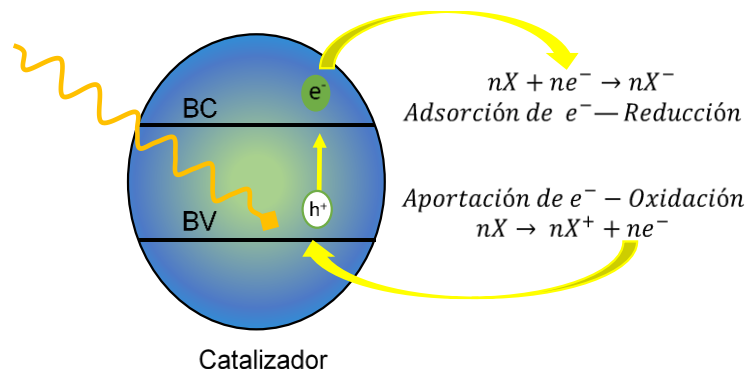


Ilustración 5. Mecanismo de la fotocatalisis

2.4 Los semiconductores en la fotocatalisis

2.4.1 Estructura de bandas

Los semiconductores de interés en fotocatalisis son sólidos, generalmente óxidos o calcogenuros, donde los átomos se considera que constituyen una “red tridimensional infinita”. Donde el traslape de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red. Resultando entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí que forman bandas de estados electrónicos permitidos. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la Ilustración 6.

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos” (denominado bandgap).

Para los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el bandgap de interés son la *bv*, de menor energía, y la *bc*, de mayor energía. Ambas bandas surgen del traslape de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contiene los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos, en inglés highest occupied molecular orbital, HOMO, y lowest unoccupied molecular orbital, LUMO.

Hay tantos niveles electrónicos como átomos en la red. Para una red infinita la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados de energía (DEE).

La función de DEE representa un conteo de los niveles electrónicos comprendidos en un intervalo infinitesimal de energía.¹⁰

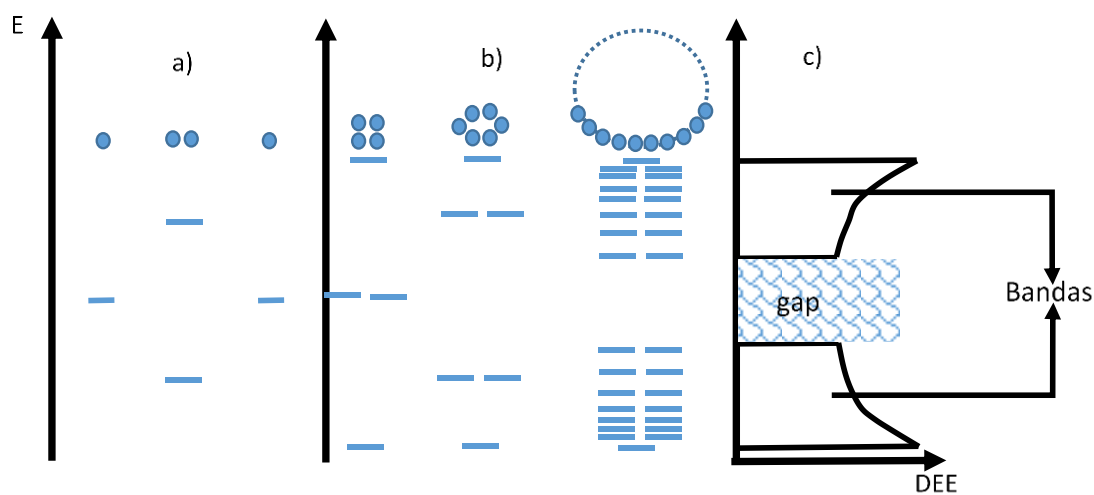


Ilustración 6. Niveles electrónicos resultante del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del traslape de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas hipotéticas de 4, 6 y n átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos.

2.4.2 Aislantes, conductores y semiconductores

El que un sólido sea aislante, conductor o semiconductor es determinado por la estructura electrónica que puede ser brevemente explicada mediante el modelo de bandas. En los metales, la banda de valencia (bv) y la banda de conducción (bc) se encuentran traslapadas y los electrones pueden migrar de una a otra sin necesidad de que medie energía alguna para esta transición. Si una banda llena de electrones se encuentra suficientemente separada en energía (energía prohibida, bandgap) de la bc, el sólido será un aislante, ya que es energéticamente difícil promover electrones a la bc. En un semiconductor, el bandgap es de poca energía, generalmente <4 eV, y algunos electrones mediante la adquisición de una energía (eléctrica o térmica) pueden saltar de la bv a la bc, debido a la existencia de estados libres en la bc.^{11,12}

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales.¹⁰ Se clasifican por su resistividad eléctrica a temperatura ambiente, con valores que están comprendidos entre 10^{-2} y $10^9 \Omega\text{cm}^{-1}$ dependiendo fuertemente de la temperatura. En el cero absoluto (0 K), los semiconductores serán aislantes, ya que se encuentran ocupados todos los estados de valencia y ninguno de los estados de conducción asumiendo una resistividad eléctrica mayor a $10^{14} \Omega\text{cm}^{-1}$.¹³

En el estado fundamental, los electrones ocupan los estados electrónicos energéticamente más bajos (dos electrones con espín opuesto por cada estado), hasta un determinado valor de energía, N_F , quedando los estados con mayor energía que N_F desocupados, como se esquematiza en la Ilustración 7. El nivel de Fermi (N_F), coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de N_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $N_F + K_B T$ (K_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura), por lo que consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $N_F - K_B T$.

La posición del nivel de Fermi con respecto a la bv y de la bc distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, el N_F cae dentro de la bc,

mientras que para semiconductores y aislantes, cae en el bandgap. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dado por el ancho de la banda de energía prohibida. Para los semiconductores, el bandgap es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar térmicamente electrones de la bv a la bc . Sin embargo, cuando se incide una radiación de alta energía (superior a la del bandgap) o mediante un campo eléctrico muy intenso, los electrones de un aislante pueden ser excitados a la bc , convirtiéndose el material en un conductor. A este fenómeno se le denomina como ruptura dieléctrica.

La conductividad eléctrica de un material está directamente relacionada con la excitación de los portadores de carga eléctrica. En los metales, los portadores de carga eléctrica son los electrones en la bc parcialmente llena, Ilustración 7; en los semiconductores, los portadores de carga eléctrica son los electrones en la bc y los huecos en la bv . Cuando la conducción sólo va en el transporte de carga, ya sea por electrones (conductividad tipo n) o por huecos electrónicos (conductividad tipo p), se le denomina conductividad electrónica. Si en el transporte de carga también existe transporte de masa a lo largo del material, se le define como conductividad iónica, debido a que los portadores de carga son iones; y puesto que

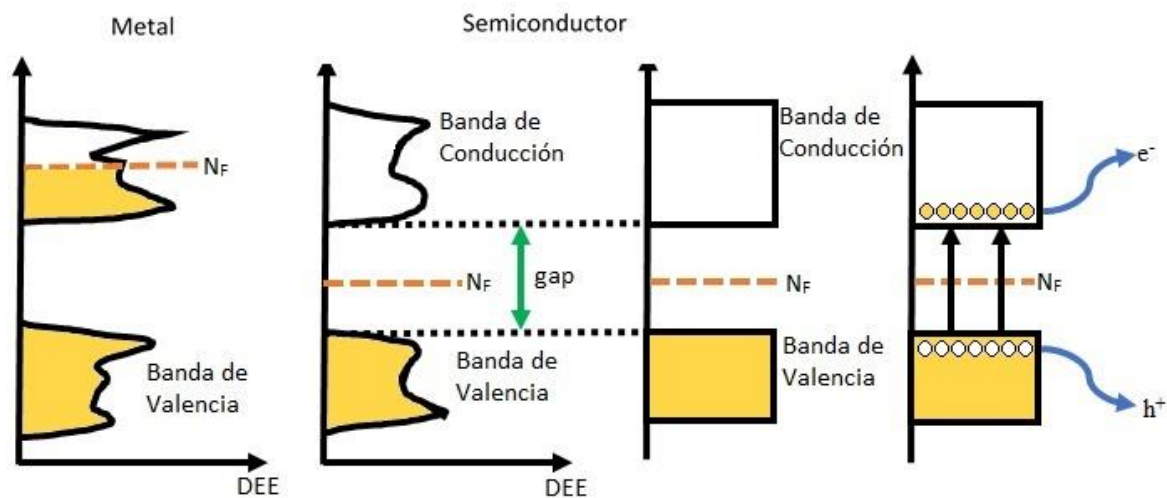


Ilustración 7. Estructura de bandas y distribución de electrones a $0K$ para un metal (a) y para un semiconductor intrínseco (b). Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a $0 K$ (c) y a $T \gg 0 K$. El color amarillo indica los estados ocupados por electrones. E_F es la energía de Fermi.

estos iones tienen su propio ambiente electrónico, tamaño y carga, su interacción en el medio es particular para cada tipo de ion.¹⁴

2.5 Absorción de luz

La absorción de fotones de energía mayor que el bandgap (fotoexcitación), promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia. Los pares e^-h^+ fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas, que en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan relativamente rápido, ya que la rapidez de recombinación depende de la eficiencia del semiconductor (alrededor de 30 ns). De este proceso se libera el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y, en algunas ocasiones, con emisión de fotones (recombinación radiativa).

La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa espacialmente los electrones y los huecos, o en presencia de trampas (aceptores de electrones, o de huecos) en la superficie de material. Los portadores de carga atrapados en estados superficiales, pueden sobrevivir tiempos suficientemente largos como para reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie de semiconductor. Sobre esta base se sustentan los procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogénea.

El espectro de absorción del semiconductor define sus posibles usos. La absorción de fotones de energía menor que el bandgap es prácticamente nula, y la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda del orden de $\lambda = hc/E_{bandgap}$, donde λ es la longitud de onda, h es la constante de Planck, $h=4.135 \times 10^{-15}$ eVs y c es la velocidad de la luz $c=2.9979 \times 10^8$ ms⁻¹. En el entorno del bandgap, la variación de coeficiente de absorción molar α , con la energía del fotón depende del material.¹⁵ En los materiales más eficientes para fotocatalisis, α varía abruptamente cuando cambia la longitud de onda, y por ende su energía. Si la energía del fotón es sólo 0.01 eV mayor que la del gap, α aumenta mucho, ya que es inversamente proporcional a $(h\nu - E_{bandgap})^{1/2}$ para transiciones directas. Otros

materiales presentan una absorbancia menor en torno de la energía del bandgap y una dependencia más suave con la longitud de onda, donde α es inversamente proporcional a $(h\nu - E_{\text{bandgap}})^2$. Para estos casos, la transición de la banda de valencia a la banda de conducción es asistida por un fonón (momento vibracional de la red).

La Ilustración 8 muestra algunos espectros de absorción de semiconductores.¹⁶ Los semiconductores útiles para el rompimiento fotocatalizado de agua serían aquellos que tienen la energía del bandgap comparable a la de los fotones de luz visible, o en su defecto, de luz ultravioleta donde la bandgap es menor 3.1 eV. Si se busca excitar al semiconductor con luz solar, la cola de la banda de absorción deberá empatarse con el espectro de la radiación solar en la superficie terrestre.

El contacto entre un semiconductor y un electrolito induce un reordenamiento de cargas electricas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. Generándose un gradiente de potencial eléctrico en la solución como en el sólido. Sobre el semiconductor se forma una capa, conocida como capa de Helmholtz, ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución. Las cargas electricas opuestas en el semiconductor (electrones, huecos, donadores ionizados o estados aceptores) no están localizados solamente en el plano de la interfaz, sino que se

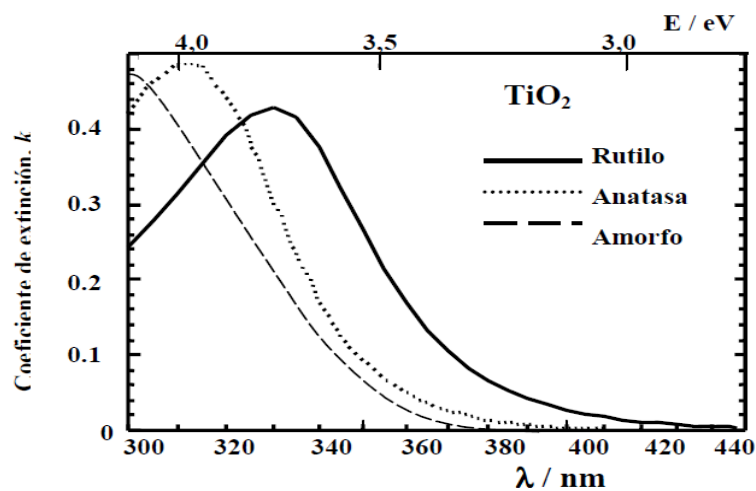


Ilustración 8. Espectros de absorción de algunos semiconductores empleados en fotocatalisis: capas finas de TiO_2 con distinta estructura cristalina.

distribuyen a lo largo de una distancia finita hacia adentro del semiconductor. Estos comportamientos de cargas eléctricas se deben a las concentraciones de portadores existentes en los semiconductores en comparación con los metales (10^{15} – 10^{19} , frente a 10^{23} por cm^3). En el semiconductor la carga se distribuye en la denominada región de carga espacial.

Cuando se conecta un semiconductor con una solución acuosa o con un metal, los niveles de Fermi de ambas fases deben igualarse para conseguir una situación de equilibrio, esto ocurre por transferencia de carga.

Cuando el semiconductor se pone en contacto con una solución acuosa, la transferencia de carga eléctrica a través de la interfaz, igualando el nivel de Fermi del semiconductor con el nivel de Fermi de la solución (potencial redox), genera cargas netas en el semiconductor y en la solución, considerando que las cargas libres en el sólido, son electrones o huecos, y en la solución son iones. Si la transferencia de carga hacia la solución produce un déficit de electrones en las cercanías de la superficie, el nivel de Fermi del sólido baja hasta igualarse con el de la solución.¹⁷ En cambio, el nivel de Fermi de la solución permanece prácticamente constante, porque la densidad de estados ocupados es suficientemente grande. El potencial en la superficie del sólido permanece constante, ya que depende sólo del efecto sobre la superficie. En consecuencia, al bajar el nivel de Fermi del sólido, las bandas de valencia y de conducción se curvan.

2.6 Diseño de sistemas fotocatalíticos

Existen diversas alternativas para el desarrollo de un sistema fotocatalítico buscando un mejor desempeño y adaptando a las condiciones de producción que se tienen para éste. A continuación, se mencionan algunas de las estrategias para lograr obtener un sistema fotocatalítico óptimo.⁸

2.6.1 Dopaje aniónico o catiónico

El reemplazo de cationes o de aniones en la estructura cristalina de un semiconductor modifica los niveles de energía y puede crear otros estados dentro de su bandgap, esto facilitaría la absorción de la luz en la región visible del espectro electromagnético. Usualmente el reemplazo de aniones genera menos centros de recombinación (cancelación de pares e^-h^+) por lo cual es más efectivo para mejorar la actividad catalítica que el dopaje catiónico.

2.6.2 Quimisorción o fisisorción de pigmentos

Este proceso corresponde a una fotorreacción catalizada en la que se produce la fotosensibilización del semiconductor por una molécula absorbida. El pigmento adsorbe un fotón de radiación menos energética que la requerida para excitar al semiconductor, por lo que genera la transición de un electrón que pasa del pigmento hacia la banda de conducción del semiconductor, la cual lo cede posteriormente a la especie oxidante del electrolito. La adecuada elección del pigmento para cada semiconductor requiere de un conocimiento detallado del comportamiento de las bandas del electrolito, esto es, de la forma en la que éstas se curvan como función del potencial eléctrico que establece el electrolito.

2.6.3 Sistema de semiconductores acoplados

Estos sistemas se basan en el acoplamiento de un semiconductor de amplio de bandgap (absorción luz UV) con uno de estrecho bandgap (absorbe luz visible), el cual debe tener un nivel de banda de conducción más negativo que el del primero. De esta manera, los electrones del semiconductor de menor bandgap pasan al otro semiconductor e incrementan la capacidad de absorción del sistema. Estos sistemas también se usan para mitigar las reacciones de recombinación.¹⁸. El sistema básico consiste de un par de semiconductores, pero frecuentemente se hacen diseños que implican a varios semiconductores, buscando conseguir un proceso electrónico en cascada en el que la eficiencia en la transferencia de carga

se ve fuertemente afectada. Este mecanismo frecuentemente disminuye la eficiencia.

2.6.4 Nanodiseño

El tamaño de partícula es un parámetro que debe tenerse en cuenta para mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores. Los defectos en la estructura cristalina del fotocatalizador actúan como centros de recombinación entre los electrones y los huecos fotogenerados, lo que resulta en una disminución de la actividad fotocatalítica. Por otra parte, si las partículas son más pequeñas, la recombinación disminuye entre las mismas partículas debido a que la distancia que deben migrar los electrones y los huecos fotogenerados es más corta. Si consideramos un mismo cúmulo de partículas del material, pero más pequeñas, el área superficial total aumenta, lo que significa mayor cantidad de sitios activos para las reacciones, pero también significa menor cristalinidad en el material. Por lo que se busca un ajuste óptimo entre área superficial y cristalinidad.⁸

2.6.5 Cocatalizadores en la superficie del semiconductor

La adsorción en la superficie del fotocatalizador puede mejorarse por la presencia de otros semiconductores, metales nobles (Pt, Rh) u óxidos de NiO, RuO₂, SnO₂, ZrO₂, debido a que capturan electrones de la bc o huecos de la bv del semiconductor soporte y, si las posiciones relativas de las bandas de ambos son adecuadas y el contacto es suficientemente efectivo, se disminuyen las reacciones de recombinación del par e⁻ - h⁺ por transferencia de carga entre los semiconductores. Este proceso permite la implementación de semiconductores como el óxido de tungsteno(III), activo en el espectro visible.¹⁹

2.6.6 Soluciones sólidas

Se forman a partir de fotocatalizadores con estrecho y amplio ancho de banda que tengan similar estructura cristalina. El resultado es un fotocatalizador cuya banda de valencia y de conducción se encuentran entre las respectivas bandas de los fotocatalizadores que lo componen. De esta forma, el ancho de las soluciones sólidas se modifica al cambiar su composición.⁹

2.7 Óxido de tántalo

El óxido de tántalo, con fórmula Ta_2O_5 , es un sólido blanco que se utilizó por primera vez como un material antirreflejante en dispositivos ópticos y fotovoltaicos. Posteriormente, en la industria electrónica pasó a ser un material dieléctrico debido a su alta constante dieléctrica, que es por encima de 20.²⁰

Se han reportado diversos polimorfos de Ta_2O_5 , presentándose comúnmente β - Ta_2O_5 y el α - Ta_2O_5 . La fase β se presenta a bajas temperaturas mientras que la fase α se presenta a temperaturas superiores a $1360^\circ C$.²¹

La fase de interés para este trabajo es la β , la cual se presenta en una fase ortorrómbica de dimensiones $a=6.198 \text{ \AA}$, $b=40.290001 \text{ \AA}$ y $c=3.888 \text{ \AA}$, cuya celda unitaria contiene 22 átomos de Ta y 55 de O.²² Ilustración 9

El óxido de tántalo es un semiconductor con una brecha energética sensible a la radiación UV (3.9 eV.) que presenta un máximo de absorción alrededor de 300 nm. Con su b_c por encima del potencial H^+/H_2 y la b_v muy por debajo del potencial O_2/H_2O ,²¹ brinda una gran oportunidad para el aprovechamiento de las longitudes de onda para la fotogeneración de excitones y promover así la ruptura fotocatalítica del agua.²⁰

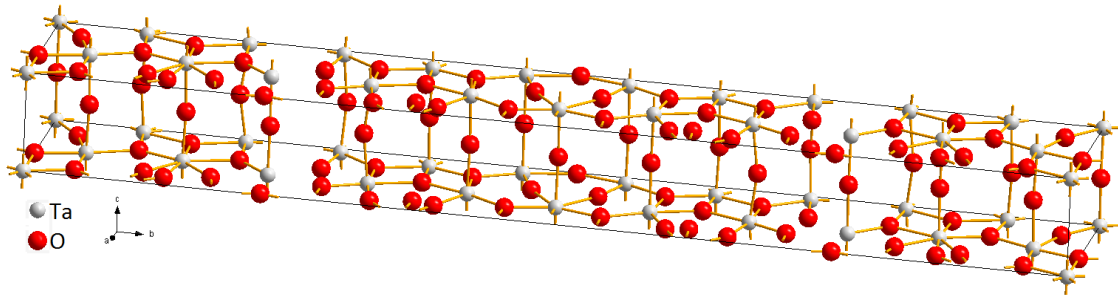


Ilustración 9. Celda unitaria para β -Ta₂O₅.

Los métodos de síntesis de este sistema han sido ampliamente investigados con el fin de obtener sistemas con grandes áreas superficiales y en pequeñas dimensiones, integrarlo a otros semiconductores para elevar la eficiencia del 4% en la fotoconversión así como acoplarlo a otros sistemas de alta movilidad eléctrica que permitan mayor intercambio hueco-electrón.

Un compuesto de óxido de tántalo que presente alta porosidad, nos ofrecería la ventaja de un importante aumento en los valores del área superficial, aumentando así el número de sitios activos pero al mismo tiempo implicaría una pérdida de cristalinidad, con la que está asociada la recombinación del par hueco- electrón.

2.8 Grafeno y óxido de grafeno

El carbono es uno de los principales elementos que conforman la vida. En la naturaleza se puede encontrar en varias formas alotrópicas, las más importantes son diamante y grafito. Estas formas tienen propiedades muy diferentes a pesar de estar formadas exclusivamente por carbono. Lo que constituye la diferencia es la forma en la que están ordenados los átomos en cada representación. En 1985 se encontró otra forma alotrópica del carbono, los fullerenos, moléculas esféricas formadas por pentágonos y hexágonos de átomos de carbono. En 1991, S.Iijima descubrió otro alotropo del carbono, los nanotubos, que son monocapas o multicapas enrolladas, de tal manera que forman un tubo. Otra nueva forma es el grafeno, que es un arreglo hexagonal bidimensional o red plana de átomos de carbono, es decir, una sola capa de grafito con 0.34 nm de grosor. Ilustración 10.

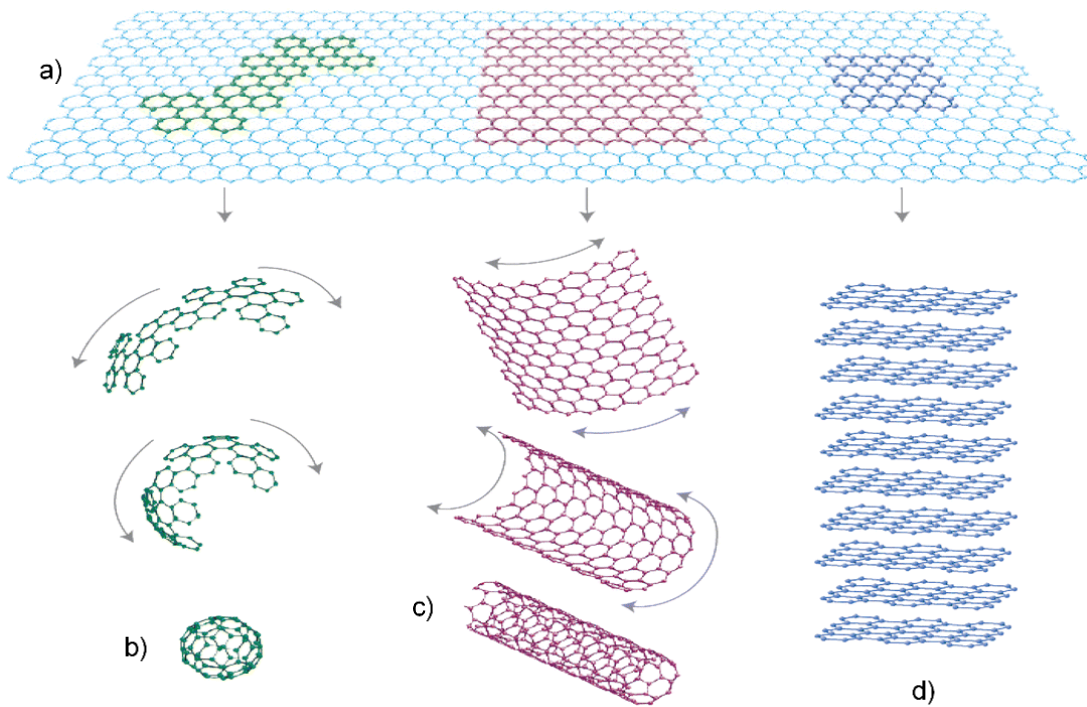


Ilustración 10. Formas alotrópicas de carbono. a) Grafeno laminar. b) Fullerenos. c) Nanotubos de carbono. d) Grafito.

Se creía que el grafeno, por ser un material bidimensional, no podría existir aislado del grafito en bulto, pero el interés por este material es muy grande por parte la comunidad de investigación siendo uno de los más estudiados en la actualidad. En

1947, P.R. Wallace realizaba un estudio teórico sobre la estructura laminar del grafeno. Para sintetizarlo intentó la exfoliación química, que consistía en la inserción de moléculas sirviendo como cuñas entre los planos de grafito para tratar de separarlo en capas muy delgadas (intercalación), logrando películas de hasta cien planos atómicos. Fue hasta que Konstantin Sergeevich Novoselov y Andre Konstantin Geim en 2004²³, usando cinta adhesiva para exfoliar pequeñas hojuelas de grafito, separaron “fácilmente” las delgadas capas de grafeno para posteriormente colocarlas en el sustrato adecuado, en su caso una capa de SiO₂ sobre silicio. Con este procedimiento era posible observar tanto monocapas como multicapas de grafeno en un microscopio óptico.²⁴ Hoy en día, esta técnica es conocida como exfoliación mecánica de grafito. Por este hallazgo y por la investigación posterior, ambos fueron ganadores del premio Nobel de Física en 2010.

Este material, hasta el momento es el más delgado conocido en la naturaleza, y, a decir de los investigadores, tiene propiedades asombrosas. El grafeno es un semiconductor, pues la bc y bv se tocan en un solo punto y el nivel de Fermi, pasa por este punto, es decir, el grafeno no tiene banda prohibida, esto permite que los electrones en el material puedan pasar sin ningún problema de la bv a la bc . Posee una conductividad mínima de $4eh^{-1} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ Sm}^{-1}$.²⁵ La movilidad de los portadores de carga es de $15,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 300 K y $60,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 4 K para muestras soportadas en sustratos y de $200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para muestras suspendidas a temperatura ambiente. La movilidad es menor para muestras soportadas en sustratos debido a la interacción entre ambos. En comparación, el silicio y arsenuro de galio tienen movilidades de $1,500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $8,500 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

La conductividad térmica del grafeno es muy alta, de aproximadamente $5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a temperatura ambiente. Puede soportar densidades de corrientes de seis órdenes de magnitud más que el cobre. La alta conductividad eléctrica se debe a los grandes valores de movilidad eléctrica y a su excelente conductividad térmica, ya que los enlaces entre los átomos de carbono son de tipo covalente, dando altas velocidades de transferencia de fonones, por lo que los electrones viajan distancias

submicrométricas sin dispersarse en la red de grafeno; además en las muestras obtenidas por exfoliación de grafito se tiene la ventaja de que no se encuentran defectos cristalinos.

El grafeno es el único material en el que se ha observado tunelaje de Klein, esto es, los electrones en el grafeno se comportan como partículas relativistas, por lo que podrían atravesar barreras de potencial muy anchas y con una probabilidad cercana a uno.²⁶

El grafeno absorbe 2.3% de la luz incidente, mientras que el restante 97.7% se transmite.²⁵ Este comportamiento es aceptable para longitudes de onda desde 550 nm aproximadamente, hasta el infrarrojo en incidencia normal. Esta es una característica útil cuando se requiere alta transparencia en la región visible y baja resistividad eléctrica.

El grafeno, como tal, es un compuesto insoluble en agua, lo que dificulta la interacción con una amplia gama de compuestos. Por lo anterior, se recurre a funcionalizarlo, agregando grupos funcionales orgánicos con base en oxígeno, (ácidos carboxílicos, epóxidos, aldehídos, etc), por una oxidación fuerte, permitiendo un acoplamiento óxido de grafeno-metal (GO-M) para su posterior reducción, ya sea por la vía electroquímica, fotorreducción o métodos térmicos.²⁷ .
Ilustración 11.

Durante la síntesis de grafeno, se puede obtener el óxido de grafeno (GO) con un paso intermedio, mediante la exfoliación oxidativa de grafito, siguiendo el método de Hummers²⁸, que consiste en una oxidación violenta con solución ácida de H_2SO_4 - HNO_3 - KMnO_4 , por lo que se requiere de condiciones térmicas controladas.

La incorporación de oxígeno como puente entre el metal y el grafeno, elimina parte de las subredes de carbono, creando enlaces covalentes C-O, y cambiando carbonos sp^2 a carbonos sp^3 , perturbando gradualmente las transiciones electrónicas del grafeno.

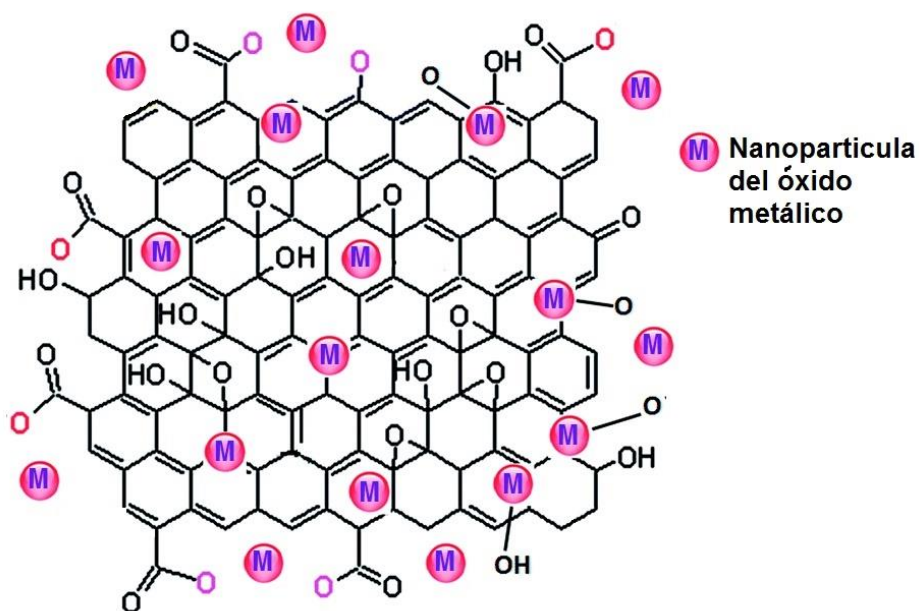


Ilustración 11. Interacción del óxido de grafeno con nanopartículas de óxidos metálicos.

2.9 Sistemas acoplados para sensibilización.

La sensibilización de semiconductores ha sido conseguida mediante el empleo de pigmentos adheridos a semiconductores; en este proceso la molécula del pigmento absorbe luz visible, excitándose y permitiendo la posibilidad de transferir carga eléctrica hacia el semiconductor.

Los pigmentos son sustancias químicas, generalmente compuestos orgánicos, en los que intervienen metales que aportan los centros de color a una molécula compleja; en otros casos, la absorción de luz se debe a los compuestos orgánicos llamados cromóforos. Los cromóforos son secuencias de átomos unidos por dobles enlaces, ya sean en cadenas o anillos, que absorben radiación en ciertos intervalos de longitud de onda y reflejan o permiten la transmisión del resto. Es así como, alterando el orden de los enlaces, se puede manipular la actividad de los cromóforos.

En la sensibilización, el pigmento absorbe la radiación electromagnética que genera excitación en su nivel HOMO, promoviendo un electrón fotoexcitado a su nivel LUMO y dejando un hueco electrónico en su nivel HOMO. En función de la posición relativa del nivel LUMO y del borde inferior de la bc del semiconductor, el electrón fotoexcitado será inyectado a ésta. Ilustración 12.²⁹

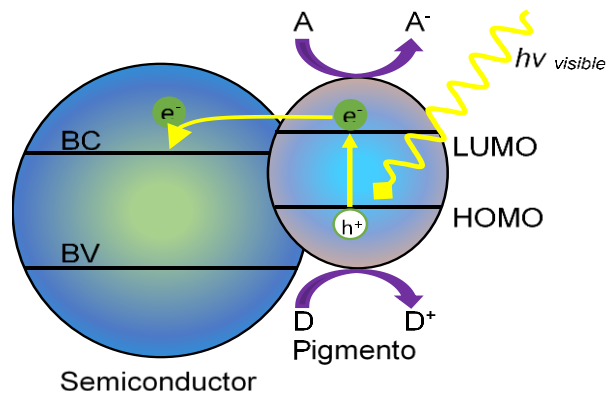


Ilustración 12. Esquema del proceso de transferencia de carga desde el estado excitado (nivel LUMO) de un pigmento adsorbido superficialmente. Los estados de la bc del semiconductor, D/D⁺ representa un par redox dador de electrones y A/A⁻ representa un par aceptor de electrones.²⁹

Existen tres requisitos necesarios para considerar que una molécula es eficaz como sensibilizadora ante el espectro visible.³⁰

- 1) La molécula debe de poseer grupos de anclaje adecuados para fijar el pigmento a la superficie del semiconductor y asegurar un acoplamiento electrónico íntimo entre el estado excitado del pigmento y los estados de la bc del semiconductor.
- 2) La absorción del pigmento debe coincidir con el espectro de emisión solar (o de una fuente de radiación de acuerdo al sistema), para permitir un máximo poder de conversión.
- 3) El estado excitado debe poseer suficiente energía como para que la inyección electrónica hacia la banda de conducción sea termodinámicamente favorable.

La sensibilización al visible se consigue normalmente empleando complejos con metales con estados excitados de baja energía, tales como complejos con polipiridina, ftalocianinas y metaloporfirinas. Los centros metálicos suelen ser de Ru(II), Zn(II), Mg(II) Fe(II) y Al(III), mientras que los ligandos suelen incluir heterociclos aromáticos (electrones π deslocalizados) con nitrógeno.

Los pigmentos orgánicos normalmente se asocian al semiconductor mediante grupos funcionales (ácidos carboxílicos, alcoholes, epóxidos) que interaccionan con la superficie del semiconductor.

Desde el punto de vista de la conversión de energía solar en eléctrica, los sensibilizadores más estables y estudiados son los complejos de polipiridilo con Ru(II).^{31,32}

Recientemente, se ha logrado sensibilizar el TiO₂ en el intervalo del espectro IR cercano (800 – 2500 nm) mediante el empleo de ftalocianinas modificadas.³³ Uno de los primeros trabajos fue el de Ross, que demostró la degradación de un herbicida con TiO₂ sensibilizado con *rose bengal sodium* (ilustración 13), aunque el proceso está limitado por la propia degradación del colorante, una vez que ocurre la del herbicida (degradación no regenerativa). A partir de este trabajo y los subsiguientes que aparecieron, se determinó que los requisitos para una reacción de oxidación sensibilizada regenerativa (*SPCO, Sensitized PhotoCatalytic Oxidation*) se llevara a cabo con éxito son:³⁴

- 1) Las propiedades superficiales del semiconductor (carga eléctrica, capacidad de adsorción), las concentraciones del sensibilizador y del sustrato a degradar deben ser tales que garanticen la presencia simultánea de ambos en las proximidades de la superficie (no necesariamente se exige la adsorción del sustrato).
- 2) Las formas reducida u oxidada del sensibilizador deben ser bastante estables, es decir, su oxidación y/o reducción deben ser suficientemente reversibles.

3) La eficiencia de la transferencia electrónica del semiconductor hacia las bandas del sensibilizador una vez ya.

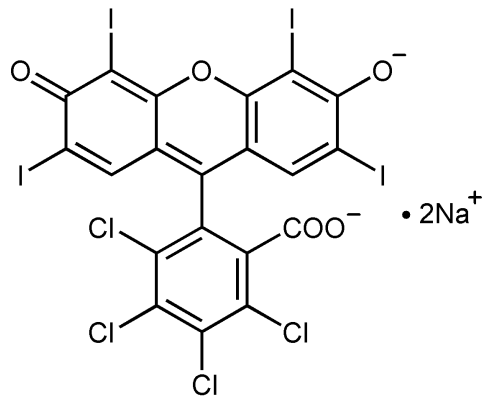


Ilustración 13. Rose bengal sodium, 2,3,4,5-tetracloro-6-(2,4,5,7-tetraiodo-3-óxi-6-oxoxanthen-9-yl)benzoato de sodio.

3 Caracterización de los compuestos de este trabajo

3.1 Caracterización estructural por difracción de rayos X

Esta técnica está relacionada con el concepto de simetría, siendo el rasgo característico de las formas geométricas. El concepto de simetría en la microestructura de los materiales se relaciona con la celda unitaria.

La celda unitaria debe cumplir la propiedad de apilamiento infinito a través de tres vectores unitarios no necesariamente ortogonales \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} y ángulos entre los bordes α , β y γ , propiedades que describen matemáticamente la celda. Ilustración 14.

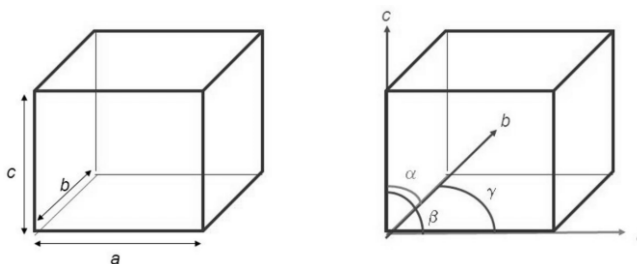


Ilustración 14. Parámetros de la celda unitaria.

Tabla 1. Celdas unitarias de alta simetría.

Sistema	Parámetros	Ángulos	Distancia (hkl), índices de Miller
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\frac{1}{a^2} [h^2 + k^2 + l^2]^{\frac{1}{2}}$
Tetraédrico	$a=b, c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{\frac{1}{2}}$
Ortorrómbico	a, b, c	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{\frac{1}{2}}$
Hexagonal	$a=b, c$	$\alpha=\beta=90^\circ,$ $\gamma=120^\circ$	$\left[\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{\frac{1}{2}}$

La forma directa de asignar las celdas a un grupo de simetría consiste en asignarlas primero a un grupo de rotación. Por lo tanto, debe de cumplir un apilamiento infinito de celdas, donde sólo algunas operaciones de rotación son permitidas en la red cristalina, donde se pueden enlistar 4 tipos de celdas unitarias. **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**³⁵

Las distancias entre los planos atómicos de una red cristalina pueden ser descritas mediante los índices de Miller (hkl), los cuales son utilizados para estudiar la simetría y cada plano de la red. La separación entre cada plano es llamado distancia interplanar d , descrito por los índices hkl . Ilustración 15.

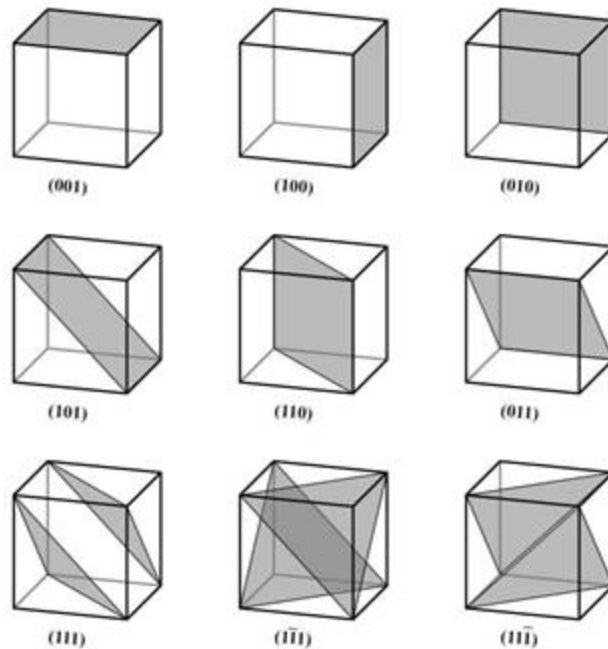


Ilustración 15. Planos reticulares (hkl).

Cuando se hace incidir un haz de rayos X monocromático sobre un cristal, se produce una dispersión de la radiación que distribuye la intensidad de los rayos difractados. La ubicación de los máximos de intensidad es descrita por la ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

El coeficiente n es conocido como el orden de reflexión, que es regularmente tomado como 1 en todos los cálculos, considerando que entre los planos reticulares

del cristal se han intercalado planos de índice h, k, l. Siendo la trayectoria de las ondas electromagnéticas reflejadas por cada plano adyacente de la serie de planos es siempre uno. La ecuación se describe ahora en tomando un conjunto de planos

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \Rightarrow 2d_{nknknl} \sin_{nknknl}\theta = \lambda$$

cristalográficos con índices múltiplos de n:

El análisis de difracción de rayos X se estudia comúnmente con un arreglo geométrico simple, esbozando la ley de Bragg. Ilustración 16.

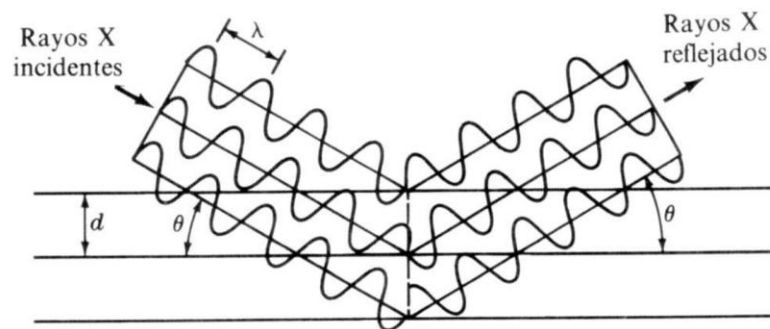


Ilustración 16. Ilustración geométrica de la ley de Bragg.

Se deben considerar algunos detalles importantes de la ley de Bragg para entender con precisión bajo qué condiciones es estrictamente válida. Se asume un cristal perfecto y un rayo incidente compuesto de radiación monocromática perfectamente alineada a este. Dado que estas condiciones ideales no existen, deben tomarse en cuenta condiciones reales, como la manera en que la interferencia constructiva se produce en todas direcciones, excepto en la dirección del rayo difractado. Esto es importante porque con esta propiedad se estima el tamaño de los cristales pequeños que conforman el grano policristalino. Solo los cristales infinitos son realmente perfectos y aquellos de tamaño pequeño deben ser considerados como imperfecciones o desviaciones de tal descripción.³⁵

El ancho de la curva de difracción (señal en el difractograma) o reflexión, aumenta a medida que el espesor del cristal disminuye. El ancho B es usualmente medido en radianes y a partir de éste, medido en la mitad de la intensidad máxima de difracción (FWHM), se puede estimar el tamaño de cristalita.

La ecuación de Scherrer se utiliza para estimar el tamaño de cristalita a través del ancho medido de las reflexiones. El ancho B se asocia con las características del material; para sólidos cristalinos cuyo tamaño de cristalita no permite una marcada coherencia de la radiación de difracción, el ancho de la difracción aumenta, y por tanto el tamaño de partícula τ puede ser asociado con sistemas nanométricos o micrométricos. En la ecuación de Scherrer k es el factor de forma del cristal adimensional con un valor de 0.9 para cristales con simetría cúbica y θ_B es el ángulo de Bragg de la reflexión en cuestión.³⁶ Ilustración 17

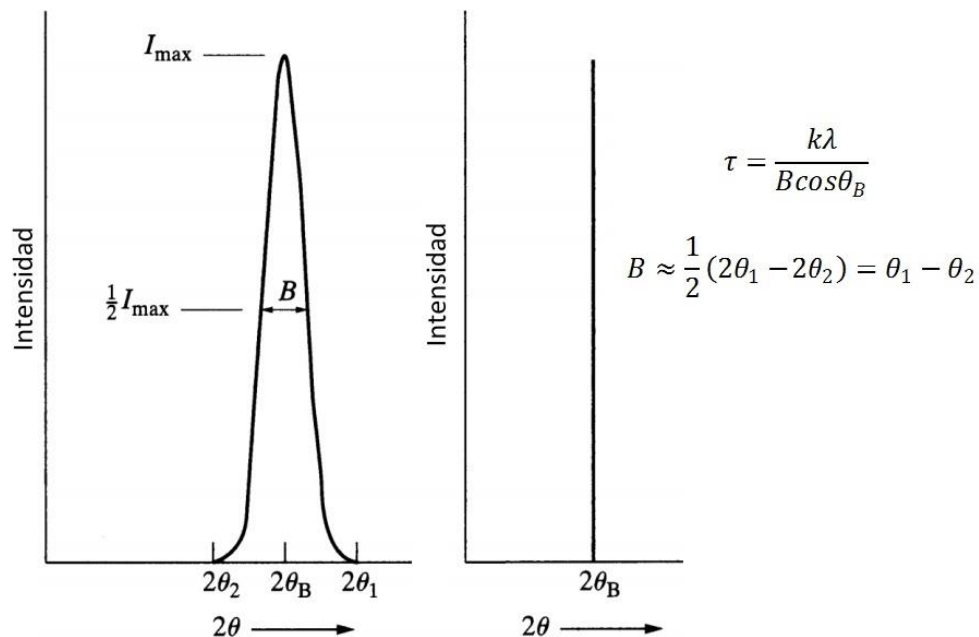


Ilustración 17. Ilustración geométrica de la ecuación de Scherrer.

3.2 Espectroscopía de reflectancia difusa

Mediante la espectroscopia de reflectancia se estudia la luz reflejada por la superficie de un material. Esta técnica puede ser especular o difusa, donde las medidas de reflectancia en condiciones normales contienen ambas componentes. La componente especular posee una escasa información sobre la composición, por lo que el estudio se realiza tratando de minimizar el efecto de ésta sobre la medición pero a partir de la componente difusa de la reflectancia se pueden establecer relaciones cuantitativas en los intervalos de radiación.

En términos generales, la energía total reflejada por un material es la suma de la reflexión especular (superficial) más la reflexión difusa, que es la energía temporalmente absorbida y luego reemitida por la muestra.

La técnica es de gran interés en el estudio de semiconductores con actividad fotocatalítica ya que, en su gran mayoría, los análisis de sólidos y polvos finos pueden realizarse sin ningún tipo especial de preparación de las muestras (excluyendo de esto a la parte que tiene que ver con las muestras de referencias y los análisis cuantitativos).

Los fenómenos de reflexión de la radiación sobre un material pueden ser especulares, donde la intensidad reflejada en relación con la intensidad total incidente depende de los índices de refracción del aire y la muestras. Otro, de reflexión irregular, donde se considera una interfase formada por una pequeña superficie orientadas en todos los ángulos posibles. Finalmente, el caso de reflexión particulada, es la más importante en el estudio de los materiales ya que se asocia al fenómeno de reflectancia difusa, porque la interfase está formada por varias capas de partículas y la radiación incidente puede atravesar la primera capa y difundir hacia las capas más profundas por medio de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersiones. Ilustración 18.

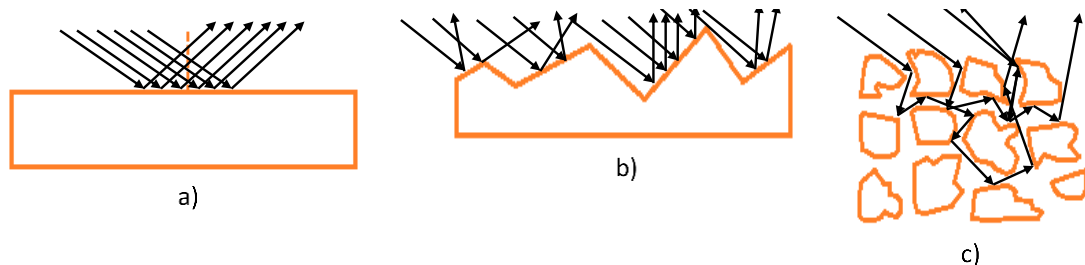


Ilustración 18. Fenómenos de reflexión. a) Reflexión especular en una muestra. B) Reflexión en una muestra irregular. c) Reflexión en una muestra conformada por muchas partículas dispersas.

Como se puede ver en la Ilustración 19, algunos rayos llegarán a las caras de los cristales con un ángulo tal que se produzca la reflexión especular en la superficie (rayo 1), pero este rayo no tiene interacción con la muestra. Otro rayo (rayo 2) llegará con un ángulo tal que se producirá la absorción por parte del material y por tanto este interactúa con los cristales o granos. Este rayo puede pasar a través de

la muestra y se producirán refracciones sucesivas o dispersiones en el interior del material, transmitancia difusa.

La reflectancia difusa difiere de la transmisión difusa en que la luz reflejada en la superficie no vuelve a incidir de nuevo en el material y la información espectral depende de la dispersión de la luz, por lo que va a depender del tamaño de partícula de la muestra.

Si las partículas del material son capaces de absorber la radiación, la intensidad de la luz se verá atenuada según la ley de Lambert-Beer, haciendo que la radiación que penetre en este tipo de materiales se atenue.

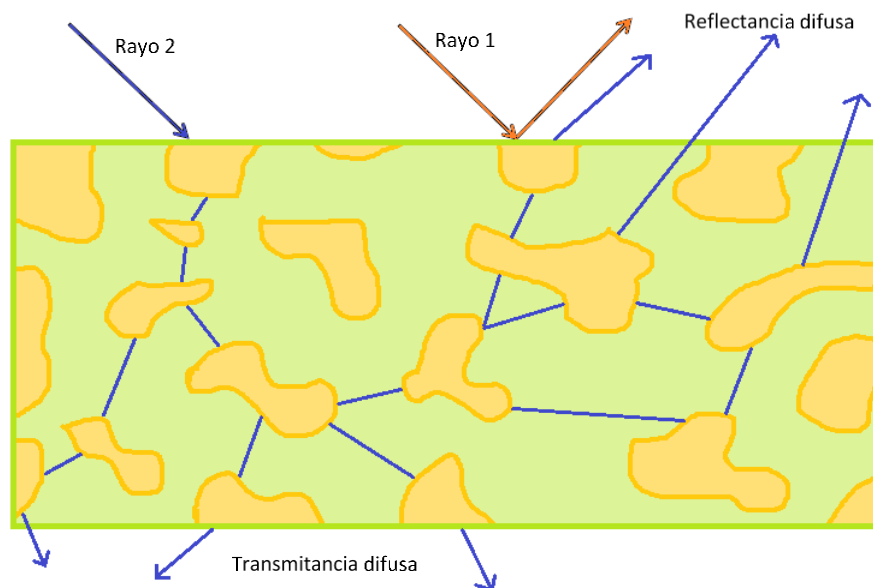


Ilustración 19. Esquema de reflectancia y transmitancia difusa en un material particulado.

3.2.1 Teoría de Kubelka-Munk

La determinación de la longitud del camino óptico recorrido por la luz en los semiconductores es difícil de establecer, sobre todo si los tamaños de las partículas que constituyen la muestra son heterogéneos. La aproximación más ampliamente adoptada, consiste en la resolución simultánea de ecuaciones diferenciales de primer orden que describen la disminución de la intensidad de la luz dentro de la muestra debido a la dispersión y absorción. Una de las teorías que ha tenido mayor aceptación y difusión se conoce como teoría de Kubelka-Munk (KM).³⁷

La teoría de KM considera la superficie una muestra de grosor lo suficientemente grande para minimizar la transmitancia difusa, donde las partículas se encuentran aleatoriamente distribuidas y, absorben y dispersan la luz uniformemente. Se supone que esta capa tiene dimensiones laterales infinitas (eliminar efectos producidos por el borde de la muestra) y es iluminada por una fuente de luz monocromática a una longitud de onda λ . La teoría es óptima para materiales ópticamente gruesos donde más del 50% de la luz se refleja y menos del 20% se transmite.

Si se considera que el espesor o grosor de la capa es infinito (el sólido es ópticamente grueso) y una capa en la interfase completamente opaca, se cumple la siguiente ecuación:

$$F_{KM} = F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{s}$$

Donde $F(R_{\infty})$ es una función de reemisión por lo que F_{KM} es conocida como la función de reemisión de Kubelka-Munk. R_{∞} es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa, α y s son las constantes de absorción y dispersión respectivamente. Esta función guarda una dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. La F_{KM} es calculada a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa y nos permite estimar el valor de la banda prohibida (bandgap) del material.

Por otra parte, el método de Tauc³⁸ estudia el incremento de la absorción de cierta longitud onda ocasionado por la excitación óptica de los electrones que se encuentran en la bv y saltan a la bc , esto es apreciable mediante un espectro directo de absorbancia.

Para determinar el bandgap es necesario determinar el límite de absorción energética, definida como la energía radiante mínima necesaria que debe tener un fotón para excitar un electrón de la bv a la bc .³⁹

Existen dos tipos de transiciones de electrones de la bv a la bc , estas transiciones dependes de la estructura electrónica del material. La primera es la transición

directa, en la que se asume que el mínimo de la bc coincide directamente con el máximo de la bv, mientras que las segundas, transiciones indirectas, la no coincidencia de las bandas necesita de la energía un fotón extra para que la transición se lleve a cabo. En los semiconductores pueden ocurrir ambas transiciones, más aún, la presencia de una no es excluyente de la otra.^{39,40}

Para los semiconductores, la dependencia energética del coeficiente de absorción en una región cercana al límite de absorción energético está dada por:⁴¹

$$\alpha(\nu) \propto \frac{(h\nu - E_{gap})^n}{h\nu}$$

Donde ν es la frecuencia de la radiación, h es la constante de Planck y E_{gap} es la energía del bandgap. El tipo de transición se representa con n y se pueden tener diferentes valores, $3/2$ para transiciones directas prohibidas, $1/2$ para transiciones directas permitidas, 2 indirectas permitidas y 3 para indirectas prohibidas. El coeficiente de absorción α , se obtiene de la ecuación de Kubelka-Munk.

$$\frac{\alpha}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Ya que el coeficiente de dispersión s , es prácticamente independiente de la longitud de onda y el intervalo donde se ajusta el método de Tauc es pequeño, se desprecia.

Por lo tanto, la ecuación final para determinar el tipo de transición con el tratamiento de Tauc es la siguiente:

$$\alpha(\nu)h\nu = (h\nu - E_{gap})^n$$

3.3 Área superficial y porosidad

El estudio del área superficial de un material es determinante, ya que influye en el grado de interacción que tienen los componentes del sistema con los materiales de estudio. A medida que el tamaño de las partículas disminuye, el área superficial por unidad de masa aumenta. La adición de porosidad, especialmente si se trata de poros muy pequeños, hace que la superficie incremente en gran medida. Polvos

muy gruesos pueden tener áreas superficiales de unos pocos centímetros cuadrados por cada gramo mientras que materiales porosos pueden tener áreas mayores, de miles de metros cuadrados por cada gramo (casos extremos).

El área superficial es una medida indirecta de la capacidad de adsorción de un fluido por un sólido y está relacionada con otros fenómenos como las propiedades electrostáticas de los materiales en polvo, la dispersión de la luz, la opacidad, las propiedades de sinterización, la cristalización, la retención de la humedad o la actividad de un catalizador. Por tanto, la medida del área superficial es una de las más utilizadas para la caracterización de materiales porosos, dado que el área superficial corresponde con la rugosidad del exterior de la partícula y con su interior. La técnica más usada para la medición del área superficial es la adsorción de gases, proceso en el que se asume la tendencia de todas las superficies sólidas para atraer moléculas de gas circundantes. La monitorización de este proceso da lugar a información muy útil sobre las características texturales de materiales sólidos.

El área superficial específica de un sólido es definida como el área intersticial de la superficie de los poros por unidad de masa, siendo de los primeros parámetros para evaluar la capacidad adsorptiva de los sólidos. Los valores del área superficial específica varían desde unos pocos cm^2g^{-1} para algunas rocas sólidas, sin porosidad, y puede llegar a valores de entre 600-1000 cm^2g^{-1} para aerogeles; alcanzando valores de hasta 2000-3000 cm^2g^{-1} para carbón activado.⁴²

Los sistemas porosos son aquellos materiales que están compuestos por dos fases: una matriz sólida y; en su interior, un sistema de huecos que pueden o no ser interconectados entre sí. Estos últimos pueden tener geometrías, tamaños y topologías variadas dependiendo del origen de su formación.⁴³ Los poros en los sólidos pueden originarse dentro de los granos mismos, o bien, formarse por la conformación de los granos para hacer cavidades intergranulares.

La geometría de un sistema poroso describe las formas y tamaños de sus poros, así como su superficie.

Para medir la porosidad accesible (fracción de la porosidad a que puede llegarse desde la superficie externa del sistema) el método más utilizado es el llamado expansión de gas, en la que la muestra porosa de volumen V_s , es encerrada en una cámara de cierto volumen V_1 , con un gas a una presión P_i como se observa en la Ilustración 20. Cuando se abre la válvula a la cámara de volumen V_2 , se expande el gas originando que la presión disminuya a P_f . Considerado este proceso como un gas ideal, podemos determinar la presión parcial del gas en el sistema poroso.

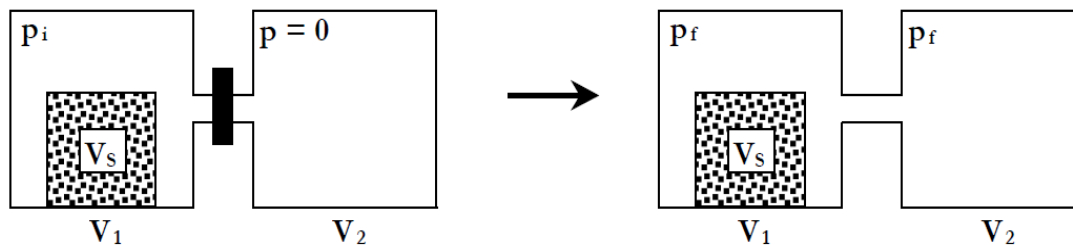


Ilustración 20. Esquema que muestra cómo se utiliza la expansión de un gas para calcular la porosidad.

Al tener naturaleza diferente, los poros dan lugar a que presenten gran variedad de formas y tamaños. La dimensión característica de un poro es su dimensión transversal; es decir, el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre las placas en el caso de poros formados por planos paralelos. La importancia de conocer el tamaño de los poros radica en que las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro están fuertemente influenciadas por su tamaño. Una conveniente clasificación de los poros, de acuerdo a su dimensión transversal, fue propuesta oficialmente por la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).⁴⁴

Esta clasificación se basa en las propiedades que presentan los diferentes poros de acuerdo a su dimensión en los procesos de adsorción que se manifiestan en las isotermas de adsorción. **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Tabla 2. Clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal.

Dimensión transversal	
Microporo	Menor a 20 Å
Mesoporo	Entre 20 Å y 500 Å
Macroporo	Mayores a 500 Å

Tanto las características que posee el fenómeno de adsorción como el de transporte de fluidos en el interior de un medio poroso, están gobernadas por las dimensiones que tienen los poros que se forman en los sólidos. Es importante conocer la función de distribución de tamaño de poros, la cual nos brinda la información sobre la abundancia de poros de un tamaño dado.⁴⁵

La adsorción física ha sido definida por la IUPAC⁴⁶ como el enriquecimiento o el vaciado (adsorción positiva o negativa) de uno o más componentes en una interfase.

Dentro del fenómeno de adsorción se pueden distinguir dos componentes límites denominados fisisorción y quimisorción.

En la fisisorción las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals. En la quimisorción las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte, esta premisa fue propuesta por Langmuir en 1916. Las principales características de los

Tabla 3. Características de la fisisorción y quimisorción.⁴⁶

Fisisorción	Quimisorción
Bajo grado de especificidad.	Muy específico. Depende de la reactividad del sólido y del adsorbato.
Monocapa a bajas presiones. Conforme aumenta la presión se desarrolla la multicapa.	Monocapa. Las moléculas quedan fuertemente quimisorbidas en sitios reactivos de la superficie.
La molécula fisisorbida mantiene su identidad y tras la desorción, la molécula vuelve a la fase fluida en su estado original.	La molécula quimisorbida reacciona o se disocia, pierde su identidad y no retorna a la fase fluida.
Siempre es exotérmica y la energía liberada es ligeramente superior a la energía de condensación del adsorbato, aunque aumenta en el interior de poros muy pequeños. $\Delta H_{ads}=20-40$ kJ/mol.	La energía es aproximadamente equiparable a la energía de la reacción química correspondiente entre las especies por la ruptura y formación de enlaces. $\Delta H_{ads}=200-500$ kJ/mol.
Alcanza el equilibrio rápidamente.	Conlleva una energía de activación y en condiciones de baja temperatura puede ocurrir que no haya suficiente energía para llegar al equilibrio termodinámico.

fenómenos de adsorción, se enlistan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Cuando un sólido poroso es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una presión dada, el sólido comienza adsorber al gas. El proceso es acompañado de un aumento en la masa del sólido, que puede ser medido suspendiendo la muestra en una balanza. Esto continúa hasta que, luego de un tiempo, la presión se estabiliza en un valor P y la masa del sólido alcanza su valor máximo. A partir de la caída de presión, conociendo los volúmenes de la muestra y el recipiente, utilizando la ley de gas ideal podemos determinar la cantidad de gas adsorbido.

En esta clase de estudios el material adsorbido por el sólido (adsorbente) es llamado adsorbato, para distinguirlo del adsorbtivo, que es el material en la fase gas que es potencialmente capaz de ser adsorbido. Ilustración 21.

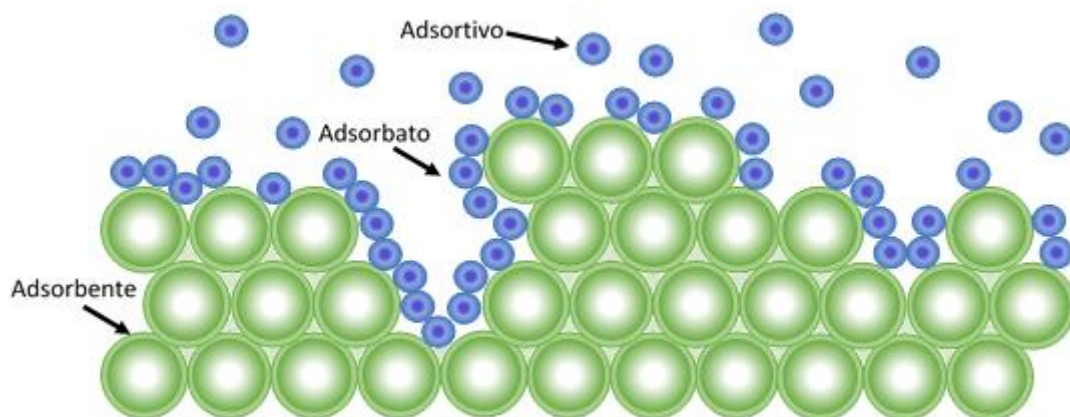


Ilustración 21. Esquema que ilustra el proceso de adsorción.

Actualmente, para la determinación del área superficial de los sólidos se emplea la adsorción de moléculas de nitrógeno (N_2) a $-196^\circ C$, siendo ésta su temperatura de ebullición a una presión cercana a una atmósfera.

La cantidad de N_2 adsorbido formando una monocapa en la muestra es proporcional a la masa m de la muestra y depende de la temperatura, la presión del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. Si la temperatura es constante por debajo de la temperatura crítica de condensación del N_2 , podemos obtener la cantidad de gas adsorbido, expresado en mol por cada gramo de sólido analizado:

$$n = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_{T,m}$$

Donde P_0 es la presión de saturación del vapor del gas. Esta expresión define la isoterma de adsorción, es decir, la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión.

La desorción de N_2 es el fenómeno mediante el cual una molécula adsorbida en la superficie se desprende y se incorpora a la fase del adsorbtivo. Este es el proceso inverso de la adsorción, ya que a medida que disminuye la presión del sistema, disminuye el número de moléculas adsorbidas en la superficie del sólido.

El análisis cíclico de la suma de los procesos de adsorción y desorción, constituyen las isotermas de adsorción-desorción, en las que se considera la cantidad de N_2 adsorbida en función de la presión relativa del gas (P/P_0).⁴⁶

El diferente comportamiento de las isotermas ha sido clasificado por la IUPAC en seis tipos diferentes.⁴⁶

Tipo I. El adsorbato cubre al adsorbente, el cual tiene una superficie uniforme hasta que se forma una monocapa y entonces el proceso se detiene. La gran mayoría de los procesos de quimisorción muestran este tipo de isoterma conocida como isoterma de Langmuir, que se presenta en casos donde la adsorción de gas se hace en sólidos microporosos, donde el poro es menor a 2 nm.

Tipo II. El adsorbato cubre al adsorbente formando una monocapa muy rápida y el proceso continúa en la formación de multicapas. La curvatura que marca la inflexión de la isoterma “rodilla” indica la fase en la que la cobertura de la monocapa es completa y la adsorción comienza a adherirse en multicapas. Esta tendencia de isotermas se obtiene en sólidos no porosos o macroporos, donde el poro es mayor a 50 nm.

Tipo III. El adsorbato tiene la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo o es ligeramente más afín a sí mismo que al adsorbente, por lo que una vez que ha sido adsorbido una molécula, ésta actúa como sitio libre para que otra

molécula se adsorba. Esto conduce a un recubrimiento desigual con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa.

Tipo IV. En esta isoterma, la característica fundamental es la presencia del ciclo de histéresis, que significa que las curvas de adsorción y desorción no coinciden, lo cual se asocia a la condensación capilar del adsorbato en los poros existentes en la superficie y por las propiedades percolativas del sólido. Este comportamiento es característico de los sólidos mesoporosos.

Tipo V. Este tipo de isoterma actúa del mismo modo que las de tipo IV, cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles teniendo presencia de histéresis en el mecanismo de llenado y vaciado de los poros.

Tipo VI. Esta isoterma esquematiza paso a paso la adsorción en multicapas de sólidos no porosos, donde la superficie es altamente homogénea respecto a la del adsorbato. Ilustración 22.

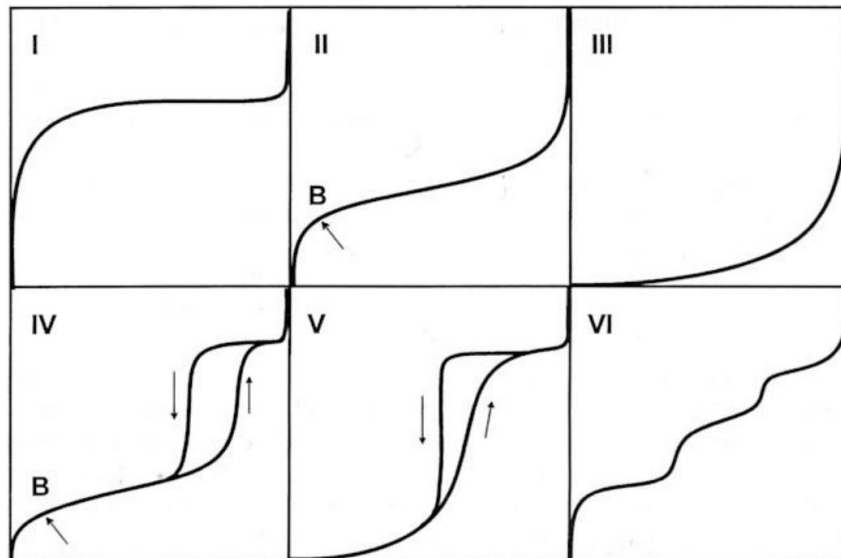


Ilustración 22. Tipos de isotermas.

Una vez obtenida la isoterma, el tratamiento de datos se realiza mediante el tratamiento Braunauer-Emmett-Teller (BET), el cual se describe en la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{W \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{w_m C} + \frac{C - 1}{w_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Donde W es la masa del gas adsorbido a una presión relativa P_0/P , W_m es la masa del adsorbato al formar una monocapa en la superficie del sólido, C es la constante de BET que está relacionada con la energía de adsorción en la formación de la primer monocapa del adsorbato sobre la superficie del sólido. Este último es un indicador de la magnitud de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.⁴⁷

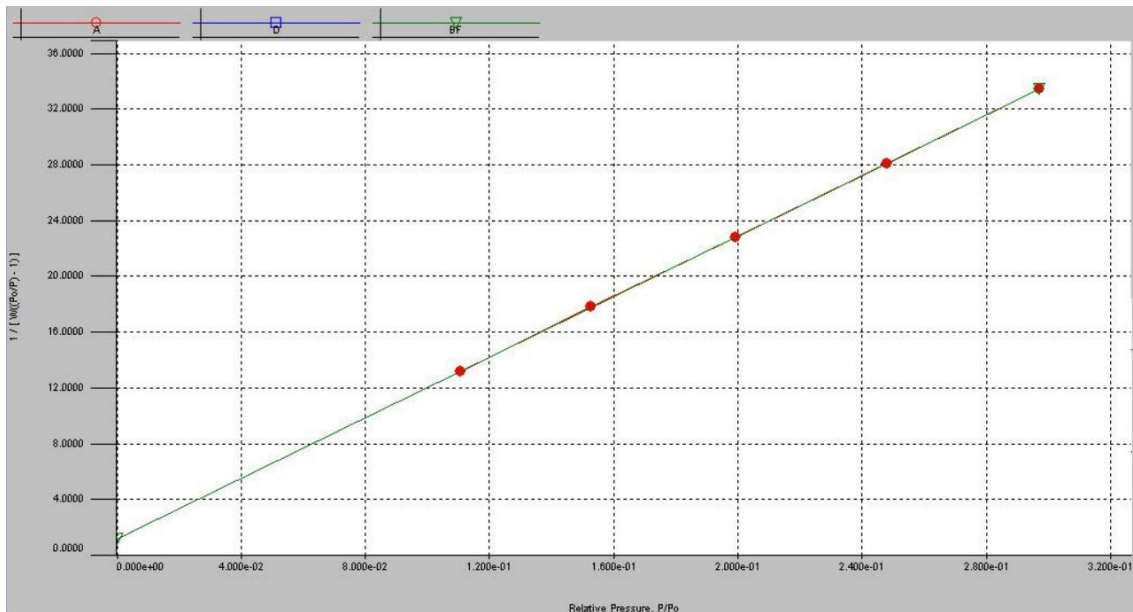


Ilustración 23. Método de multipuntos BET para la determinación de área superficial.⁶¹

Con el análisis de multipunto por el método de BET, se puede calcular el área superficial del sólido. Para ello se requiere el seguimiento lineal de la ecuación anterior, ya que en la mayoría de los sólidos, se utiliza nitrógeno como adsorbato, este segmento de la isoterma se limita a un intervalo de presión relativa en 0.05-0.35, tomando como mínimo 3 puntos, considerando que para materiales microporosos, esta región lineal se desplaza a menor presión relativa. Ilustración 23.

Partiendo de la ecuación del modelo de BET, la masa de la monocapa de adsorbato se puede obtener a partir de la intersección con el origen y la pendiente de la recta como se muestra a continuación:

$$\frac{1}{W \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{w_m C} + \frac{C - 1}{w_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

$$Y = b + m \cdot x$$

Donde:

$$m = \frac{C - 1}{w_m C} \quad b = \frac{1}{w_m C}$$

Por lo tanto:

$$w_m = \frac{1}{b + m}$$

Después de calculado el valor de W_m , se determina la superficie cubierta por el adsorbato conociendo el área de la sección transversal de la molécula del gas $A_{st} = 16.2 \text{ \AA}^2$, la masa molar de la molécula de N_2 $M_M = 28.0134 \text{ g mol}^{-1}$, el número de Avogadro como $N = 6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}$, mediante:

$$S_T = \frac{N w_m A_{st}}{M_M}$$

Por lo que el área superficial específica (S) del sólido puede calcularse del cociente del superficie total cubierta por el adsorbato S_T y la masa de la muestra sólida W .

$$S = \frac{S_T}{W}$$

3.4 Análisis térmico.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un material en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado.

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

3.4.1 Análisis termogravimétricos, TGA

En TGA se monitorea de manera continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o en función del tiempo. En el primer caso, la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo) y en el segundo, experimento isotérmico, la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en TGA constan de una balanza analítica sensible en el orden de 5 mg a 50 μg . Si bien el soporte de la muestra debe estar situada dentro del horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente y acoplado a un sistema que recalibre el brazo de la balanza que es sensible a los efectos térmicos y la pérdida de masa. El horno, que opera en un intervalo de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta 1500°C, puede variar las velocidades de calentamiento, desde 0.4°Cmin⁻¹ hasta valores elevados como 200°Cmin⁻¹. El sistema de gas de purga, para proporcionar una atmósfera inerte, normalmente se utiliza nitrógeno y argón aplicado a prevenir la oxidación de la muestra. Y un microordenador para el control del instrumento mediante termopares, modulando el potencial que requiere la temperatura de la muestra para alcanzar la temperatura especificada y la adquisición de datos.⁴⁸

3.4.2 Calorimetría diferencial de barrido, DSC

La técnica DSC permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación de la entalpía, entre los que se encuentra la determinación de los calores específicos, puntos de ebullición y de cristalización, pureza de los compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer orden.

En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperatura que va desde la temperatura de ebullición de nitrógeno líquido hasta unos 900°C. La finalidad de esta técnica es registrar la diferencia en el cambio de entalpía entre la muestra y un material inerte de referencia, y esto en función de la temperatura o del tiempo cuando ambos son sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en portamuestras idénticos que se calientan independientemente, haciéndose posible emplear el principio de “balanceo nulo de temperatura”. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor) se modula la energía térmica con respecto a la muestra o a la referencia, con objeto de tener ambas a la misma temperatura (proceso isotérmico). Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición.

La calorimetría diferencial de barrido mide la energía que es necesaria suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la referencia, siendo que ésta última no sufre ninguna transición o transformación en el intervalo de las temperaturas en el que se mida.

Existen dos tipos de métodos para obtener datos en DSC. El primero es el DSC de potencia compensada, en el que la muestra y la referencia se calienta mediante calentadores separados, aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan o disminuyen linealmente. El segundo es el DSC de

flujo de calor y en este se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta o disminuye linealmente.⁴⁹

El comportamiento genérico observado con la técnica DSC se muestra en la Ilustración 24:

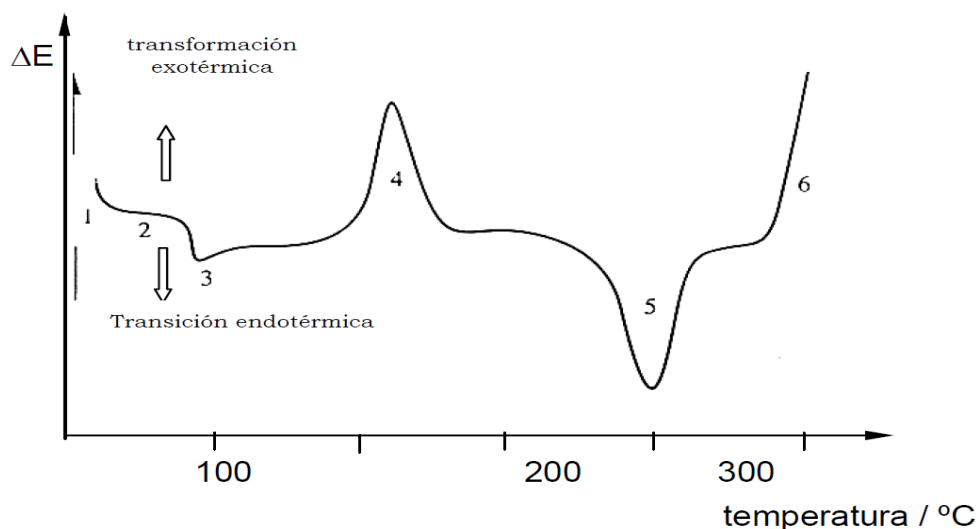


Ilustración 24. Comportamiento observado en la técnica DSC. 1-La deflexión inicial es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra. 2-Parte de la curva sin efectos térmicos. 3-Transición vítrea de la fase amorfa. 4-Pico de cristalización. 5-Pico de fusión de la fase cristalina. 6-Comienzo de la degradación.

3.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que permite determinar algunas características como la estructura de los materiales, grupos funcionales o enlaces químicos en una molécula. El efecto Raman resulta cuando un haz de radiación monocromática pasa a través de una muestra produciendo producen un cambio en su polarizabilidad como resultado de sus movimientos vibracionales. Entendiendo como vibraciones, las oscilaciones de los átomos unidos mediante un enlace químico elástico en torno a sus posiciones de equilibrio.⁵⁰ Para que una molécula absorba y se excite vibracionalmente, es necesario que no sólo la frecuencia de la radiación incidente sea adecuada para el salto vibracional, sino que

la vibración sea capaz de interactuar con la radiación intercambiando energía en ella. Para que esto suceda es necesario que la vibración molecular cambie su polarizabilidad, que es la capacidad o facilidad con la que se modifica la distribución electrónica de los enlaces que vibran por la acción de un campo eléctrico externo. En este caso el campo externo es la radiación electromagnética que incide sobre la molécula, es decir, el haz de luz.

En espectroscopía Raman la radiación incidente de frecuencia ν_0 se da en la región del espectro electromagnético visible y es muy superior a la correspondiente a los saltos vibracionales. Detectando la luz dispersa en todas las direcciones y no la luz transmitida a través de la muestra. Si la luz emitida tiene la misma frecuencia que la incidente, se dice que ocurrió una dispersión elástica. También puede ocurrir que en el proceso de interacción del campo oscilante de la radiación incidente se realice un intercambio de energía entre la radiación vibracional y las moléculas. Por lo tanto, la luz dispersada resultante tendría frecuencia distinta a la luz incidente.

En el espectro captado de luz dispersada aparecen señales correspondientes a las frecuencias de dispersión en forma elástica (ν_0), llamada línea de Rayleigh, entre otras bandas ($\nu_0 + \Delta\nu$) desplazadas en frecuencia referente a la ν_0 , ocasionadas por luz dispersada con el intercambio de energía de las molécula-radiación. Esta energía corresponde a saltos entre niveles vibracionales de la molécula y el espectro electromagnético correspondiente. La diferencia de longitudes de onda entre la radiación incidente y dispersada, corresponde a la longitud de onda de la región del infrarrojo medio y lejano, (2.5-1000 μm , 10-4000 cm^{-1}).⁵⁰ Es decir, la energía que gana una molécula al absorber radiación, se distribuye en ella de algún modo, por ejemplo, podría aumentar su energía haciendo que los enlaces se estiren o doblen con más vigor. Las distintas frecuencias de la radiación afectan a la molécula de diversas formas, pero cada una proporciona información sobre la estructura.

Las vibraciones moleculares se pueden detectar en el mediano infrarrojo (IR), IR cercano (NIR) y en el visible del espectro electromagnético.⁵¹

Las estructuras de las moléculas tienen una cierta cantidad de energía distribuida, lo que hace que los enlaces se estiren y contraigan y que los átomos oscilen. En la Ilustración 25 se muestran tipos de vibraciones permitidas en estas oscilaciones.

La cantidad de energía que contiene una molécula no es una variable continua, sino que está cuantizada; es decir, una molécula los enlaces solo se pueden estirar o flexionar en determinadas frecuencias que corresponden a los niveles de energía específicos, bandas de vibración permitidas. Cuando una molécula es irradiada con radiación electromagnética, absorbe energía cuando coincide con la frecuencia de la vibración, lo que provoca un aumento en la amplitud de la vibración molecular.^{51,52}

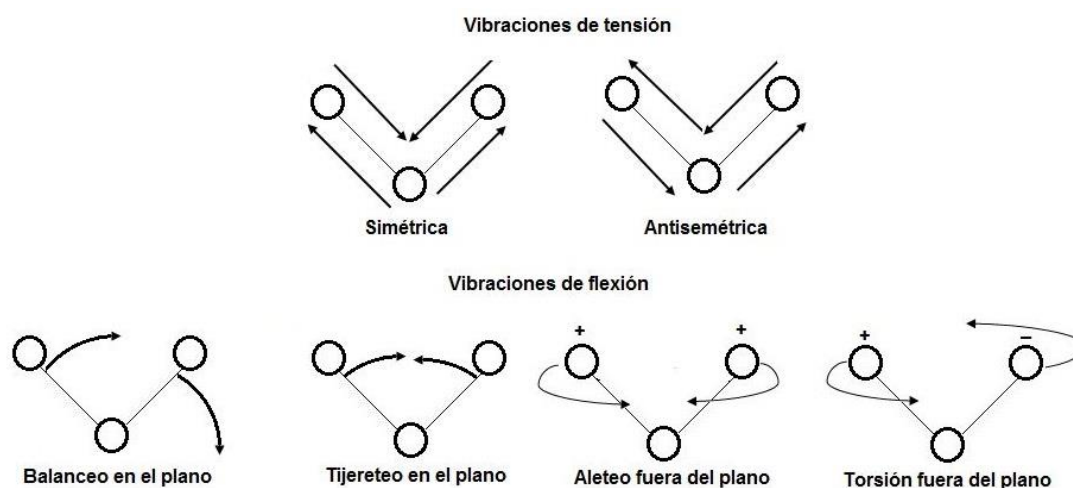


Ilustración 25. Vibraciones permitidas.

Casi todos los grupos funcionales tienen bandas características que no cambian de un compuesto a otro.

Los instrumentos utilizados para realizar espectroscopía Raman constan de tres componentes: una fuente de luz láser, un sistema de iluminación de la muestra y un espectrómetro.

- Fuente; se utiliza como fuente de excitación un láser que emite en una sola línea para producir la dispersión Raman. Entre los más utilizados están el láser de helio/neón (632 nm), el de iones de argón (514, 488 nm) y el de Nd:Y-Al (1064 nm).

- Sistema de iluminación de la muestra; la manipulación de las muestras en espectroscopía Raman es sencilla debido a que pueden emplearse vidrio, lentes y otros componentes ópticos. Además, la fuente láser se puede enfocar con facilidad sobre una zona pequeña de la muestra y, a su vez, la radiación emitida enfocarla eficazmente sobre una rendija.
- Espectrómetro; la luz dispersada es analizada por un espectrómetro y un detector con una sensibilidad cercana al nivel de unos cuantos fotones. La luz dispersada inelásticamente contiene información de los estados vibracionales de la muestra bajo estudio, los cuales se manifiestan por corrimientos de frecuencia de la luz incidente.

Por tratarse solamente de irradiación de luz, la técnica no resulta agresiva, por lo que es no destructiva y puede realizarse al ambiente. En un espectro Raman se grafica la intensidad de luz dispersada contra la diferencia entre el número de onda de la radiación observada y la de la fuente. Por lo general la intensidad de una señal es directamente proporcional a la concentración del grupo activo que la genera. Los modos vibracionales dependen de la simetría molecular del sólido; por lo tanto un espectro Raman puede usarse para interpretar la estructura de un sólido.⁵³

4 Objetivos

4.1 Objetivos principales

- Realizar la síntesis y caracterizaciones adecuadas de los sistemas óxido de tántalo en la fase beta (β -Ta₂O₅) y óxido de grafeno (GO).
- Realizar el acoplamiento del sistema GO-Ta₂O₅ para su comprobación mediante los estudios propuestos.

4.2 Objetivos secundarios

- Realizar una metodología experimental eficiente para la síntesis del compuesto β -Ta₂O₅ dada su actividad química ya reportada.
- Estudiar las propiedades químicas por separado de los componentes de sistema β -Ta₂O₅ - GO.
- Comprobar el acoplamiento del sistema, mediante la comparación de las propiedades químicas de los componentes y la modificación que sufren una vez acoplados.

5 Diseño y metodología experimental

Se llevó a cabo la síntesis de β -Ta₂O₅ por la ruta hidrotermal para obtener el compuesto mesoporoso. El GO se sintetizó en trabajos previos mediante el método de Hummers, adaptado a condiciones de laboratorio. Los sistemas se acoplaron mecánicamente por dispersión y agitación ultrasónica, siguiendo un tratamiento hidrotermal y una mezcla física.

Los componentes se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos (DRX), porosimetría para análisis BET, análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía de reflectancia difusa y espectroscopía Raman.

5.1 Síntesis del sistema

5.1.1 Óxido de tántalo

La síntesis del óxido de tántalo (Ta₂O₅) se realizó de forma hidrotermal, empleando un reactor de digestión ácida. Ilustración 26

Se parte de las cantidades estequiométricas de TaCl₅ (Sigma-Aldrich 99.99%) y octadecilamina (99.97% Sigma-Aldrich), en una relación molar 1:4, Ta:RNH₂, considerando la limitación de materia orgánica y de volumen dadas por el fabricante del autoclave.

Los componentes se disuelven por separados en vasos de precipitados, en 45 mL de etanol, con calentamiento en una parrilla de agitación cercano a la ebullición del etanol para aumentar la solubilidad. Posteriormente se mezclan las disoluciones y se concentran a un volumen de alrededor de 25-30 mL.

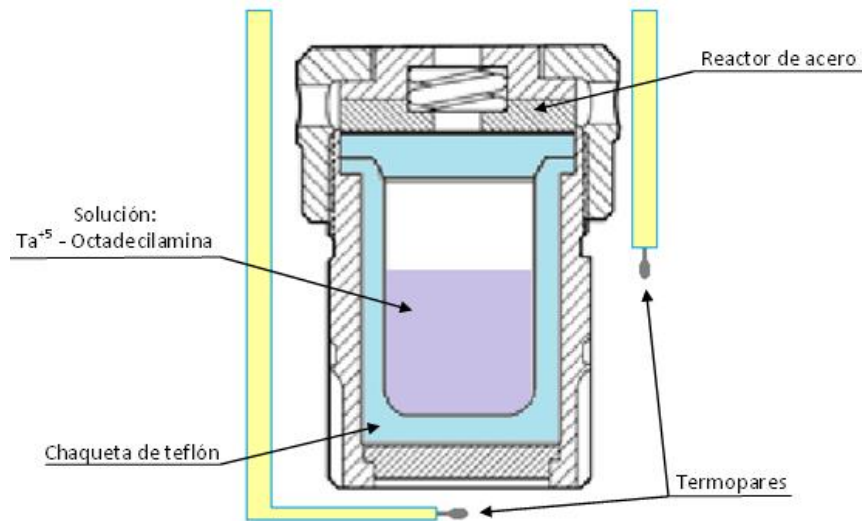
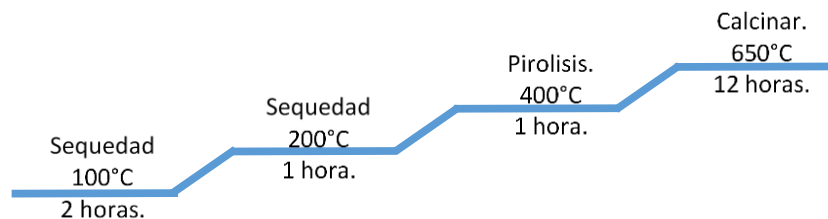


Ilustración 26. Reactor hidrotérmico.

Sin enfriar, la solución se transfiere a la autoclave de digestión ácida, se coloca un termopar en la base del reactor y otro en la mitad superior del reactor. Se envuelve con una cinta de calentamiento, se cubre totalmente con fibra de vidrio y aluminio para mantener una temperatura uniforme y constante alrededor de 200°C durante 7 días (añejamiento).

Al finalizar el tiempo de añejamiento, se deja enfriar el reactor a temperatura ambiente para coleccionar el gel formado y transferirlo a un crisol vidriado, ayudando al arrastre de la materia con etanol puro. El crisol se calienta a sequedad a 100°C en una parrilla de agitación y se eleva la temperatura a 200°C para asegurar la sequedad del polvo formado. En una mufla, dentro de una campana, se lleva a pirólisis a 400°C por una hora para obtener el polvo precursor, el cual se transfiere a una navicilla de alúmina para calcinar a 650°C por doce horas.

El proceso de síntesis se resume en la ilustración 26.



Esquema 1. Rampa de calentamiento para la síntesis hidrotermal.

5.1.2 Óxido de grafeno

La síntesis del óxido de grafeno (GO) se llevó a cabo en un trabajo previo mediante la adaptación del método de Hummers.²⁸ En condiciones de baño de hielo constante (ya que la reacción es muy violenta), en un vaso de precipitados de 500 mL se añaden 3 g de grafito laminar en polvo, 1.5 g NaNO₃ (Sigma-Aldrich, 99%) y 80 mL de H₂SO₄ a 66% en agitación. Posteriormente se adicionan 5 g de KMnO₄ (Sigma-Aldrich, 97%), cubriendo con un vidrio de reloj hasta que disminuya la efervescencia y se diluye con 350 mL de agua cuidadosamente. Se adiciona 20 mL de H₂O₂ al 33% para reducir todo el KMnO₄, formando una suspensión amarilla-café. Se filtra en caliente evitando la precipitación de MnO₂ soluble. Se lava con agua en exceso y se seca a 100° por dos horas en mufla.

5.1.3 Acoplamiento

5.1.4 Acoplamiento por dispersión

Para desarrollar el acoplamiento es necesario conocer el área superficial de los componentes del sistema a acoplar (Ta₂O₅ y GO). Para GO, se toma como área superficial el valor reportado de 2674 m²g⁻¹, obteniendo una relación del 1.28% en masa para el GO en función del área superficial del Ta₂O₅.

Se determinaron cinco variaciones de la proporción del área del GO, relación 100%, 50%, 25%, 12.5% y 5% área de GO en comparación al área del Ta₂O₅.

Para la concentración de 100% (AD-0) “disolución madre”, en 100 mL de etanol-agua (50:50 V/V) se agregan 2 mg de surfactante Pluronic f-127 previamente

dispersos en ultrasonido por 10 minutos, después se añaden 12 mg de GO y se dispersa en ultrasonido por 15 minutos; se adiciona 90 mg de Ta₂O₅ para después ser dispersado por 15 minutos en un baño ultrasónico. El sistema se lleva a una centrifugadora a 5000 rpm por 15 minutos. Al finalizar se decanta y se deja secar en campana con extracción por 24 horas.

Para las proporciones 50% (AD-1), 25% (AD-2), 12.5% (AD-3) y 5% (AD-4). Se parte de la disolución madre, a la cual se toman alícuotas a dicho porcentaje y se lleva a 100 mL cbp con etanol-agua (50:50 V/V), dispersando cada una por 15 minutos en ultrasonido. A cada disolución se le agrega 90 mg de Ta₂O₅ y se repite el procedimiento utilizado en la AD-0.

5.1.5 Acoplamiento hidrotermal

Se parte de la dispersión AD-1 en un tratamiento hidrotermal a 200 °C por 2 horas. Se colecta decantando para después ser centrifugado a 5000 rpm por 15 minutos (AH).

5.1.6 Mezcla física

Se estima una muestra proporcional en masa al 100% en área superficial, tomando 50 mg de Ta₂O₅ y 5 mg de GO para incorporarlos ligeramente en mortero (MF).

La Ilustración 27 resume las técnicas de acople realizadas.

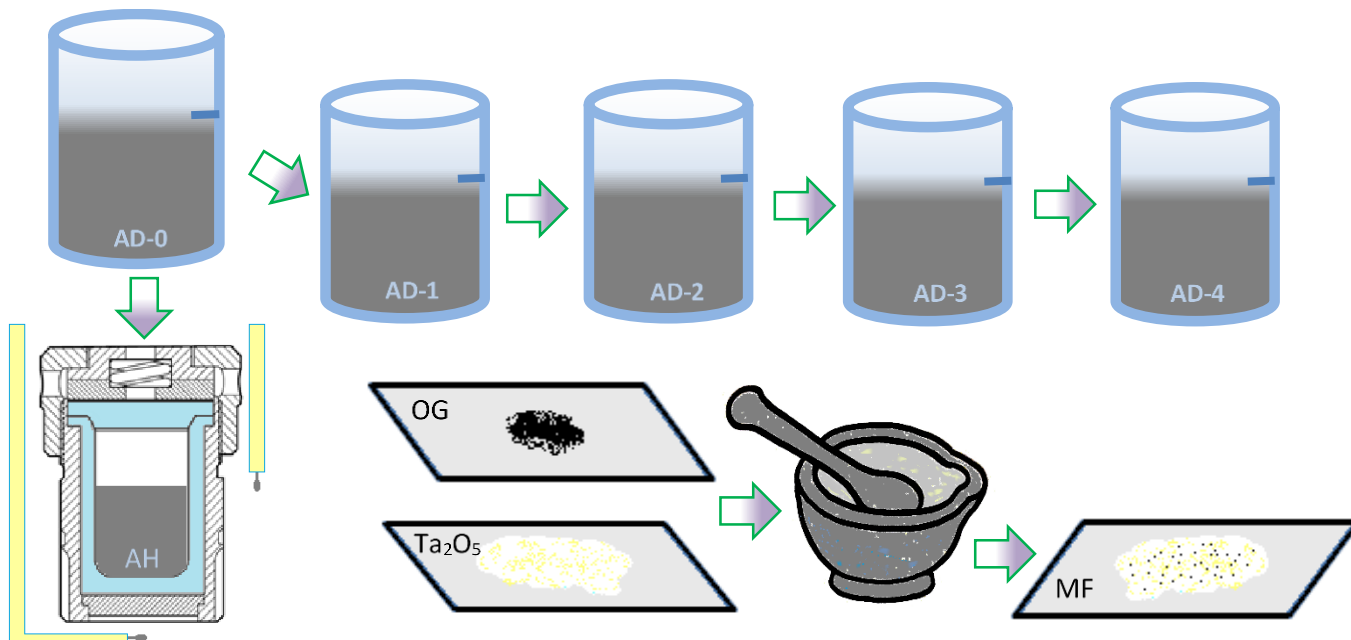


Ilustración 27. Técnicas de acoplamiento utilizadas

5.2 Caracterización del sistema

5.2.1 Difracción de rayos X

El estudio estructural y de fases cristalinas del sistema se llevó a cabo mediante difracción de rayos X por el método de polvos, usando un difractómetro D8 advance, Bruker, de la USAII en la Facultad de Química, usando una lámpara de Cu con $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$. Las condiciones de barrido fueron de 0.02° de paso cada segundo, de 2 a 90° en 2θ . Comprobando la fase cristalina con la ayuda del programa Match!2 y la base de datos del Internacional Centre for Diffraction Data, ICDD-PDF-2.

5.2.2 Área superficial y porosidad

El estudio de área superficial para el óxido de tántalo, se utilizó un equipo NOVA 2200e-Quantachrome Instruments, del Departamento de Química Inorgánica, con nitrógeno como adsorbato a una presión de 10 a 15 psi en una celda de vidrio.

El tratamiento de los datos obtenidos, se realizó con el software del equipo, Quantachrome Instruments.

5.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa

Se utiliza esta técnica para determinar el espectro de reflectancia difusa y así determinar la brecha energética (bandgap) de los componentes del sistema. Se utilizó un espectrómetro Ocean Optics Customer PC2E1102 en el Departamento de Química Inorgánica. Operando en un intervalo de longitud de onda de 250 a 860 nm.

Se colocó el polvo de las muestras sobre un portamuestras, solamente compactadas con un cubreobjetos, dentro de una caja oscura con el haz incidente a 45°.

5.2.4 Espectroscopia Raman

El estudio se llevó a cabo en un equipo Horiba spectrometer, equipado con un láser de longitud de onda de 532 nm a una potencia de 50 mW y un detector Synapse® CCD termoeléctricamente enfriado a -75°C, en el departamento de Química inorgánica de la Facultad de Química.

Se analizaron las muestras Ta₂O₅, GO, MF, AD-0 y AH. Se colocaron sobre un portamuestras, compactadas con un cubreobjetos, se enfoca la muestra por medio de una videocámara acoplada en un microscopio hasta encontrar nitidez de imagen, se cubre todo el equipo con una manta negra para evitar interferencias por la luz de la habitación. Tras la medición de una intensidad dada del láser, se realizó un recorrido en tres zonas diferentes de la superficie de cada muestra, para obtener mayor muestreo de cada muestra analizada.

5.2.5 Análisis térmicos

Los estudios se realizaron por parte del laboratorio de termogravimetría en el Instituto de Investigaciones en Materiales en un equipo SDT Q600 V8.3, TA Instruments, en atmósfera controlada de aire en un barrido de temperatura de 15 a 800°C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

En los análisis térmicos se colectaron datos de análisis termogravimétricos (TGA) y simultáneamente de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para las muestras Ta₂O₅, GO, MF, AD-0 y AH.

6 Resultados y discusión

Se exponen los resultados obtenidos al sintetizar el sistema acoplado, así como su caracterización para determinar la influencia del acoplamiento mediante algunas propiedades de los componentes del sistema.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** presenta los componentes del sistema de estudio de este trabajo y la nomenclatura utilizada a lo largo del Tabla 4. Nomenclatura utilizada.

Etiqueta	Componente
● Ta ₂ O ₅	Óxido de tántalo
● GO	Óxido de grafeno
● MF	Mezcla física
● AH	Acoplamiento hidrotermal
● AD-0	Acoplamiento por dispersión a 100% de área
● AD-1	Acoplamiento por dispersión a 50% de área
● AD-2	Acoplamiento por dispersión a 25% de área
● AD-3	Acoplamiento por dispersión a 12.5% de área
● AD-4	Acoplamiento por dispersión a 5% de área

desarrollo experimental.

Todos los resultados que se obtuvieron en cada estudio se muestran en el apéndice correspondiente.

6.1 Síntesis del sistema.

Se logró la síntesis del óxido de tántalo en la fase β -Ta₂O₅, tras haber optimizado su rendimiento al procurar la máxima disolución del TaCl₅ en etanol caliente, para posteriormente agregar la octadecilamina previamente disuelta en etanol y así obtener el producto sin complicaciones.

El óxido de grafeno fue sintetizado en trabajos previos del laboratorio, por lo que se parte de datos obtenidos anteriormente en cuanto a su eficiencia de síntesis. La caracterización del mismo se llevó a cabo durante este trabajo.

Se decidió realizar las diferentes concentraciones de los componentes del acoplamiento en función del área superficial de los mismos. Esto debido a que en el proceso fotocatalítico es importante considerar el área de contacto de estos sistemas en las reacciones fotocatalíticas.

6.2 Caracterización del sistema

6.2.1 Área superficial y porosidad

Se presentan los resultados obtenidos para la determinación de área superficial para el óxido de tantalio, así como la relación que tiene en su estructura granular.

Se obtuvo una isoterma tipo V de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, correspondiente a sólidos mesoporosos, donde se presenta el ciclo de histéresis. Siendo muy débiles las interacciones entre el óxido de tantalio y el nitrógeno adsorbido, se provoca un desfase entre la curva de adsorción y desorción. Ilustración 28.

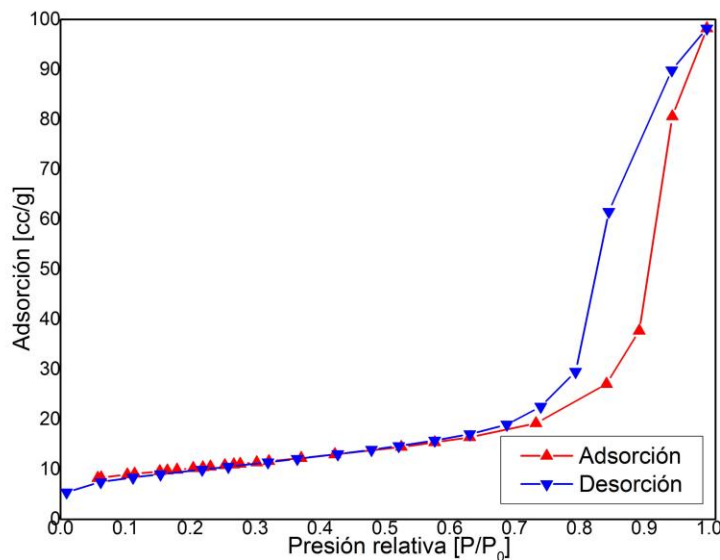


Ilustración 28. Isotherma de adsorción y desorción de Ta₂O₅.

Este tipo de histéresis se clasifica⁵⁴ por la gran inclinación de las curvas de adsorción y desorción. Esta curva se asocia con la presencia de agregados cristalinos con capilares en una distribución heterogénea de tamaños y distintas geometrías. El aglomeramiento irregular de los pequeños cristales de óxido de

tántalo hace ver que es un sólido mesoporoso intergranular, esto es, existen cavidades intergranulares que hacen las veces de poros sin ser un nano compuesto mesoporoso.

De acuerdo al modelo BET, se obtuvo un área superficial de 35.142 m²/g. Ilustración 29.

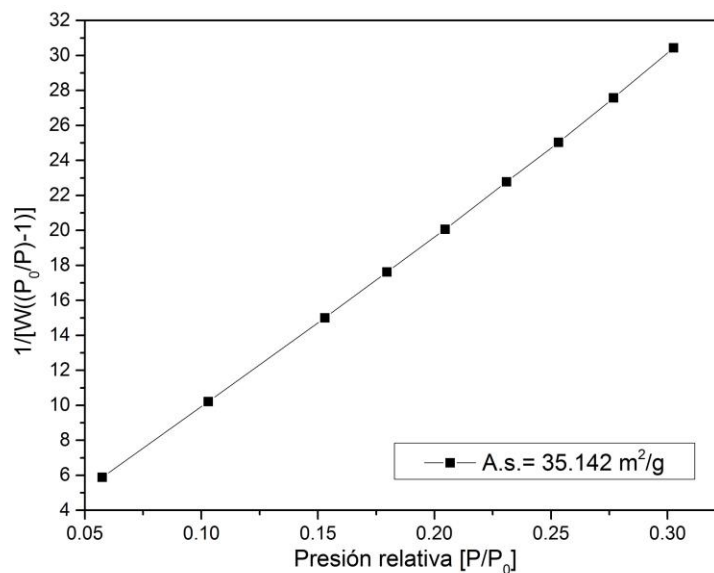


Ilustración 29. Estudio BET para obtener área superficial de Ta₂O₅.

6.2.2 Difracción de rayos X

Se obtuvo el patrón de difracción de rayos X en polvos para el óxido de tántalo con la finalidad de comprobar la fase cristalina del óxido de tántalo mediante la ruta sintética. También, se estudió el patrón de difracción de óxido de grafeno y el de acoplamiento por dispersión (AD-0), para comprobar la posible modificación del patrón de difracción de rayos X debido a una posible orientación preferencial de los granos ante el acoplamiento.

El patrón de la muestra Ta₂O₅ y AD-0 se compararon con la base de datos ICCD PDF2, acoplada al software Match!, bajo el patrón de entrada reportado [00-025-0922]⁵⁵, ilustración, comprobando la existencia de la fase ortorrómbica del óxido de tantalio, así como sus parámetros de celda. Ilustración 30. Comparación de los

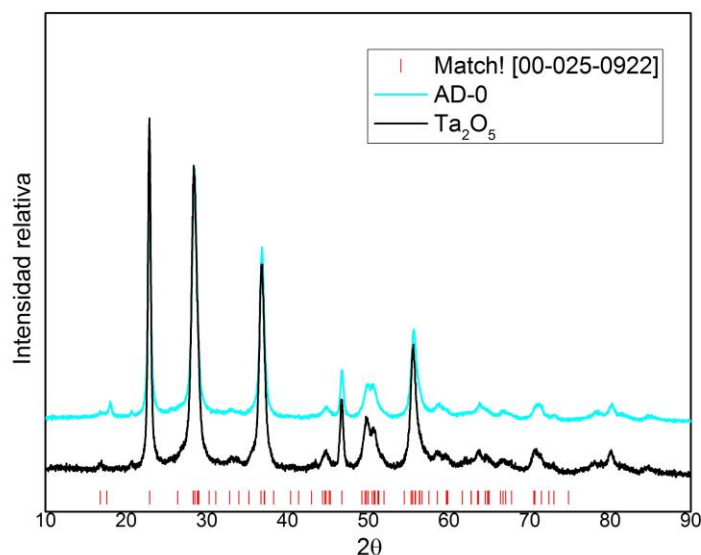


Ilustración 30. Comparación de los patrones con el reportado.

Tabla 5. Estructura cristalina del Ta₂O₅.⁵⁵

Entrada	[00-025-0922]
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 (18)
Sistema cristalográfico	Ortorrómbico
Parámetros de celda	a= 6.198 Å
	b= 40.290001 Å
	c= 3.888 Å

patrones con el reportado. Ilustración 30

En la comparación del patrón de difracción del Ta₂O₅ con el de la muestra AD-0, se observa la presencia de las mismas señales de difracción y, en ambos casos con el sello característico de las reflexiones anchas, asociadas con un tamaño de cristalita muy pequeño. Las reflexiones de la muestra AD-0 presentan una apenas apreciable menor intensidad en sus señales características en comparación con las del Ta₂O₅.

Esto es debido, posiblemente, al tratamiento por dispersión al que se sometió y a la posible reducción de la cristalinidad de las mismas, ya que al ser dispersado en ultrasonido con el tensoactivo Pluronic F-127, se promueve la formación de partículas en agregados más pequeños que el bulto inicial.

Mediante la ecuación de Scherrer, se relacionó el ancho de la mayor reflexión en el valor medio de su intensidad (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) con el tamaño de la cristalita. De acuerdo con su relación y con base en la fase de la radiación difractada, se puede mostrar que el tamaño de la cristalita no es afectado por la dispersión, siendo para ambas una señal ancha y de baja intensidad, asociando este comportamiento a una baja cristalinidad y a un cristal de un tamaño pequeño.³⁶ La cristalita resulta de menor tamaño que el valor reportado, dado que se reporta una celda que no ha sido definida con exactitud, la celda unitaria del óxido de tántalo depende la ruta de síntesis que se lleve a cabo, ya que se puede generar una celda de 6, 11 o hasta 14 unidades formula, esto depende de la coordinación con oxígeno que puede tomar tántalo, siendo el mismo catión.⁵⁶ Ilustración 31. Tabla 6. **Tamaño de partícula para Ta₂O₅ y AD-0..**

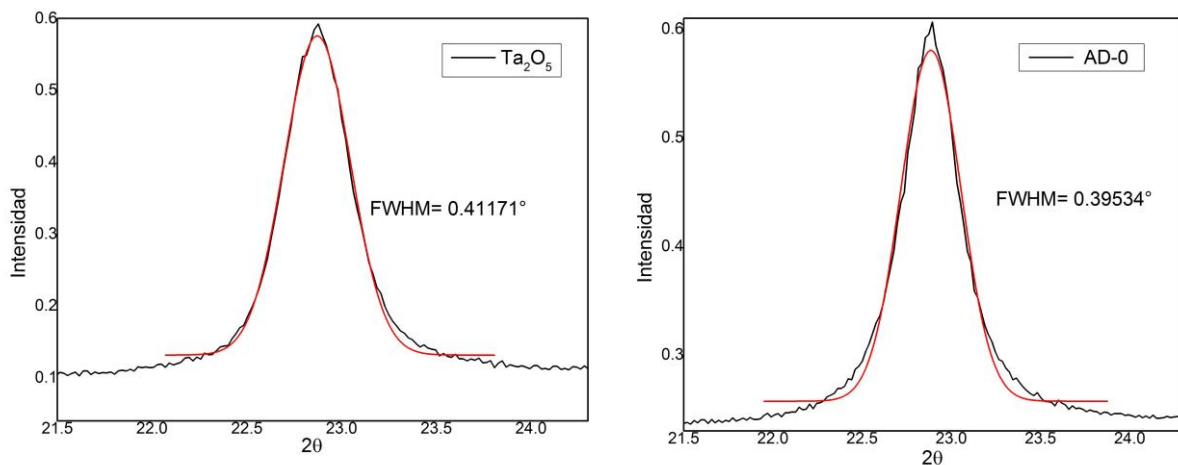


Ilustración 31. Curva gaussiana para la obtención del FWHM de las muestras Ta₂O₅ y AD-0.

Tabla 6. Tamaño de partícula para Ta₂O₅ y AD-0.

	Ta ₂ O ₅	AD-0
θ [rad]	0.199593148	0.19970773
FWHM [rad]	0.007185695	0.0071857
τ [Å]	196.8666995	196.871264

Al sobreponer los patrones de Ta_2O_5 y AD-0 (después de ajustar una gaussiana) junto con el de óxido de grafeno, se puede observar que no hay modificación en la fase del acoplamiento por dispersión, ya que no hay alguna reflexión perturbada por el óxido de grafeno sobre ésta, considerando a su vez, la baja concentración del

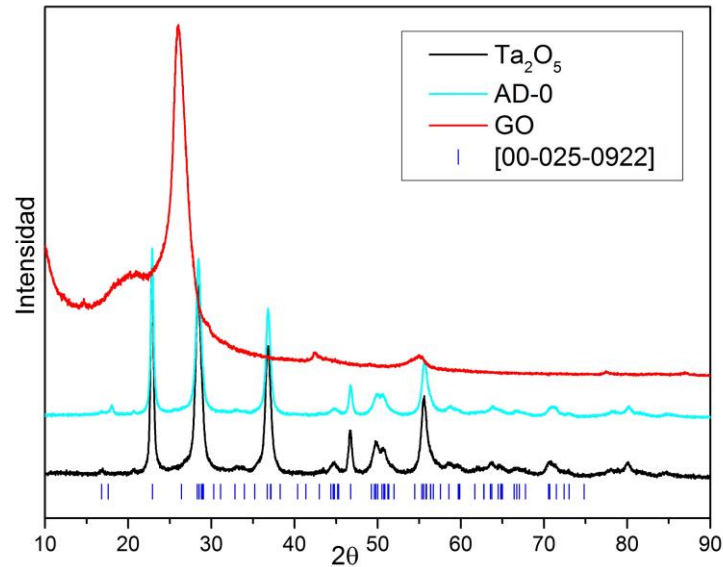


Ilustración 32. Comparación de los patrones de las muestras Ta_2O_5 , AD-0, GO y el patrón reportado.

mismo sobre el acoplamiento. Esto nos indica que en el acoplamiento por dispersión (AD-0), permanece la fase del óxido de tántalo predominando por su proporción en concentración. Propiamente no se realizó una adsorción química que modificara la estructura del β - Ta_2O_5 y tienen ambas fases intercaladas entre los granos del sistema, lo que indica que se tratara de los granos del óxido de tántalo sobre el óxido de grafeno. Ilustración 32.

6.2.3 Espectroscopía de reflectancia difusa

Durante la caracterización espectroscópica del sistema de estudio, se realizaron estudios de reflectancia difusa. En los espectros obtenidos se puede observar que la absorción más importante de los sistemas ocurre en la región UV del espectro electromagnético, menor a 320 nm. Ilustración 33.

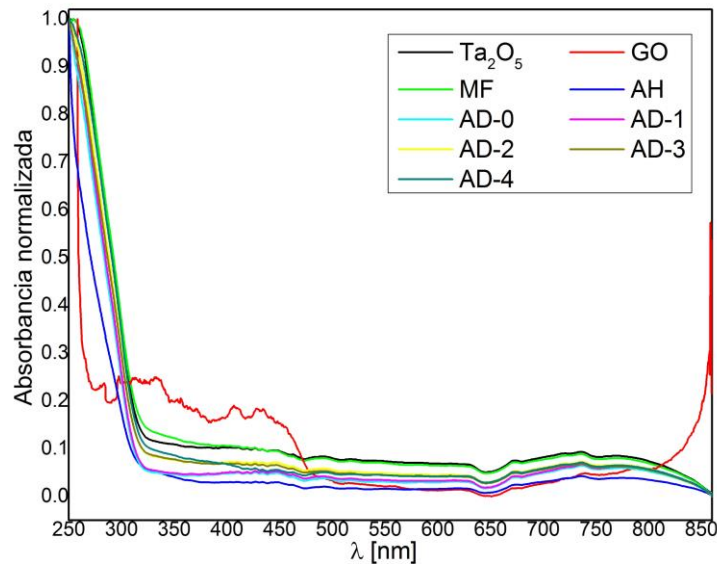


Ilustración 33. Espectros de absorción.

Como era de esperarse, el óxido de grafeno, no presenta ninguna modificación apreciable en sus curvas de absorción, ya que es un sólido negro, limitado en energía por sus niveles HOMO y LUMO. El resto de las muestras siguen el mismo comportamiento, mostrando un mínimo de absorción inferior a 320 nm, localizándose dentro del intervalo UV en el espectro electromagnético.

Por otra parte se observa también un incremento en las curvas de absorción en función del tipo de acoplamiento realizado y, a su vez, la disminución de concentración de óxido de grafeno dispersado. Se pueden apreciar dos diferencias importantes entre los espectros; la muestra MF presenta un ligero corrimiento a mayor longitud de onda en el mínimo de absorción (alrededor de 322 nm) por encima de la curva de absorción del Ta₂O₅. En cuanto a la muestra AH, que tiene un mínimo dentro del promedio de las otras muestras, modela un claro incremento en la pendiente de su curva de absorción.

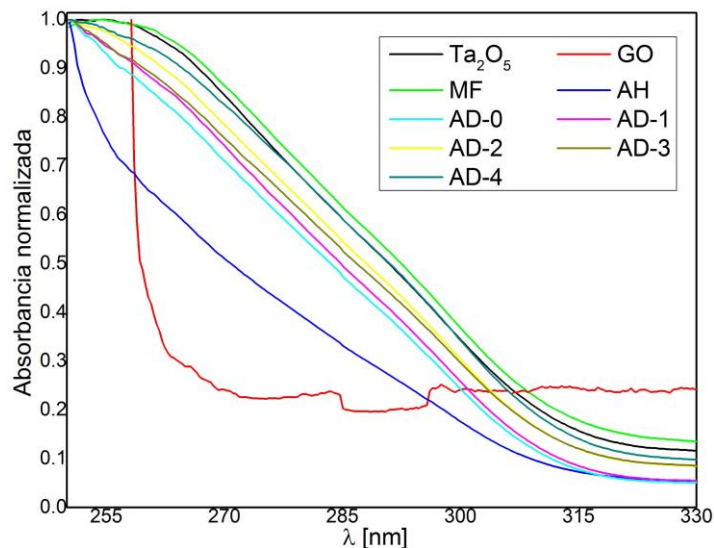


Ilustración 34. Ampliación de la Ilustración 33, en la que pueden apreciarse los valores de máxima absorción para Ta₂O₅ y GO.

Al construir las gráficas de Tauc para la determinación de las brechas energéticas, se considera un coeficiente de correlación lineal (R^2) mayor a 0.99 para un mínimo de 60 valores en ajuste lineal y tener así una mayor precisión en la interpolación al eje horizontal, siendo esta intersección el valor del bandgap de cada muestra de acuerdo a la ecuación de Tauc.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se exponen los valores del bandgap para las muestras, así como los datos correspondientes a cada ajuste lineal. Se consideró una transición indirecta permitida $n=2$ para el cálculo del

bandgap ya que las muestras presentaron mejor ajuste lineal (R^2) para esta transición electrónica.

Tabla 7. Determinación del bandgap para cada muestra.

	Orden de la transición electrónica	Número de valores	Recta de regresión lineal			Bandgap	
			R^2	b	m	[eV]	λ [nm]
Ta ₂ O ₅	2	68	0.99990	-17.82775	4.59804	3.87725	319.774
GO	2	67	0.99813	-5.653990	2.22948	2.53601	488.895
MF	2	74	0.99977	-18.32002	4.73732	3.86717	320.607
AH	2	69	0.99977	-10.18818	2.60814	3.90630	317.395
AD-0	2	66	0.99931	-15.95114	4.05896	3.92986	315.493
AD-1	2	76	0.99846	-16.16348	4.12410	3.91927	316.345
AD-2	2	73	0.99949	-17.38685	4.45692	3.90109	317.819
AD-3	2	61	0.99976	-16.30311	4.18828	3.89255	318.517
AD-4	2	65	0.99969	-18.58673	4.77999	3.88845	318.852

De acuerdo con la Ilustración 35, en la que gráficamente se describe el bandgap de las muestras. El Ta₂O₅ tiene un bandgap experimentalmente reportado de 3.89 eV, el cual está dentro del intervalo de valores reportados que va de 3.8 a 4.2 eV.²⁰

En lo que respecta a las muestras con los diferentes tratamientos para conseguir el acoplamiento. Los valores del bandgap permanecen cercanos al valor de Ta₂O₅ obtenido experimentalmente, siguiendo un comportamiento que no es justamente el esperado si se desea mostrar un acoplamiento entre el Ta₂O₅ y el GO. Se esperaba

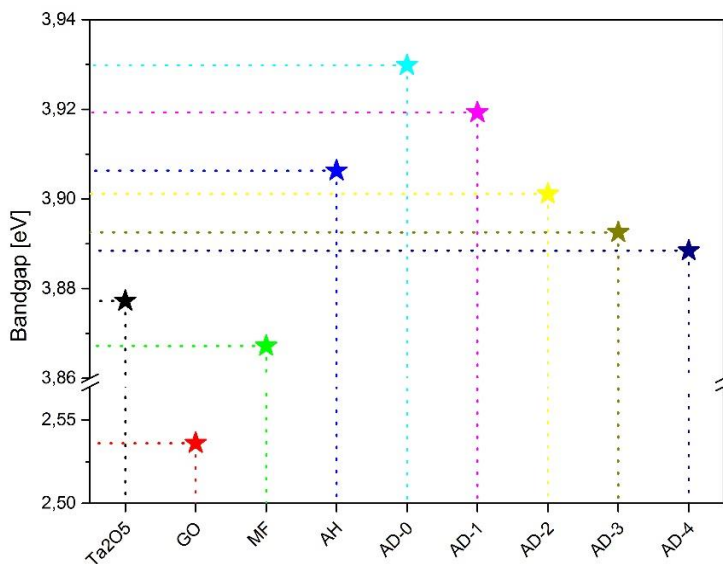


Ilustración 35. Bandgap experimentales.

que el bandgap fuera abatido a valores menores conforme incrementaba el tipo de estímulo con el que se induce este acoplamiento. Se considera que el tratamiento hidrotermal de mayor intensidad de estímulo, por los tiempos de tratamiento y la temperatura a que se sometió la mezcla de Ta₂O₅ y GO. Esta misma observación puede extenderse a los casos en los que la concentración de GO se disminuyó hasta valores en los que prácticamente era una fracción poco significativa al lado del área superficial de Ta₂O₅. En el caso de la mezcla física, ésta era prácticamente nuestro sistema de referencia, ya que no se había hecho ningún tratamiento que pudiera inducir el acoplamiento. Aquí solo esperábamos el valor del bandgap del Ta₂O₅ ya que solo se trataba de una mezcla mecánica en la que el efecto de proximidad de los granos de Ta₂O₅ y GO no debería producir acoplamiento alguno. En la propuesta experimental del párrafo anterior se omitió la presencia del tensoactivo en la dispersión. Al realizar la dispersión de la disolución madre (AD-0, una relación 1:1 con respecto al área superficial de Ta₂O₅ y GO), un tensoactivo tendría el efecto de promover una mejor dispersión de las partículas de los componentes, llevando éstas del caso definido como bulto, a un caso de partículas muy pequeñas disgregadas y con una gran área superficial (más reactivas, en principio). También se espera que las partículas, al estar cubiertas por el tensoactivo tengan también una mayor estabilidad en el medio (etanol-agua 50:50 V/V). De esta forma se conseguiría una mejor proximidad entre las partículas de Ta₂O₅ y GO, de forma que pudieran estar intercaladas (caso 1:1). En el caso límite en el que el sistema es muy diluido en GO, y prácticamente se trata de puro Ta₂O₅, el valor del bandgap no llega a ser igual que el de este óxido. A menor tamaño de partícula o agregado, se espera que el bandgap aumente. Esta relación ha sido reportada en estudios de otros sistemas de semiconductores como ZnO y TiO₂, en los que se varía el tamaño de partícula de acuerdo con la ruta de síntesis, resultando es un aumento en el tamaño de su bandgap.⁵⁷

6.2.4 Análisis térmicos

Se muestran los patrones termogravimétricos (termogramas) para las muestras estudiadas en la Ilustración 36, se presentan los resultados de la termogravimetría de las muestras Ta_2O_5 , MF, AD-0 y AH, con diferentes escalas. En las gráficas se muestra que la pérdida porcentual de masa como función de la temperatura de las muestras es mucho menor si se compara con el termograma de GO.

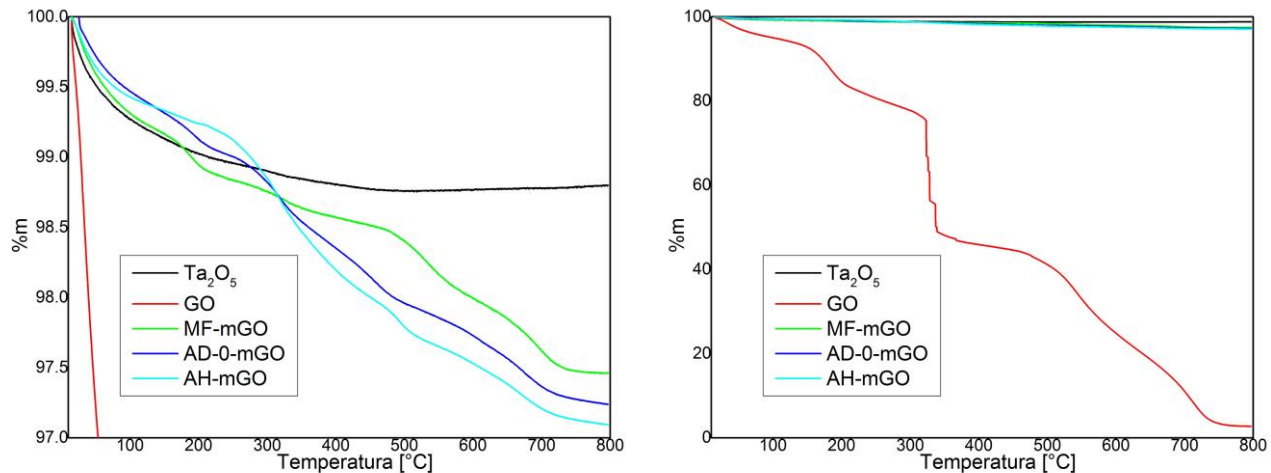


Ilustración 36. Termogramas para las muestras en estudio. MF, AD-0 y AH son tratadas en función de la fracción de óxido de grafeno presente en cada una.

El perfil que presenta el Ta_2O_5 es de esperar, debido a que es un óxido blanco muy estable a la pérdida de masa (1%) que podría deberse al poco material orgánico residual tras la ruta de síntesis con la octadecilamina, promoviendo la descomposición de materia orgánica en forma de dióxido de carbono, al ser un sólido con un ambiente rico en oxígeno del aire.

Como se puede observar en la ilustración 36, las muestras MF, AD-0 y AH, presentan una mayor pérdida de masa en comparación con Ta_2O_5 (3% de pérdida de masa). Considerando que la muestra MF contiene el mayor porcentaje de óxido de grafeno (5.5% en masa), es digno de notar que ésta presenta la menor pérdida de masa. Mientras que para AD-0 y AH, en las que su porcentaje de óxido de grafeno es menor (1.3% en masa), presentan mayor pérdida de masa.

Se puede observar en la ilustración 36 que la muestra GO se descompone en varios pasos hasta llegar a 3% de su masa inicial. El primer paso ocurre aproximadamente a 100°C que puede atribuirse a moléculas de agua atrapadas dentro de las láminas del óxido. El segundo, alrededor de 180-200°C ocasionado por la pérdida de grupos funcionales con oxígeno inestables anclados sobre el óxido de grafeno (hidróxilos, carboxilos, esteres, etc.) a esas temperaturas. El tercer paso, que ocurre después de 200°C y hasta 300°C, con un mayor cambio de masa del material puede deberse a grupos átomos de oxígeno (carbonilos y carboxilos) ligados a la red del óxido con mayor interacción, teniendo menor concentración sobre la superficie. El cuarto paso, que ocurre alrededor de 320°C puede asociarse al tamaño de la lámina del óxido de grafeno, que comienza por fragmentarse abruptamente por las partes terminales de la red de carbonos tanto sp^3 , como sp^2 , apreciándose por una marcada pendiente de la curva de descomposición. Un quinto paso, con un ligero cambio de masa se presenta de 500° a 700°C, puede deberse a la estabilidad de las redes antes de un último paso continuo, atribuido a la combustión de las redes carbono como grafito reportado de 620°C.⁵⁸

Las muestras MF, AD-0 y AH presentan una temperatura en la cual las curvas de descomposición se cruzan en 320°C. Esta temperatura está 3°C por debajo de la temperatura en la que se marca el cuarto paso de la descomposición del óxido de grafeno. Después de este punto los perfiles de las tres curvas cambian su posición en el perfil que mantenían en la pérdida de masa hasta antes de 320°C, dando menor pérdida de masa la muestra que posee un menor grado de incorporación (es una mezcla mecánica) entre las partículas del semiconductor y el óxido de grafeno (mezcla física, MF); y una mayor pérdida de masa para el compuesto de mayor grado de intercalación entre partículas (acoplamiento hidrotermal, AH).

La explicación del comportamiento de este termograma puede hacerse en dos partes, una para la región que aparece antes de 320°C, y la otra para la parte de temperatura más alta. Una vez que la máxima pendiente en la pérdida de masa de la ilustración 36 se presenta alrededor de 320°C y que se ha asociado con la pérdida de los grupos funcionales ricos en átomos de oxígeno (-OH, -COOH, -COO-, etc.)

que puede explicar el comportamiento de la región de temperatura menor de 320°C, como una región en la que existe una fuerte asociación entre las partículas de Ta₂O₅ y las láminas del GO. Así, podría decirse que la mezcla física de GO y Ta₂O₅ es la que más rápidamente pierde masa, debido a que la asociación entre GO y Ta₂O₅ es más débil y a que los grupos que hacen el anclaje solamente interactúan con la superficie del óxido de tantalio. Luego aparecen, con menor pendiente en el termograma, aquellas en las que se hizo un tratamiento con ultrasonido y aquella con un tratamiento posterior hidrotermal. En esta dos últimas la asociación entre las partículas de Ta₂O₅ y las de GO es más fuerte y el GO no es fácilmente oxidado, como en el caso de la mezcla MF. Después de 320°C, cuando ocurre la más rápida oxidación de GO, la situación se invierte y una vez que no existen grupos funcionales con los que puedan asociarse las partículas de Ta₂O₅ con las láminas de GO, el proceso de oxidación del GO está determinado por el grado de exposición de las láminas de GO ante el oxígeno a alta temperatura. Así, los sistemas con mayor dispersión, AD y AH serán los más susceptibles de perder masa por la oxidación de GO, una vez que no existen más grupos funcionales para la asociación con las partículas de Ta₂O₅. Esta observación también coincide con el comportamiento de la pendiente de la gráfica de la derecha de la Ilustración 36, en la que se ha asumido que la oxidación de GO ocurre por encima de 500°C y así es como se mantiene un valor casi constante en la pérdida de masa. Un comportamiento similar en la pendiente, pero a partir de 320°C se da justamente cuando los grupos funcionales del oxígeno que hacían fuerte la interacción de GO con Ta₂O₅ han sido eliminados térmicamente. Esta explicación también está reforzada por el comportamiento de la inflexión que se presenta a temperaturas en la vecindad de 800°C, donde el cambio de pendiente se da primero para las más dispersas y luego para aquellas en las que se asume que se preservan aun con su carácter de láminas (no dispersas) de GO las de la mezcla mecánica (MF) de GO y Ta₂O₅. Es también importante notar que el cambio de pendiente para AH y AD se da entre 320 y 700°C, en el caso de MF se extiende para comenzar hasta los 500°C; esto en corroboración del hecho de que las fases dispersas de GO son más susceptibles del fenómeno de oxidación que aquella fase en las que asumimos que

existen laminas que no han sido dispersadas por la mezcla física, todo esto una vez que los grupos funcionales de GO se han eliminado térmicamente.

La explicación anterior es también consistente con el estudio DSC. Las láminas de GO (línea roja) necesitan calor para conseguir un proceso conocido como fusión. La temperatura de fusión del grafeno es de alrededor de 3600°C y para el óxido de grafeno ésta varía como función de la composición química. La fusión de óxido de grafeno tiene, propiamente, que ver con el fenómeno de asociación que muestran sus láminas, muy probablemente relacionado con las interacciones entre los grupos funcionales sobre la estructura bidimensional del grafeno. Así, lo que puede notarse de la línea en rojo (GO sin mezclar) es que éste es un proceso endotérmico que se extiende paralelamente con la pérdida de masa del material, desde alrededor de 200°C y hasta ~640°C. Una vez que las mediciones de DSC se realizaron en aire y que la presencia de oxígeno facilita la oxidación del GO y del grafeno mismo, podríamos interpretar las curva de DSC con formadas por una compleja contribución de calores entre los que están el de fusión, y los implicados tanto en la perdida de grupo funcionales, como aquellos asociados con los procesos de oxidación del GO.

En la parte de la pendiente negativa, para los 4 sistemas (Ta_2O_5 , AD-0, MF y AH) mostrados en la ilustración 37, lo que puede apreciarse, teniendo como referencia

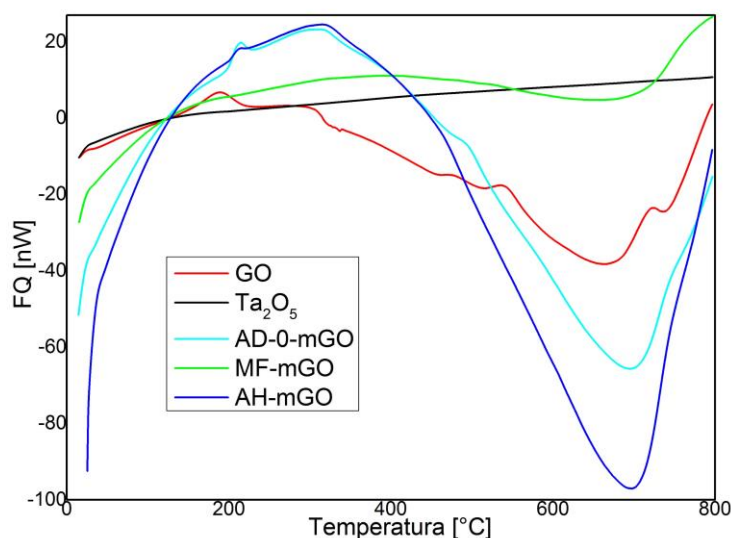


Ilustración 37. Patrones DSC.

al compuesto GO (línea roja), es que la mezcla física (5% de GO) tiene una pendiente negativa retrasada con respecto a los otros tres (el GO, AD-0 y AH). Lo anterior tendría que relacionarse con el comportamiento dominante del Ta_2O_5 , que parece comportarse como una referencia térmica. Aquí el conjunto GO- Ta_2O_5 se comporta como si se tratara de un solo compuesto hasta que la fusión de GO comienza a aparecer, alrededor de 400°C. De las fases dispersas AH y AD-0, puede decirse que aunque porcentualmente presentan menor contenido de GO (1.3%) que la mezcla física, el efecto de la fusión parece más manifiesto. La razón de esto podría asociarse con el grado de dispersión que existe en ambos sistemas y se trata de una mayor demanda de calor para conseguir la asociación de las láminas de GO. El proceso no está bien entendido en la literatura, ya que se esperaría que este fuera un proceso exotérmico, dada la importancia de las interacciones entre los grupos funcionales por encima de la estructura bidimensional de las láminas de grafeno. La fusión en AD-0 y AH aparecen retrasadas (menos que la de MF) con respecto a la de GO puro y posiblemente el retraso esté relacionado con la dispersión en ambas fases (ya que la fracción de GO es la misma); sin embargo, la magnitud del calor implicado en la fusión es mayor en el caso de la muestra AH, que pensamos que tendría que presentar más dispersión que aquella que fue sonicada (AD-0).

En resumen, la magnitud del calor involucrado parece estar relacionado con el grado de dispersión de la mezcla GO- Ta_2O_5 . De la misma forma el retraso en la aparición de la temperatura de fusión tendría que estar asociado con el grado de dispersión de la mezcla, y mientras más dispersa esté, más fácilmente se iniciara el proceso de fusión (menor temperatura). Por encima de ~700°C el proceso dominante es la oxidación de la estructura carbonada. Este es un proceso marcadamente exotérmico y si observamos las pendientes de las 4 curvas (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), podría concluirse que existe un efecto de facilitación de la oxidación del GO por la presencia de Ta_2O_5 ; sería un efecto catalítico de la oxidación, que será más manifiesto, mientras más dispersas estén las fases. Así, la dependencia térmica de la oxidación de la estructura carbonada es incrementada para AH más que para AD-0, y ésta es ligeramente mejor que la

del GO puro; en cambio la de MF, muestra muy poco el efecto del Ta₂O₅, posiblemente por el menor grado de mezclado entre estas fases.

Tabla 8. Pendientes de las curvas de calor hacia la fusión de las muestras.

Muestra	Pendiente [nW °C ⁻¹]
MF	-0.03981
AD-0	-454.77278
AH	-1028.72914

6.2.5 Espectroscopía Raman

Los estudios de espectroscopía Raman se realizaron para las muestras Ta₂O₅, GO, MF, AD-0 y AH. Ilustración 38.

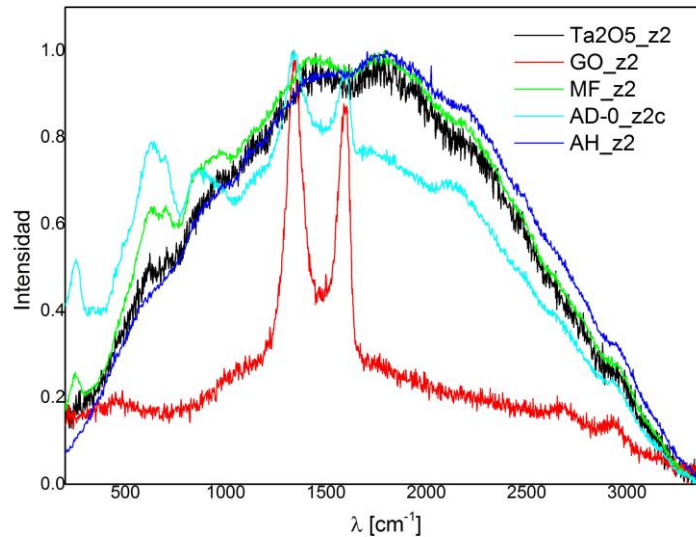


Ilustración 38. Espectros Raman de las muestras Ta₂O₅, GO, MF, AD-0 y AH.

Los sistemas de referencia obligados en este caso son los espectros de Ta₂O₅ y GO; a partir de estos se pretende observar la manera en que las vibraciones Raman se ven afectadas ya sea por la mezcla física de Ta₂O₅-GO o por tratamientos de sonicación e hidrotérmica a que fueron sometidas las muestras AD-0 y AH.. El sistema GO presenta bandas vibracionales características en espectroscopía Raman, las bandas G (1585 cm⁻¹) y 2D (2700 cm⁻¹) asociados con el primer y segundo orden permitido E_{2g}, que se atribuyen a la alta concentración de defectos originada durante el proceso de oxidación del grafeno y también a las vibracionales radiales de acercamiento frontales. La banda D (1350 cm⁻¹), se relaciona con los modos vibracionales A_{1g}, asociados a modos de “respiración” (contracción-expansión de ciclos y ciclos aromáticos) que ocurren con la reducción de óxido de grafeno al estado basal de grafeno.⁵⁹

La muestra Ta₂O₅ describe un comportamiento sin señales reconocibles a la espectroscopía, y manteniendo el mismo perfil están los espectros de las muestras

MF y AH. Siendo la muestra AD-0, la única que presenta las señales G y D, características del óxido de grafeno.

El comportamiento de la muestra MF, es explicable sobre la base de que se trata de la mezcla física de ambas fases (GO y Ta₂O₅) y es de esperarse que se muestren las características espectroscópicas de ambos en la mezcla. Los espectros Raman que marcan un ligero cambio son el de MF y AD-0, en los que se intensifica las señales de 750 y 940 cm⁻¹ y sorpresivamente la muestra AH parece no mostrar efecto alguno del intento de acoplamiento por procedimiento hidrotermal. En los espectros Raman está presente por otro lado, el efecto de la dilución de GO en Ta₂O₅, ya que tanto AH como AD-0 contienen solo el 1.3% de masa de GO en la mezcla. Por lo demás, no encontramos modos vibracionales Raman que pudieran hacer distintos a los sistemas acoplados de aquello en los que se hizo una mezcla física de las fases GO y Ta₂O₅.

7 Conclusiones

De la realización del presente trabajo podemos concluir:

- a) Se tiene un buen procedimiento de síntesis para la obtención de $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ en fase nanoestructurada y con un tamaño de cristalita de aproximadamente 196 Å. Sobre esta estructura se trató de hacer el acoplamiento con la fase de óxido de grafeno.
- b) Se sintetizó óxido de grafeno mediante el método de Hummers y tanto esta fase como la de $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ fueron caracterizadas para su comparación con los reportes de la literatura.
- c) Se determinó el área superficial específica de $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$, para con base en ella hacer una propuesta de las proporciones de las fases a mezclar. En la mezcla de fases se utilizó una dispersión por ultrasonido (con y sin surfactante) y también un tratamiento hidrotermal con fase de añejamiento.
- d) La difracción de rayos X muestra que no existe un posible ordenamiento u orientación de estructuras cristalinas que pudiera tener origen en el acoplamiento de GO con $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$.
- e) Los análisis espectroscópicos con base en la ecuación de Tauc, muestran que no existe un corrimiento hacia menores frecuencias en las energías del bandgap que se obtiene a partir de la mezcla física de las fases; por el contrario, los valores del bandgap parecen mostrar el efecto de la reducción en el tamaño de los granos dispersados, mostrando un valor ligeramente mayor en el bandgap.
- f) El análisis de las curvas de termogravimetría y DSC son muy indicativos de una fuerte asociación entre las partículas de $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ y GO, aunque esta asociación no es suficiente para pensar en un acoplamiento entre ambas fases, la presencia de los componentes y el grado de intercalamiento entre ellas, resulta con un efecto catalítico para degradación óxido de grafeno.
- g) Los estudios de espectroscopía Raman, no parecen ser indicativos de la modificación de las vibraciones Raman en ambas fases que pudiera

originarse de la asociación. Sí, en cambio, muestran las características espectroscópicas (Raman) de ambas fases puras.

La hipótesis inicial comprendía la sensibilización del GO sobre el Ta₂O₅, de manera que al ser propuesto como un híbrido para la fotocatalisis, el GO abatiría el bandgap del Ta₂O₅ a un nivel energéticamente más accesible para reacciones fotocatalizadas como la ruptura del agua siendo aprovechable para ésta la mayor cantidad de energía del espectro solar. El aumento del bandgap dado el grado de intercalamiento refiera a que no se logró sensibilizar el óxido de tántalo con óxido de grafeno.

Finalmente es importante mencionar que esta investigación sigue en proceso, su enfoque es lograr un sistema híbrido para la fotocatalisis que lleve un menor costo energético y así sea viable su participación en reacciones fotocatalíticas.

8 Apéndices

8.1 Apéndice A. Resultados del estudio de rayos X

En esta sección se muestran los difractogramas originales de los componentes del sistema de estudio. Ilustración 39.

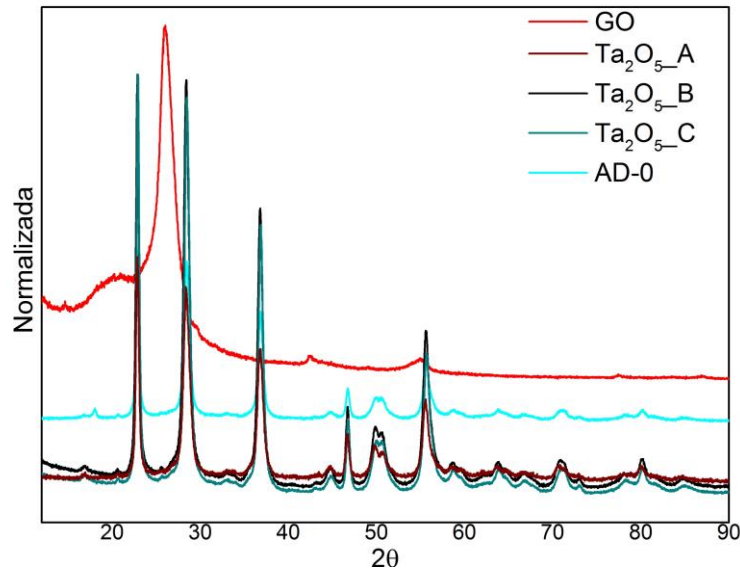


Ilustración 39. Difractogramas originales.

Al implicar mucho tiempo la ruta de síntesis y dadas las limitaciones de la bomba de digestión ácida, se realizaron tres síntesis del óxido de tántalo. El criterio para continuar con el trabajo fue tomar la muestra con el mayor lote sintetizado. De la muestra Ta₂O₅_C se obtuvieron 0.85 gramos, mientras que de las muestras Ta₂O₅_A y Ta₂O₅_B se obtuvo 0.83 gramos. Se encontró que la diferencia radicó en la forma de agregar el TaCl₅ y la octadecilamina.

8.2 Apéndice B. Resultados de la espectroscopía de reflectancia difusa

La determinación de coeficiente de absorción para cada muestra se calcula partiendo de la transmitancia, por lo cual se convierten los datos de absorbancia en transmitancia.

$$\text{Transmitancia} = 10^{-\text{absorbancia}}$$

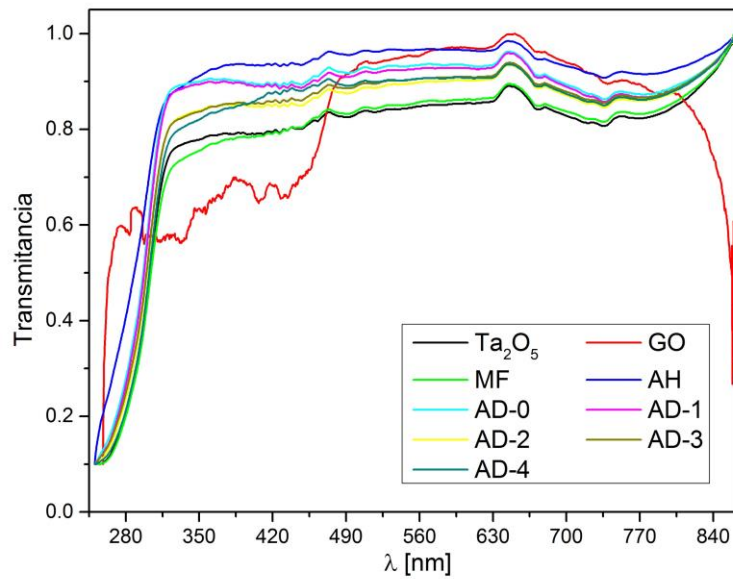


Ilustración 40. Transmitancia calculada.

A continuación, se muestran las gráficas de Tauc para la determinación de todos los bandgap.

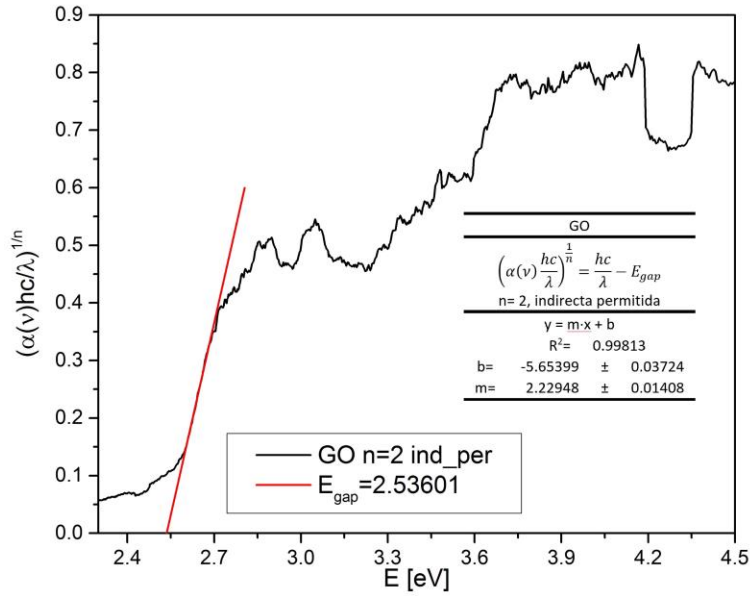


Ilustración 41. Gráfica de Tauc para la muestra GO, con transición indirecta permitida.

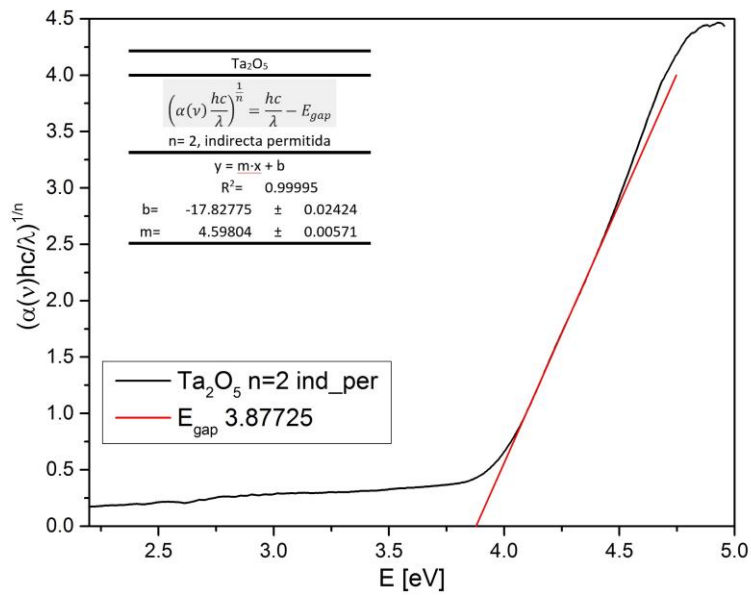


Ilustración 42. Gráfica de Tauc para la muestra Ta₂O₅, con transición indirecta permitida.

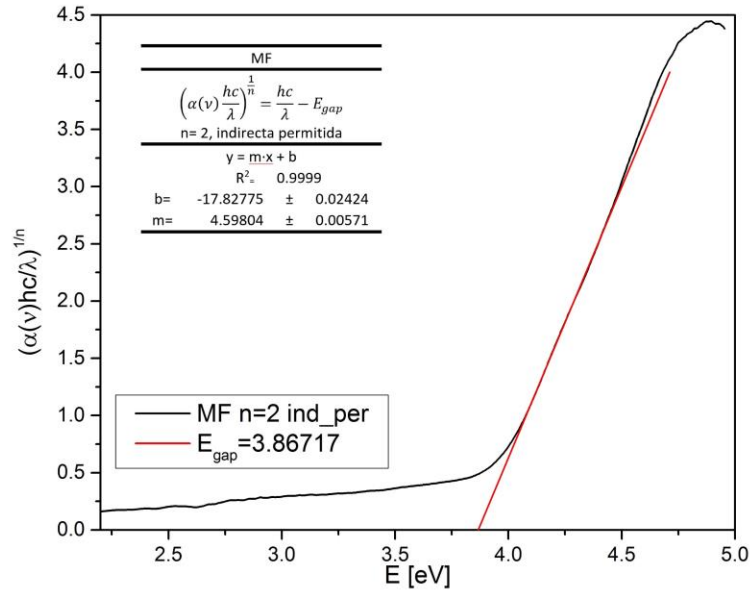


Ilustración 43. Gráfica de Tauc para la muestra MF, con transición indirecta permitida.

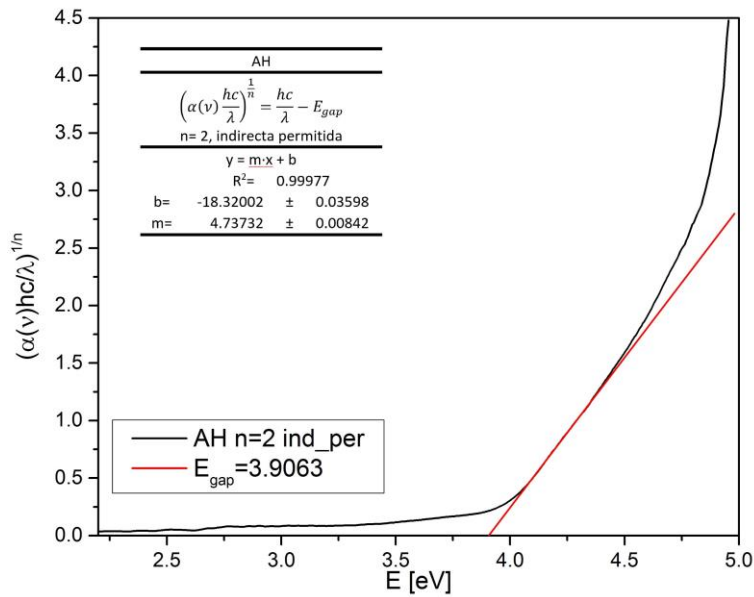


Ilustración 44. Gráfica de Tauc para la muestra AH, con transición indirecta permitida.

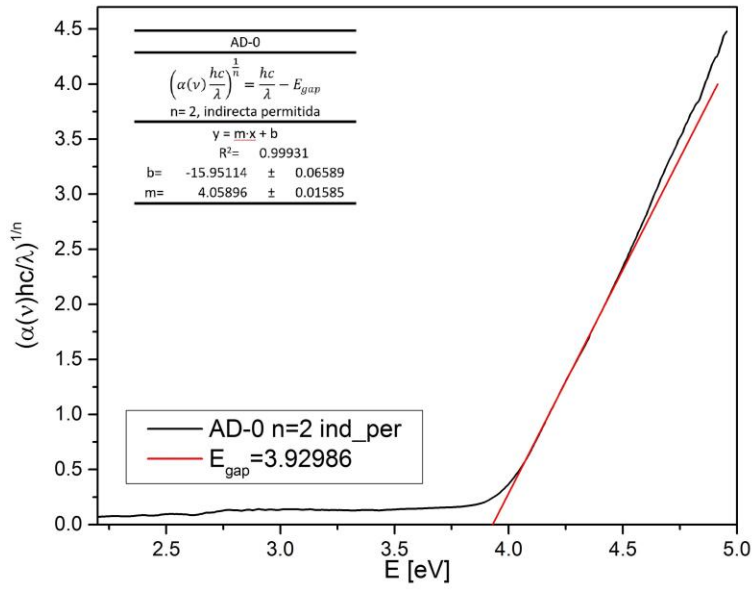


Ilustración 46. Gráfica de Tauc para la muestra AD-0 con transición indirecta permitida.

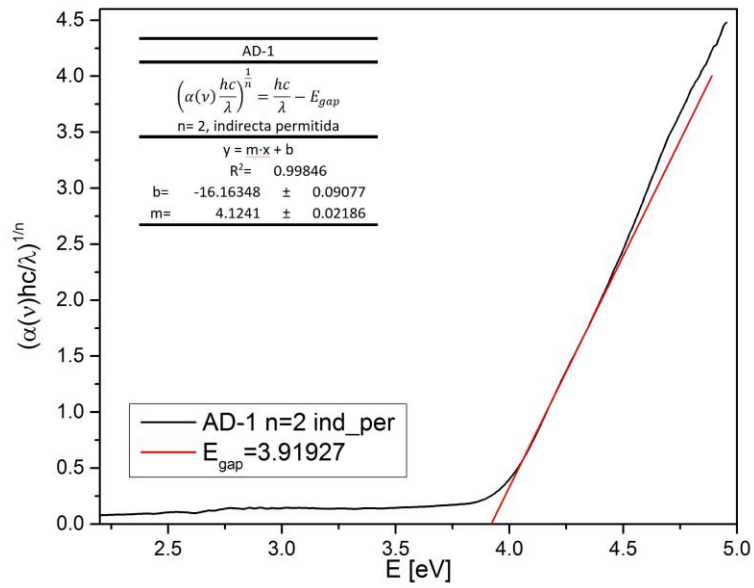


Ilustración 45. Gráfica de Tauc para la muestra AD-1 con transición indirecta permitida.

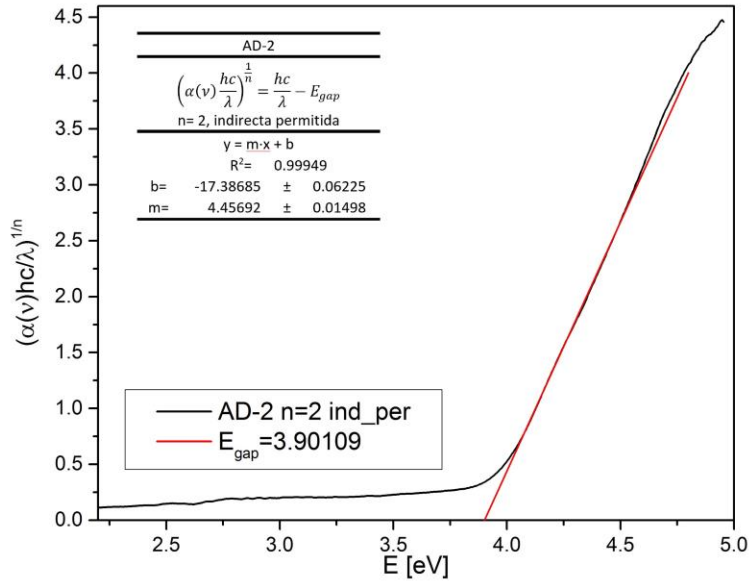


Ilustración 48. Gráfica de Tauc para la muestra AD-2, con transición indirecta permitida.

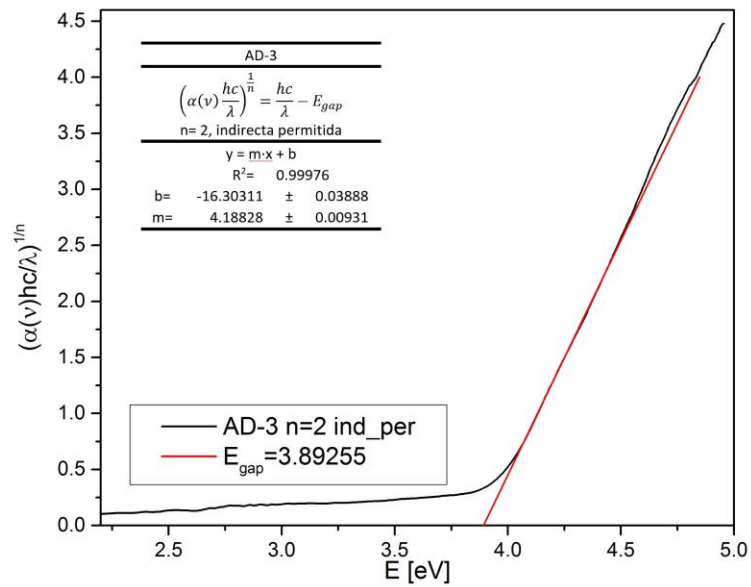


Ilustración 47. Gráfica de Tauc para la muestra AD-3, con transición indirecta permitida.

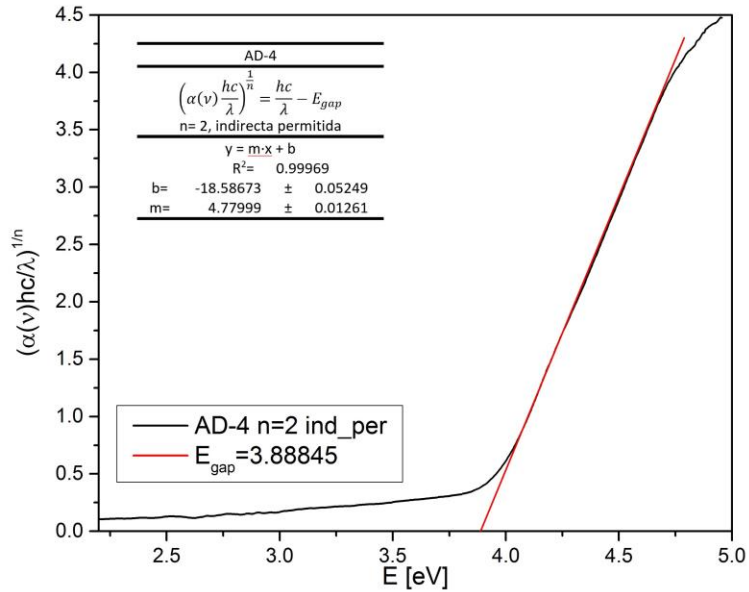


Ilustración 49. Gráfica de Tauc para la muestra AD-4, con transición indirecta permitida.

8.3 Apéndice C. Resultados de la espectroscopía Raman

La determinación de los espectros Raman, se lleva a cabo con un láser acoplado a un microscopio, donde el muestreo sobre la superficie de estudio es muy extenso. Se utilizan los datos para la comparación cualitativa dada su mayor nitidez al perfil de su espectro.

Se exponen los espectros obtenidos a las muestras Ta₂O₅, GO, MF AD-0 y AH en las diferentes zonas de escaneo y a diferentes intensidades del láser.

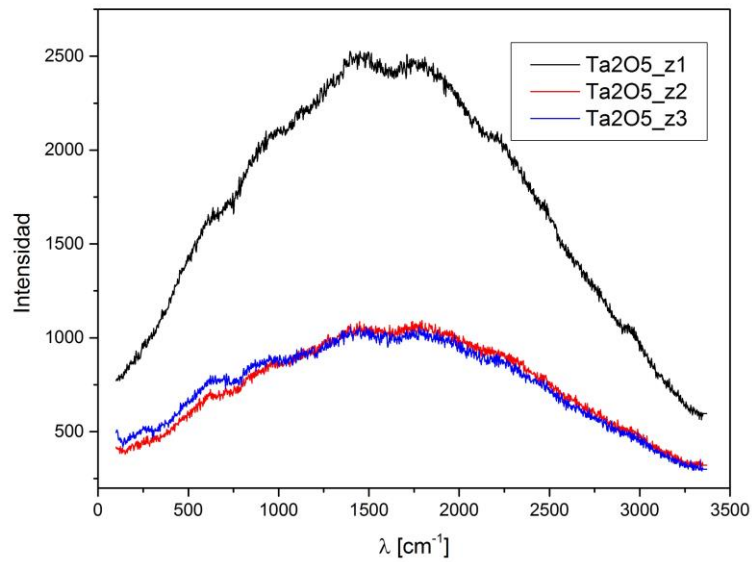


Ilustración 51. Espectros Raman para la muestra Ta_2O_5 en tres zonas a lo largo de la superficie de la muestra.

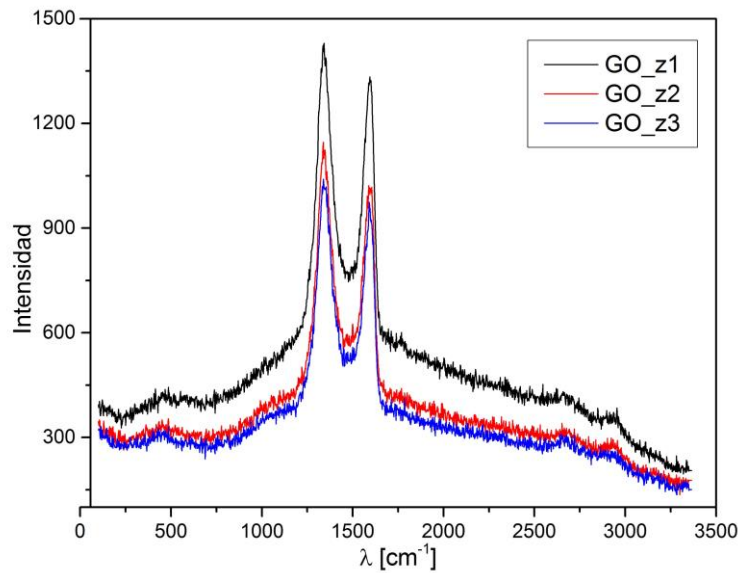


Ilustración 50. Espectros Raman para la muestra GO en tres zonas a lo largo de la superficie de la muestra.

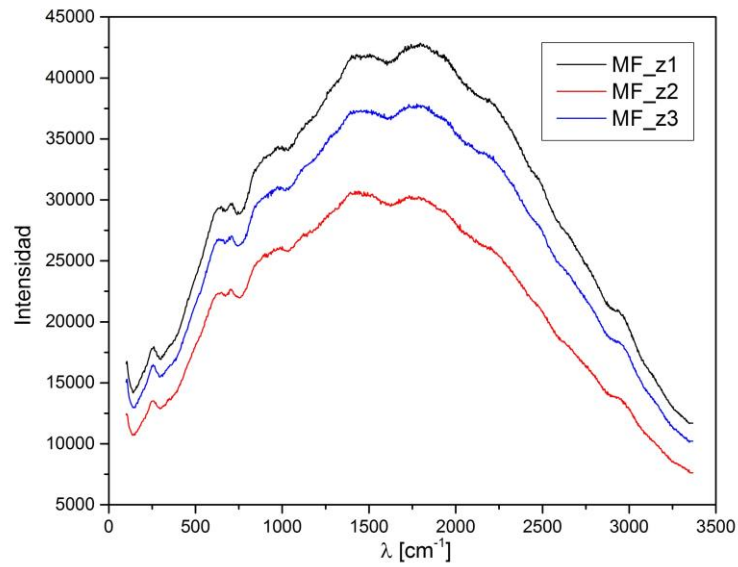


Ilustración 53. Espectros Raman para la muestra MF en tres zonas a lo largo de la superficie de la muestra.

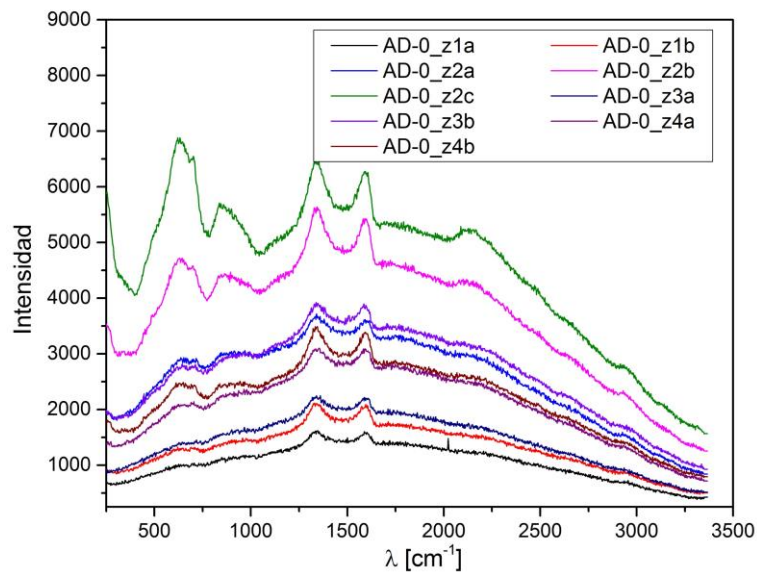


Ilustración 52. Espectros Raman para la muestra AD-0 en distintas zonas a lo largo de la superficie, modulando la intensidad del láser.

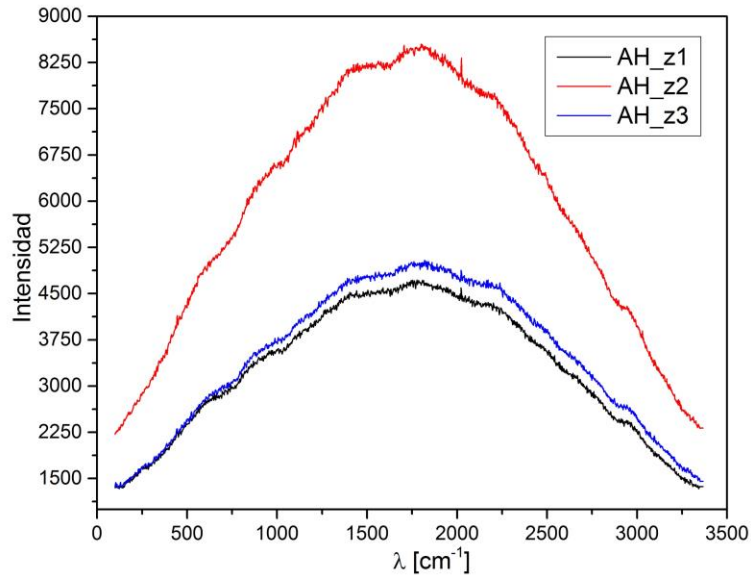


Ilustración 54. Espectros Raman para la muestra AH en tres zonas a lo largo de la muestra.

8.4 Apéndice D. Resultados de los análisis térmicos

El estudio DSC de las muestras nos refiere a las entalpías de combustión para las muestras. Por lo que el determinar las pendientes de las curvas nos expresa la mayor cantidad de calor de combustión para las muestras acopladas.

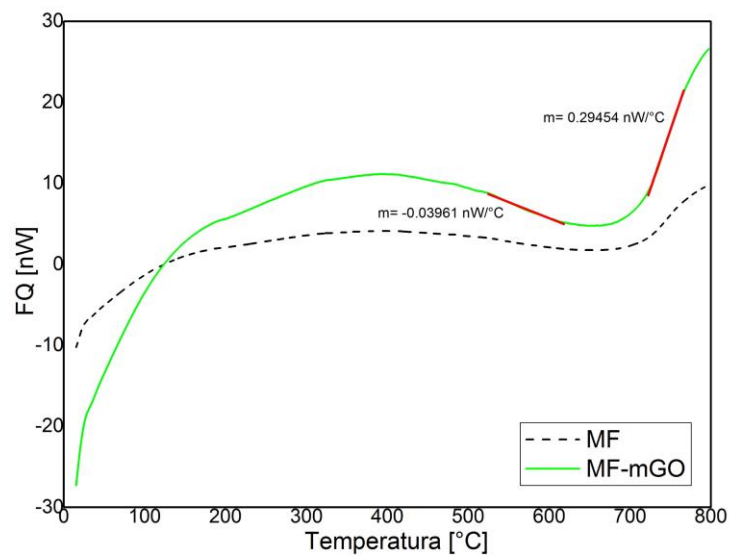


Ilustración 55. Curva de entalpía DSC para la muestra MF.

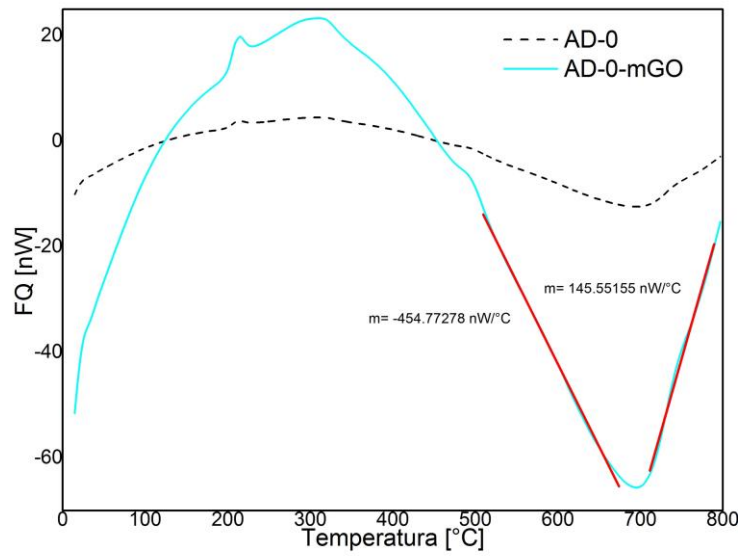


Ilustración 56. Curva de entalpía DSC para la muestra AD-0.

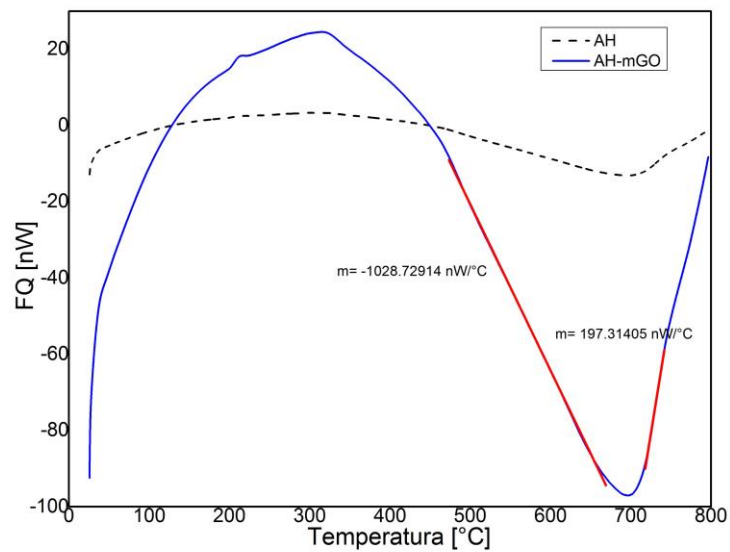


Ilustración 57. Curva de entalpía DSC para la muestra AH.

9 Bibliografía

1. Statistical Review of World Energy. (2015). Available at: www.bp.com/en/global/corporate/energy-econo. (Accessed: 10th January 2016)
2. Mooney, C. The truth about fracking. *Scientific American* 305, 80–5 (2011).
3. Station, P. & Sea, N. Situación energética actual. (2015).
4. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, 37–38 (1972).
5. Asociación Ibérica de la Fotocatálisis, pagina web. (2015). Available at: www.fotocatalisis.org/. (Accessed: 11th January 2016)
6. Alonso-Vante, N. Electroquímica y electrocatálisis Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, volumen Ib.(eBook). Santa Fe, New México, USA. El Cid Editor 1a, (2003).
7. De, G. Photocatalytic production of hydrogen and concomitant cleavage of industrial waste hydrogen sulphide. *International Journal of Hydrogen Energy* 20, 127–131 (1995).
8. Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 38, 253–278 (2009).
9. Tsuji, I., Kato, H., Kobayashi, H. & Kudo, A. Photocatalytic H₂ Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-Controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Their Surface Nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* 126, 13406–13413 (2004).
10. Bertani, R. Solids and surfaces. A chemist's view of bonding in extended structures. *Inorganica Chimica Acta* 168, 139 (1990).
11. Zuñiga, M. G. Introducción a la física electrónica. (2001).
12. Acosta, Virgilio, Cowan, Clyde L., Graham, B. J. Curso de Física Moderna. (Harla, 1975).
13. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. *American Journal of Physics* 35, (Wiley, 1967).
14. Ellis, Arthur B.; Geselbracht, Margret J.; Johnson, Brian J.; Lisensky, George C.; Robinson, W. R. Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion. (American Chemical Society, 1993).

15. Pankove, J. I. & Kiewit, D. A. Optical Processes in Semiconductors. *Journal of The Electrochemical Society* 119, 156C (1972).
16. López, R. H. *Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte*. (Universidad Nacional de San Luis, 2004).
17. Memming, R. in *Electrochemistry II* 143, 79–112 (Springer-Verlag, 2005).
18. Navarro Yerga, R. M., Álvarez Galván, M. C., del Valle, F., Villoria de la Mano, J. A. & Fierro, J. L. G. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation. *ChemSusChem* 2, 471–485 (2009).
19. Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L. & Soria, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 7, 127–144 (2006).
20. Manakasettharn, S. et al. Transparent and superhydrophobic Ta₂O₅ nanostructured thin films. *Optical Materials Express* 2, 214 (2012).
21. Chun, W. et al. Conduction and Valence Band Positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and Electrochemical Methods. *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 1798–1803 (2003).
22. Aleshina, L. a & Loginova, S. V. Rietveld analysis of X-ray diffraction pattern from β -Ta₂O₅ oxide. *Crystallography Reports* 47, 415–419 (2002).
23. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Mater.* 6, 183–191 (2007).
24. Novoselov, K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306, 666–669 (2004).
25. Nair, R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* 320, 1308 (2008).
26. Romano, V. M. A. Túnel de Klein en grafeno. (UNIVERSITAT DE LES ILLER BALEARS, 2012).
27. Pasricha, R. et al. Directed nanoparticle reduction on graphene. *Materials Today* 15, 118–125 (2012).
28. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* 80, 1339–1339 (1958).
29. Islam, A. et al. Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Square Planar Platinum(II) Diimine Dithiolate Complexes. *Inorganic Chemistry* 40, 5371–5380 (2001).
30. Wang, C.-M., Gerischer, H. & Heller, A. Palladium Catalysis of O₂ Reduction by Electrons Accumulated on TiO₂ Particles during Photoassisted Oxidation

of Organic Compounds. *Journal of the American Chemical Society* 114, 5230–5234 (1992).

31. Im, S. H. & Taghert, P. H. PDF receptor expression reveals direct interactions between circadian oscillators in *Drosophila*. *The Journal of comparative neurology* 518, 1925–45 (2010).
32. Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* 414, 338–344 (2001).
33. Macor, L. et al. Near-IR sensitization of wide band gap oxide semiconductor by axially anchored Si-naphthalocyanines. *Energy & Environmental Science* 2, 529 (2009).
34. Lobedank, J., Bellmann, E. & Bendig, J. Sensitized photocatalytic oxidation of herbicides using natural sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, 89–93 (1997).
35. Waseda, Y., Matsubara, E. & Shinoda, K. X-Ray Diffraction Crystallography. *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki* (Springer Berlin Heidelberg, 2011). doi:10.1007/978-3-642-16635-8
36. Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* 56, 978–982 (1939).
37. Ohtani, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11, 157–178 (2010).
38. Tauc, J. & Menth, A. States in the gap. *Journal of Non-Crystalline Solids* 8-10, 569–585 (1972).
39. Barton, D. G., Shtein, M., Wilson, R. D., Soled, S. L. & Iglesia, E. Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry B* 103, 630–640 (1999).
40. Ghobadi, N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *International Nano Letters* 3, 2 (2013).
41. No, a. Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors - Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra -. *Measurement* 2–3 (1800).
42. Collins, R. E. *Flow of Fluids through Porous Material*. (1961).
43. Mohanty, K. K. *Porous media: Fluid transport and pore structure*. By F. A. L. Dullien, Academic Press, 574 pp., 1992. *AIChE Journal* 38, 1303–1304 (1992).
44. BURWELL, R. L. in *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units—Appendix II* 1, 74–86 (Elsevier, 1976).

45. Paredes, J. ., Martínez-Alonso, A. & Tascón, J. M. . Application of scanning tunneling and atomic force microscopies to the characterization of microporous and mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 65, 93–126 (2003).
46. Sing, K. S. W. . D. H. E. R. A. W. H. M. R. A. P. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With special reference to the determination of surface area and porosity. *International Union of Pure and Applied Chemistry -Physical Chemistry Division* 603–619 (1986).
47. B. Condon, J. in *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis* (ed. Intergovernmental Panel on Climate Change) 53, 1–30 (Cambridge University Press, 2013).
48. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. J. H. *Fundamentos de Química Analítica*. (THOMSON, 1995). doi:10.1016/S0584-8547
49. Rubinson, Kenneth A.; Rubinson, J. F. *Analisis Instrumental*. (PEARSON EDUCACIÓN, S. A., 2001).
50. Marchewka, M. K., Janczak, J., Debrus, S., Baran, J. & Ratajczak, H. Crystal structure, vibrational spectra and nonlinear optical properties of tetrakis(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) bis(selenate) trihydrate crystal. *Solid State Sciences* 5, 643–652 (2003).
51. Buback, M. *Infrared and Raman Spectroscopy, Method and Applications*. *Vibrational Spectroscopy* 11, 163 (1996).
52. McMurry, J. *Química Orgánica*. (2004).
53. Schniepp, H. C. et al. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 8535–8539 (2006).
54. Vaughan, D. E. W. in *From Zeolites to Porous MOF Materials* (ed. Rroc. Roy, S.) 87–95 (Elsevier, 2007).
55. Terao, N. Structure des Oxides de Tantale. *Japanese Journal of Applied Physics* 6, 21–34 (1967).
56. Williams, J. M., Tilley, R. J. D., Harburn, G. & Williams, R. P. Interpretation of L-Ta₂O₅-type diffraction patterns in terms of a one-dimensional shift lattice. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 88, 325 (1992).
57. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* 95, 69–96 (1995).
58. Song, J., Wang, X. & Chang, C.-T. Preparation and Characterization of Graphene Oxide. *Journal of Nanomaterials* 2014, 1–6 (2014).

59. Claramunt, S. et al. The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide. *Journal of Physical Chemistry C* 119, 10123–10129 (2015).
60. Howarth, R. W., Ingraffea, A. & Engelder, T. Natural gas: Should fracking stop? *Nature* 477, 271–275 (2011).
61. Models, I. & Instruments, Q. Nova Operation Manual High Speed Gas Sorption Analyzer. Analyzer (2008).