



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio de la influencia de la modificación superficial de catalizadores Au/TiO₂
con Ga, Co, Fe y Ni para la producción fotocatalítica de H₂**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Emmanuel García Gaona



CIUDAD DE MEXICO, 2018



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: LUIS CEDEÑO CAERO

VOCAL: Profesor: AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE

SECRETARIO: Profesor: RODOLFO ZANELLA SPECIA

1er. SUPLENTE: Profesor: ANNA KOZINA

2° SUPLENTE: Profesor: HECTOR JAVIER MARTINEZ GRIMALDO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

ASESOR DEL TEMA:

Dr. RODOLFO ZANELLA SPECIA

SUSTENTANTE:

EMMANUEL GARCÍA GAONA

Agradecimientos

A los técnicos:

- Viridiana Maturano del ICAT-UNAM
- Adriana Tejeda del IIM-UNAM
- Iván Puente de la FQ-UNAM

A los proyectos:

- PAPIIT IN105416
- CONACYT PDCPN1216

Por el apoyo financiero otorgado.

A mi asesor, Dr. Rodolfo Zanella Specia por todo el apoyo que me otorgo desde que fue mi profesor y me dio la oportunidad de poder realizar mi servicio social, estancia académica y este trabajo, por todos los conocimientos compartidos, el tiempo y la paciencia conmigo, muchas gracias.

A la Dra. Celina Barrios, por todo en tan poco tiempo en el que trabajamos, gracias por ayudarme con su trato, su tiempo y el compartir su conocimiento y prácticas, de lo cual aprendí y le agradezco mucho.

A mis amigos y compañeros de la Facultad de Química, quiero agradecerles por todo el tiempo compartido, experiencias buenas y malas, las cuales me hicieron crecer, aprender y disfrutar de una manera increíble esta etapa de mi vida, la cual no la cambiaría por nada. Muchas gracias

A todas las personas que conocí en el Laboratorio de Materiales y Nanotecnología del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología muchas gracias por su amistad y es un placer haberlos conocido y haber trabajado con todos ustedes.

Dedicatoria

A mis padres y a mi hermano por todo el apoyo que me otorgaron, porque sin ellos yo no hubiera llegado hasta donde estoy ahora, por su gran ejemplo de querer superarme a mí mismo de trabajar siempre y no rendirme jamás. Gracias por sus regaños, por cuidarme y por sus enseñanzas de las cuales, aunque no lo parezca he aprendido mucho, son mi mayor ejemplo que seguir, no tengo como agradecer todo lo que me han dado sabiendo lo mucho que se esforzaron para poder otorgármelo. Se que con este trabajo solo es una pequeña forma de demostrarles y agradecerles, pero no lo hubiera podido lograr sin ustedes. Gracias por estar conmigo, los quiero mucho.

Tabla de contenido

Lista de figuras	1
Resumen	3
1. Introducción	4
1.1. Aspectos generales.....	4
1.2. Producción de hidrógeno.....	9
1.3. Aspectos de la ruptura fotocatalítica de agua	11
1.4. Modificación de TiO ₂ con oro.....	14
1.5. TiO ₂	16
1.6. Método depósito-Precipitación	19
1.7. Tratamiento térmico de los catalizadores	19
1.8. Impregnación por el método de humedad incipiente	20
1.9. Método sol-gel.....	20
2. Hipótesis	22
3. Objetivos	23
3.1. Objetivo general	23
3.2. Objetivos particulares	23
4. Parte experimental	24
4.1. Síntesis sol gel de TiO ₂	24
4.2. Síntesis de los catalizadores de Au/TiO ₂	25
4.3. Tratamiento térmico de los catalizadores	27
4.4. Síntesis de los catalizadores de Au-M/TiO ₂	28
4.4.1. Impregnación por humedad incipiente-depósito precipitación con urea	28
4.4.2. Depósito precipitación con urea simultáneo.....	29
4.5. Síntesis de los catalizadores de M/TiO ₂	29

4.6.	Evaluación fotocatalítica.....	30
4.7.	Caracterizaciones.....	31
4.7.1.	Espectroscopia UV-visible – Reflectancia Difusa	31
4.7.2.	Difracción de rayos X (XRD)	32
4.7.3.	Área específica (BET).....	33
4.7.4.	Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDXS)	34
5.	Análisis de resultados	35
5.1.	Caracterización del soporte	35
5.1.1.	Difracción de rayos X (DRX).....	35
5.1.2.	Área Específica (BET)	36
5.2.	Síntesis de los fotocatalizadores	37
5.3.	Producción fotocatalítica de H ₂	40
5.4.	Caracterización por Espectroscopia UV-visible	46
	Conclusiones	52
	Anexos	53
	Anexo A.....	53
	Anexo B.....	54
	Referencias	55

Lista de figuras

Figura 1.1-1 Demanda mundial de petróleo por región (Miles de barriles diarios) [1].	5
Figura 1.1-2 Producción mundial de petróleo, principales países (Miles de barriles diarios) *Considera la producción de crudo más líquidos de gas [1].	6
Figura 1.1-3 Participación de las energías renovables en la generación de electricidad, 2012 [2].	7
Figura 1.2-1 Distribución de producción de hidrógeno (2008) [3].	10
Figura 1.2-2 Distribución de la producción de hidrógeno por energético [3].	10
Figura 1.3-1 Representación esquemática del mecanismo convencional de la ruptura fotocatalítica del agua.	13
Figura 1.5-1 Estructura del rutilo.	17
Figura 1.5-2 Estructura de la anatasa	18
Figura 4.1-1 Modelo del sistema de sol-gel.	25
Figura 4.2-1 Diagrama depósito-precipitación con urea (DPU) usando un reactor de doble pared tipo batch con agitación constante con recirculación de agua para el control de la temperatura.[22].	26
Figura 4.3-1 Representación gráfica del tratamiento térmico controlando el calentamiento hasta los 300°C.	27
Figura 4.3-2 Horno para realizar el tratamiento térmico a los catalizadores con un reactor tipo "U" [22]	28
Figura 4.6-1 Diagrama del equipo para evaluación catalítica.	31
Figura 5.1-1 Difracción de rayos X de los materiales obtenidos por sol-gel (trazo negro, material seco) y sometidos a un tratamiento térmico a 500°C en mufla (trazo rojo, material calcinado).	35
Figura 5.1-2 Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ del soporte TiO ₂ y las propiedades texturales del material sintetizado.	36
Figura 5.1-3 Distribución de tamaño de poro de TiO ₂ calcinado	37
Figura 5.3-1 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de gramos de Au de los catalizadores de Au-M/TiO ₂ por la técnica de impregnación-DPU.	40
Figura 5.3-2 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de moles de Au de los catalizadores de Au-M/TiO ₂ por la técnica impregnación-DPU.	41

Figura 5.3-3 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de gramos de Au de los catalizadores de Au-M/TiO ₂ por la técnica DPU-simultáneo.	41
Figura 5.3-4 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de moles de Au de los catalizadores de Au-M/TiO ₂ por la técnica DPU-simultáneo.	42
Figura 5.3-5 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de gramos de M de los catalizadores monometálicos M/TiO ₂ por la técnica impregnación.....	44
Figura 5.3-6 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de moles de M, de los catalizadores monometálicos M/TiO ₂ obtenidos por la técnica impregnación. ..	44
Figura 5.4-1 Espectroscopia UV-vis de los catalizadores bimetálicos y los dos catalizadores de referencia de Au calcinados (300°C con aire) usando el método Impregnación a humedad incipiente-depósito precipitación con urea.....	47
Figura 5.4-2 Espectroscopia UV-vis de los catalizadores bimetálicos y un catalizador de referencia de Au, calcinados (300°C con aire) usando el método doble-depósito precipitación con urea.	48
Figura 5.4-3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores bimetálicos y los dos catalizadores de referencia de Au calcinados (300°C con aire) usando el método impregnación a humedad incipiente- DPU.	49
Figura 5.4-4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores bimetálicos y un catalizador de referencia de Au calcinados (300°C con aire) usando el método DPU simultáneo.	49
Figura 5.4-5 Ejemplo del modelo de Tauc para obtener valor de banda prohibida sobre el catalizador Au 0.25% p/p.....	50

Resumen

En la actualidad los hidrocarburos son la principal fuente de energía, debido al consumo excesivo de estas energías, de igual manera el consumo de estas energías genera una emisión de gases contaminantes a la atmósfera, estos son conocidos como gases de efecto invernadero. Recientemente, el impacto ambiental y el aumento en la demanda de energía han impulsado la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovables.

Todos lo mencionado, nos llevan a la búsqueda de combustibles renovables para satisfacer las necesidades. En particular, el hidrógeno ha atraído la atención, ya que es considerado como fuente de energía renovable de combustión limpia.

Los catalizadores con base en nanopartículas de oro presentan gran actividad catalítica en las reacciones de abatimiento a la contaminación y producción de combustibles limpios. Uno de los soportes más utilizados para los catalizadores con base en nanopartículas de oro es el óxido de titanio, con el cual se obtiene una buna actividad catalítica.

En el presente trabajo se sintetizaron óxidos de titanio por la técnica de sol-gel, con la cual se pueden sintetizar materiales con características especiales, mediante este método se sintetizó el dióxido de titanio. Dicho óxido fue utilizado como soporte de los catalizadores de oro. Las nanopartículas de oro fueron depositadas mediante la técnica de depósito-precipitación, utilizando urea como agente precipitante para lograr la incorporación del oro sobre el soporte, variando el contenido de oro (0.25%, 0.5 % y 1%) para cada catalizador.

Los catalizadores obtenidos fueron sometidos a tratamientos térmicos, para poder obtener catalizadores bimetálicos, con la incorporación de metales (Fe, Ni, Ga y Co) por los métodos de impregnación y por deposición-precipitación. Todos los catalizadores obtenidos fueron sometidos a pruebas de actividad para evaluar su capacidad para producir hidrógeno, así como también a distintas técnicas de caracterización de los materiales, como el área específica, espectroscopia UV-visible, difracción de rayos X y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X.

1. Introducción

1.1. Aspectos generales

En los últimos años el crecimiento de la población mundial, el calentamiento global y otros factores han provocado un aumento en la demanda en el consumo de combustibles fósiles como principal fuente de energía con la perspectiva de una duración limitada de las reservas de petróleo, por lo que en los últimos años se ha buscado y desarrollado alternativas para estos combustibles. Este escenario muestra la urgencia para la generación de tecnología que permita la producción de energías provenientes de fuentes renovables y limpias tales como las energías mareomotriz, geotérmica, hidráulica y solar.

Como se mencionó, diversos factores provocan la búsqueda de nuevas fuentes de energía, pero se debe considerar que actualmente el combustible que más utilizamos son los hidrocarburos. En el año 2014, el consumo de petróleo se ubicó en 92,086 mbd (miles de barriles diarios), que representan 32.6% de la demanda mundial de energía. En segundo lugar se encuentra el carbón con 30.0%, gas natural con una participación del 23.7%, hidroenergía 6.8%, energía nuclear 4.4% y, por último, la energía renovable con 2.5% [1].

Dado que el consumo de petróleo se encuentra estrechamente relacionado con la actividad económica de cada país, la demanda de petróleo es muy alta, como se puede observar en la **Figura 1.1-1**, donde se compara la demanda de petróleo en 2013 y 2014 por región económica de los países del OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), No-OECD, Unión Europea y Ex Unión Soviética.

En el primer caso la demanda de los países OCDE se redujo en 1.2%, al pasar de 45,533 mbd a 45,057 mbd con lo que su participación en la demanda mundial fue de 48.3%. Desde 2006, la Región de Europa y Eurasia ha presentado reducciones anuales en el consumo de petróleo y en 2014 se mantuvo esta tendencia, ese año la demanda fue 1.2% menos que el año 2013. Esta reducción sostenida ha sido producto de un incremento en las medidas de eficiencia en el sector transporte, así como de un impulso al uso de las fuentes renovables [1].

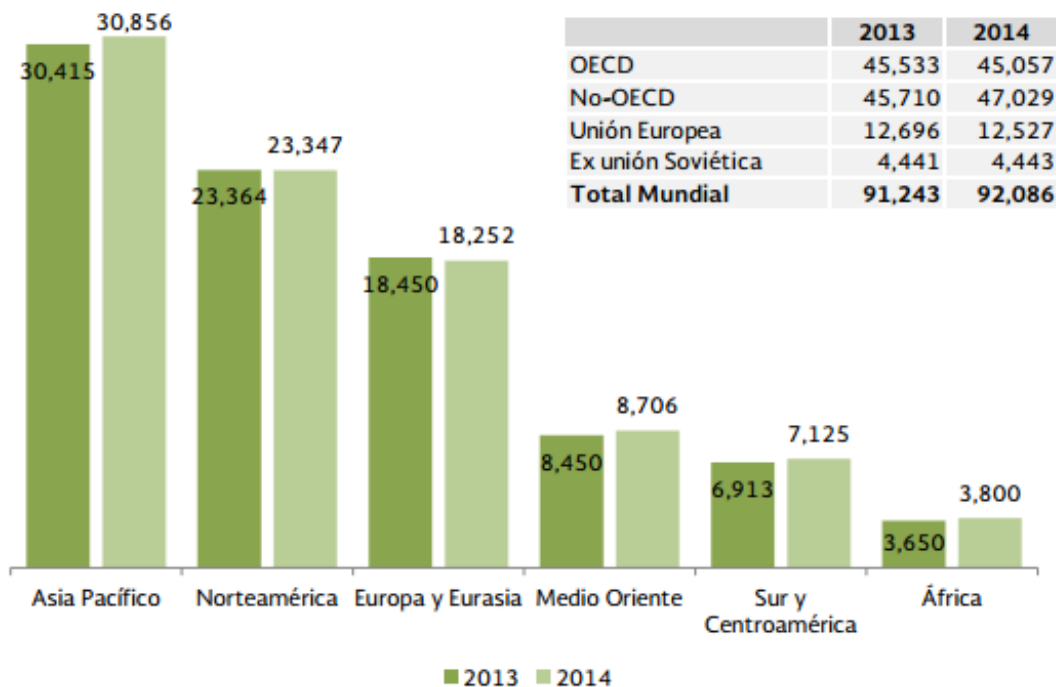


Figura 1.1-1 Demanda mundial de petróleo por región (Miles de barriles diarios) [1].

Durante 2014, Estados Unidos se convirtió en el primer productor de petróleo a nivel mundial. Con 11,644 mbd, 15.6% más a lo producido en 2013, su producción se ubicó por encima de Arabia Saudita y Rusia, gracias a la tecnología y a la inversión realizada en perforaciones hidráulicas de gas y petróleo de esquisto (que corresponde a un petróleo no convencional producido a partir de esquistos bituminosos mediante pirólisis, hidrogenación, o disolución térmica), (véase **Figura 1.1-2**).

En este sentido, el aumento de la producción de crudo de Estados Unidos durante los últimos años se explica principalmente, por la intensa explotación de los yacimientos en lutitas (“shale”) o rocas generadoras de hidrocarburos de muy baja permeabilidad y de relativa baja productividad. En cuanto a niveles de producción le siguen Arabia Saudita en segundo lugar con 11,505 mbd, 1.0% más respecto a 2013.

En relación con México, en 2014 su producción fue 3.3% menor comparada con 2013, para sumar un total 2,788 mbd. A mediados de 2014, la producción de Petróleos Mexicanos (PEMEX) mostró una declinación asociada en su mayor parte a la declinación natural de Cantarell.

Si bien Venezuela es el país con el mayor nivel de reservas de petróleo a nivel mundial,

esto contrasta con su nivel de producción de petróleo, ya que en 2014 su producción representó tan sólo 3.3% del total mundial. De hecho, los datos aseguran que la nación sudamericana lleva una década disminuyendo su producción a una tasa promedio anual de -1.9%, lo que ya de por sí supone un grave problema por su evidente incapacidad para explotar los enormes recursos de los que dispone [1].

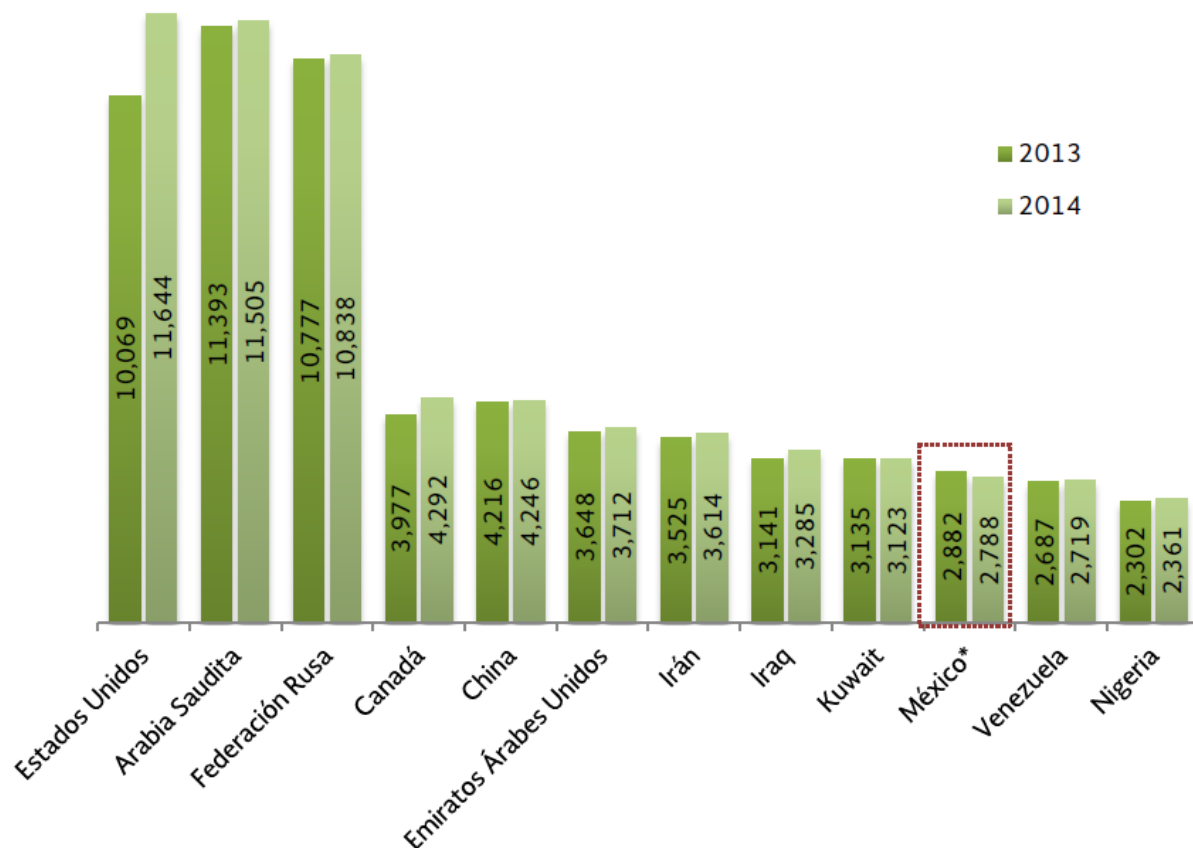


Figura 1.1-2 Producción mundial de petróleo, principales países (Miles de barriles diarios)

*Considera la producción de crudo más líquidos de gas [1].

En 2012 los países con mayor participación de generación de electricidad mediante fuentes renovables de energía fueron China, Estados Unidos, Brasil y Canadá. La suma de la generación de estos cuatro países representó un 49.2% de la generación renovable mundial. La matriz energética de estos tres países es considerablemente diferente entre sí. Mientras que en China y Estados Unidos las energías renovables no rebasen el 20% de su generación total, en Brasil supera el 80%. En general, México, Japón y Corea se

encuentra en la situación similar a China y Estados Unidos, a diferencia de Canadá, Chile, España y Alemania que tienen una mayor participación de energía renovables. En la **Figura 1.1-3** se muestran las diferencias entre estos países [2].

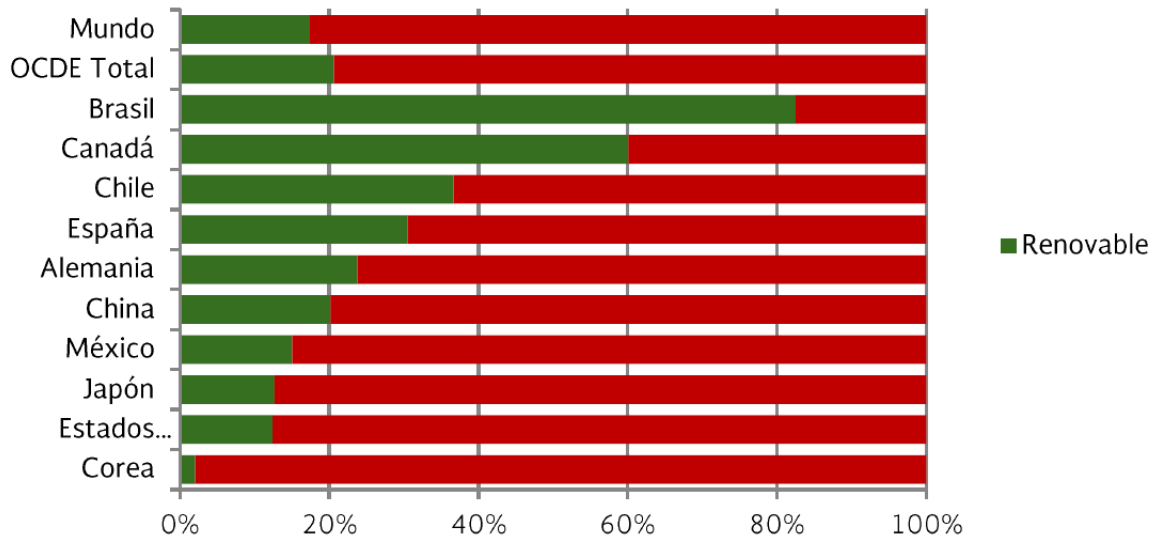


Figura 1.1-3 Participación de las energías renovables en la generación de electricidad, 2012 [2].

Con todo lo mencionado sobre la limitación en energías, nos hace observar a las fuentes energéticas renovables, en particular el H₂ el que se ha convertido en una potencial fuente energética en los últimos años y al cual también se le ha dedicado un gran esfuerzo para su investigación. Además, se sabe que las propiedades del hidrógeno tanto físicas como químicas son diferentes de los demás combustibles, un inconveniente que tendría sería que en la naturaleza se encuentra combinado con otros compuestos, como en los hidrocarburos o el agua y difícilmente se encuentra H₂ solo.

Por lo comentado anteriormente sabemos que el hidrógeno no se encuentra de manera natural, por lo que se debe considerar el procedimiento de obtención, siendo este un problema a futuro para poder cubrir una demanda máxima de energía, tomando en cuenta que es uno de los campos en los que en los últimos años más recursos se han estudiado e invertido. Una vez producido el hidrógeno, sus propiedades químicas y físicas, dificultan su manipulación, almacenaje, transporte y distribución.

Con estas limitaciones del hidrógeno como fuente alternativa de combustible representan un desafío que debe responder a esta interrogante. ¿Por qué ese fuerte apoyo para usarlo como una nueva fuente de energía? Para responder esto debemos considerar en principio tres razones: la eficiencia energética, su dependencia energética y su efecto al medio ambiente.

La eficiencia energética. La energía química del hidrógeno puede ser convertida de forma directa en energía eléctrica, sin el paso intermedio del accionamiento térmico de un ciclo de potencia. Esta conversión directa se lleva a cabo en las llamadas pilas de combustible, capaces de convertir por medios electroquímicos la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. La supresión del ciclo termodinámico intermedio permite superar las limitaciones impuestas por el rendimiento del ciclo de Carnot, alcanzándose así elevados rendimientos energéticos [3]. La energía eléctrica producida puede emplearse tanto con fines estacionarios (electricidad como energía final para consumidores industriales domésticos y de servicios) como con fines de transporte, mediante su uso en vehículos eléctricos. Incluso se puede emplear en aplicaciones portátiles en las que la típica batería sería reemplazada por un cartucho de hidrógeno o metanol y una pila de combustible.

Dependencia energética. En la actualidad hay una fuerte dependencia de los combustibles fósiles, de los que quedan cantidades finitas. Esta limitación de reservas va unida en muchas ocasiones a una elevada concentración de los yacimientos, lo que facilita presiones políticas por parte de los países productores (**Figura 1.1-2**). Si bien el hidrógeno no es una fuente energética sí facilita el transporte y almacenamiento de ellas, y puede ser producido a partir de fuentes renovables y nucleares, por lo que puede jugar un papel importante en cuanto a la reducción de la dependencia energética, que también se ve favorecida por el elevado rendimiento en la conversión.

Medioambientales. Aunque de manera indirecta las razones anteriores repercuten de manera favorable en el medio ambiente, existe una ventaja adicional para el uso con fines energéticos del hidrógeno: su combustión sólo libera vapor de agua, libre de CO₂. Esto supone que si en el proceso de producción no se ha emitido CO₂, la producción de electricidad a partir de hidrógeno está libre de emisiones de CO₂, al igual que la electricidad producida por vía renovable y nuclear [3].

1.2. Producción de hidrógeno

El hidrógeno es uno de los combustibles ideales para el futuro, ya que se puede producir mediante la utilización de fuentes naturales y renovables como el agua y la energía solar. En muchos países el hidrógeno es calificado como una importante alternativa de energía limpia y sustentable, en comparación con los combustibles fósiles. El hidrógeno no se encuentra de manera aislada en la naturaleza debe ser obtenido por distintos procedimientos, siendo éste un problema y un desafío. Así, corresponde a uno de los campos en los que más recursos se están invirtiendo, pues muchas de las ventajas de su uso pueden quedar anuladas en función del procedimiento empleado en su obtención. Una vez producido, sus peculiares propiedades físicas y químicas dificultan en gran medida las tareas de manipulación, especialmente las relacionadas con su almacenamiento, transporte y distribución.

La industria química de producción de amoníaco, metanol y refinado de petróleo consume aproximadamente el 66% de la producción anual de H_2 , estimada en 35 millones de toneladas métricas (MTm). El resto de la producción se consume en otros procesos industriales. El hidrógeno se considera como un combustible ideal, dado que no emite gases de efecto invernadero durante la combustión [4].

Con la información que se presenta, en la **Figura (1.2-1)** se muestran la distribución de la producción mundial de hidrógeno, en el año 2008 de 49.5 millones de toneladas por año corresponde 67% al sector de la refinación y la petroquímica y 33 a otros sectores como es metalurgia, industria vidriera, farmacéutica y aeroespacial, entre otras.

Por otra parte, del porcentaje de distribución para la producción de hidrógeno corresponde al 48% mediante el uso de gas natural, que contrasta con el 4% que representa el proceso electrolítico, como se puede observar en la **Figura (1.2-2)**.

La distribución del consumo de hidrógeno a nivel mundial se clasifica por región de la siguiente manera: América del norte 79 %, Europa 14% y Asia, solo el 7 %. En Latinoamérica y el Medio Oriente se cuenta con un potencial enorme para producir hidrógeno.

En particular, la producción de H_2 por medio de procesos fotocatalíticos representa una alternativa sustentable para la sustitución de los combustibles fósiles; sin embargo, en la actualidad aún existen varios problemas que tienen que ser resueltos. Por ejemplo, se

deben desarrollar foto-reactores que permitan alcanzar una superficie irradiada a un bajo costo, tecnologías de captura y separación simultánea de los gases, etc.

- Metalurgia, vidrios, grasas, farmacéutica e industria aeroespacial
- Amoniaco, metanol y refinación

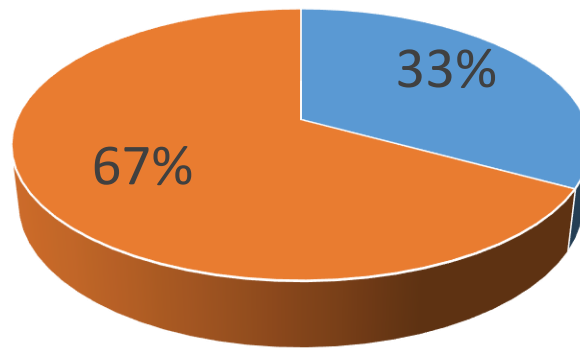


Figura 1.2-1 Distribución de producción de hidrógeno (2008) [3].

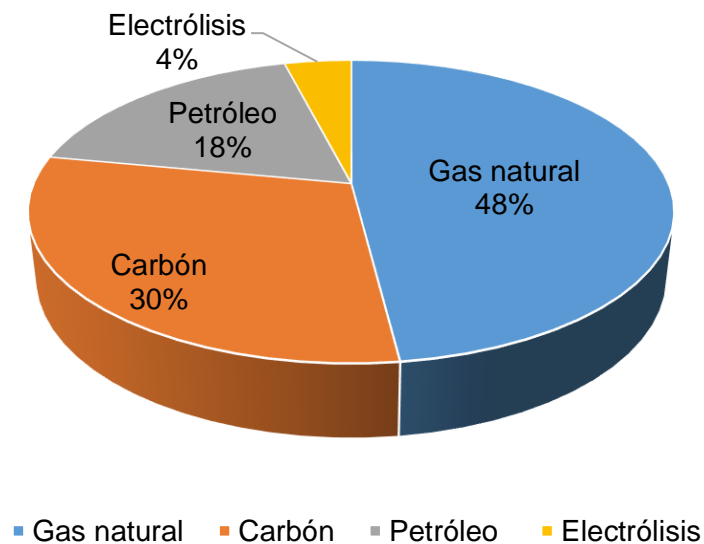


Figura 1.2-2 Distribución de la producción de hidrógeno por energético [3].

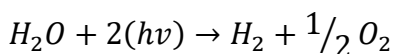
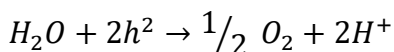
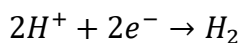
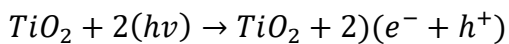
De acuerdo con los reportes de Hydrogen Analysis Resource Center (HARC), México produce en el Sistema Nacional de Refinación 198 000 ton/año que equivalen a 225 MMscfd, esto es 23.09 PJ y 6.61 TW-h en unidades energéticas.

Por lo que respecta al sector privado, México cuenta con 36 plantas para la generación de hidrógeno, con una capacidad instalada de 16 797 ton/año. Por reformación de gas natural con vapor, el sistema está conformado por 25 plantas con capacidad promedio de 536 Nm²/h/planta. Las seis plantas que operan mediante reformación de propano tienen capacidad de 400 Nm²/h/planta.

1.3. Aspectos de la ruptura fotocatalítica de agua

La producción de H₂ mediante procesos fotocatalíticos es un área de continuo y acelerado desarrollo en los últimos años, siendo particularmente atractivo debido a que se puede convertir energía lumínica en energía química [5]. La fotocatalisis se ha empleado para diversos procesos tales como descontaminación de aguas, desmineralizaciones y también para la producción de H₂. Uno de los procesos fotocatalíticos que han llamado la atención de la comunidad científica, corresponde a la reacción de ruptura de la molécula de agua (water splitting, WS) para la producción de H₂.

El proceso de ruptura fotocatalítica de agua implica la absorción de luz por un semiconductor para generar H₂. Los primeros estudios de esta reacción fueron llevados a cabo por Fujishima y Honda (1972), quienes reportaron la descomposición fotoelectrocatalítica del agua (es decir, con la ayuda del empleo de una corriente eléctrica externa) y estimaron el potencial redox de esta reacción en +1.23 eV. Las semi-reacciones y la reacción global se indican a continuación:



Por tanto, así se determinó que esta reacción puede llevarse a cabo en semiconductores

con una energía de banda prohibida (EBP) superior a 1.23 eV [6][7]. Este método de obtención de H₂ requiere que los materiales empleados como fotocatalizadores cumplan con algunos requisitos para obtener alta eficiencia hacia la reacción empleando luz visible para que la economía de H₂ sea factible. Estos requisitos son que el fotocatalizador tenga una energía de banda prohibida angosta que permita recolectar luz visible junto con una estructura de banda correcta, y que las cargas fotoinducidas en el fotocatalizador (electrones y huecos) sean separadas eficientemente para evitar su recombinación. Además, ambos portadores de cargas generados (electrones y huecos) deben migrar a la superficie del fotocatalizador para una evolución eficiente de H₂ (y O₂) hacia su respectivo sitio activo.

Una estructura de banda correcta significa que los niveles energéticos de la banda de conducción y de valencia del semiconductor deben satisfacer el requerimiento energético para alcanzar los potenciales de oxidación y de reducción del agua respectivamente (**Figura 1.3-1**) [8]. El nivel más bajo de la banda de conducción (BC) tiene que ser más negativo que el potencial redox del par H⁺/H₂ (0 V vs. ENH), mientras que el nivel más alto de la banda de valencia (BV) debe ser más positivo que el potencial redox del par O₂/H₂O (+1.23 v VS. ENH) [9].

El proceso de la ruptura fotocatalítica del agua comprende esquemáticamente las siguientes etapas:

- I. Foto-excitación: los fotones con energía suficiente se absorben por el semiconductor, de forma tal que se generan los portadores de carga, los pares electrón-hueco.
- II. Difusión de la carga: los electrones y huecos fotogenerados se difunden desde la masa del material hacia la superficie,
- III. Reacciones de reducción/oxidación: los portadores de carga sobre la superficie reaccionan con las especies adsorbidas[10].

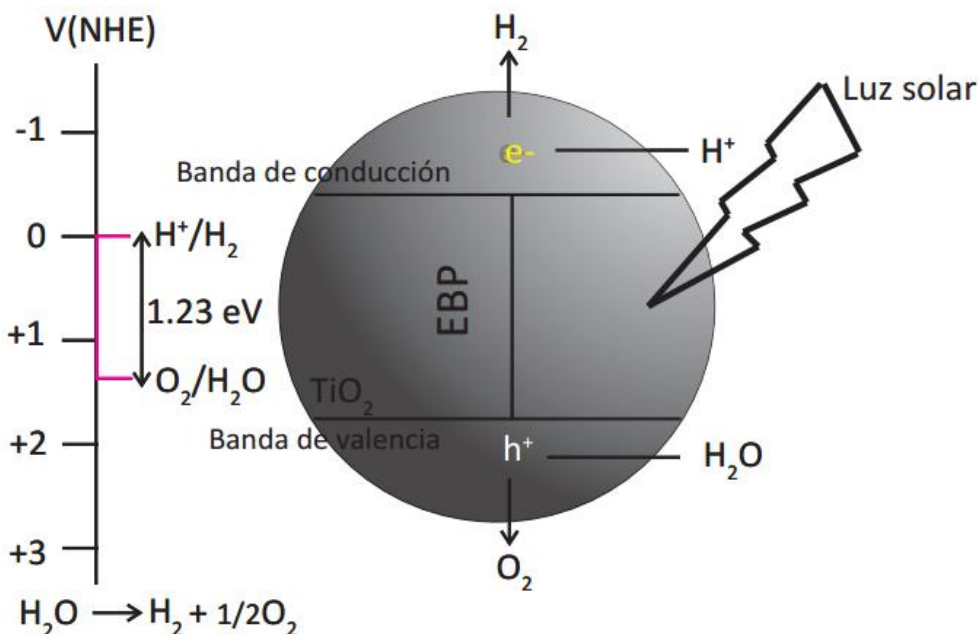


Figura 1.3-1 Representación esquemática del mecanismo convencional de la ruptura fotocatalítica del agua.

Las etapas antes mencionadas describen la descomposición fotocatalítica de agua en condiciones ideales. En la práctica, muchos son los factores que tienden a inhibir el proceso global de WS; por ejemplo, en la primera etapa, la absorción del fotón puede ser un factor limitante importante, que depende tanto de la absorción de la luz de todo el sistema de reacción como de las propiedades de absorción del semiconductor. En la segunda etapa, uno de los mayores obstáculos es la rápida recombinación de los portadores de carga, y en la última etapa generalmente la mayor limitación se encuentra asociada a las posiciones de la banda de valencia y de la banda de conducción con respecto a las potenciales redox del agua, haciendo este modo más difícil la transferencia de carga entre el semiconductor y las moléculas de agua. Además, se debe considerar también los fenómenos de adsorción/desorción de diferentes especies en la interfaz semiconductor-solución.

Algunas de las características deseables que deben satisfacer los semiconductores que se emplean en la reacción de WS son: i) ser estables en medio acuoso y no presentar foto-corrosión, ii) el nivel energético de su banda de conducción debe ser adecuado para llevar a cabo la reducción de la molécula de agua, de preferencia bajo irradiación con luz

visible, iii) alta eficiencia en la separación de cargas, es decir, que los electrones fotogenerados no se recombinen con los huecos en la banda de valencia, iv) no ser contaminante ni tóxico y finalmente, v) tener un costo de producción bajo.

El fotocatalizador más empleado para este tipo de reacciones fotocatalíticas es el TiO_2 , el cual puede ser activado con luz de una longitud de onda de 380 nm (correspondiente a la región UV)[11][12]. La inserción de impurezas de metales dentro de la red cristalina del TiO_2 , así como la modificación de la superficie del catalizador mediante el depósito de nanopartículas de metales nobles, como oro y plata, son procesos comúnmente empleados para reducir la energía de banda prohibida del TiO_2 . En general se puede modificar con nanopartículas metálicas o con otros óxidos (casi siempre en forma nanométrica).

1.4. Modificación de TiO_2 con oro

Desde el descubrimiento de M. Haruta y sus colaboradores en los años ochenta, acerca de que el oro puede ser catalíticamente activo cuando se encuentra disperso en forma de pequeñas partículas (<5 nm) sobre un soporte de óxido metálico, mediante el método de depósito-precipitación con hidróxido de sodio. Lo que estos descubrimientos provocaron fue el incremento por el estudio de estos sistemas no solo en reacciones catalíticas sino también en reacciones fotocatalítica y han provocado un avance en las investigaciones para entender por qué el oro en forma de nanopartículas presenta una mayor actividad.

Se ha demostrado que se produce un incremento de la fotoactividad para la ruptura de la molécula de agua mediante la modificación superficial de TiO_2 con nanoestructuras de metales nobles. El depósito con metales del tipo Au, Pt y Pd sobre TiO_2 es la configuración de fotocatalizador más empleada para la producción de H_2 vía el fotoreformado de orgánicos y ruptura fotocatalítica del agua, por lo que mejora la respuesta fotocatalítica hacia la iluminación. Esto se debe a que bajo irradiación UV, los electrones fotogenerados migran al nivel de Fermi (es el término utilizado para describir la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto. Este concepto proviene de las estadísticas de Fermi-Dirac) de las nanopartículas metálicas. Al mismo tiempo la barrera Schottky (una de las propiedades

más interesantes de cualquier metal-semiconductor (MS) de la interfaz es su altura de la barrera de Schottky (SBH). La SBH es la barrera de rectificación para la conducción eléctrica a través de la unión MS y, por lo tanto, es de vital importancia para el buen funcionamiento de cualquier dispositivo semiconductor) formada inhibe la migración inversa, por lo que se evita la recombinación de cargas. Cuando un metal y un semiconductor se ligan, forman una interfaz metal-semiconductor, lo que genera una redistribución de cargas significativa, debido al traslape de funciones de onda de ambos materiales. El metal que modifica al semiconductor no forma parte de la red del sólido, sino que se encuentra en fase separada en contacto con la interfaz del semiconductor [13]. Para obtener materiales estables, los metales usados en esta aproximación deben ser químicamente inertes, especialmente hacia la foto-oxidación.

Las nanopartículas de Au poseen la propiedad particular de cuantizar la carga, resultando en candidatos únicos para generar el equilibrio del nivel de Fermi [14]. El rol de mediador de las nanopartículas de Au para el almacenamiento de electrones y para transportar la carga a la interfaz TiO_2 -Au induce un efecto negativo en el nivel de Fermi de TiO_2 . Dado que el nivel se corre hacia un potencial más negativo, la separación de carga y el poder reductor de los compuestos Au- TiO_2 aumenta, lo cual beneficia la foto-reducción de H_2O a H_2 .

Las nanopartículas de oro no solo proveen un camino conveniente para direccionar el flujo de portadores de carga (lo que ayuda a evitar la recombinación del par electrón-hueco), sino que además exhibe la banda del plasmón característica en la región visible, debido a excitaciones colectivas de los electrones de las nanopartículas de oro.

Los catalizadores que contienen nanopartículas de Au, exhiben una buena perspectiva para aplicaciones en remediación ambiental y conversión energética, como WS, reducción de CO_2 y tratamiento de aguas residuales.

Se ha encontrado que la actividad de los catalizadores basados en oro depende de varios factores como son:

- El método y las condiciones de la síntesis.
- Tipo de soporte empleado
- Tamaño de las partículas de oro

- El tratamiento térmico
- Almacenamiento de los catalizadores

En este trabajo en los métodos de síntesis para obtener los catalizadores, el oro en forma de precursor de catalizador se encuentra como Au^{III} estado que se reduce a Au^0 con un tratamiento térmico en una corriente de aire para producir el catalizador activo. Durante la activación del catalizador en el aire, la reducción de oro se produce a través de la reacción de los átomos de oxígeno con el complejo de oro sin formar el Au_2O_3 , ya que tiene una entalpía positiva de formación de 19,3 KJ/mol. Es por esto por lo que se puede con un flujo de aire, reducir las especies de Au y obtener el catalizador activo.

1.5. TiO_2

El titanio es un metal de transición cuya configuración electrónica hace de este metal un elemento muy reactivo, puede adoptar los números de oxidación +2, +3, +4, por lo que cuenta con una elevada reactividad con el oxígeno. El dióxido de titanio es uno de los compuestos más blancos que existen, refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega, manteniendo su forma y color. Esto se debe a su alto índice de refracción (2.4) lo que ocasiona que sea muy opaco, por lo que refleja prácticamente toda la luz, incluso la ultravioleta y la que no es reflejada la absorbe incluso pulverizado o mezclado con otros elementos, es por esto por lo que es muy opaco. No presenta toxicidad y es muy estable en suspensiones acuosas.

En la actualidad, el TiO_2 es uno de los fotocatalizadores más utilizados en la ruptura fotocatalítica del agua debido a que cumple con la mayoría de las características mencionadas anteriormente. A pesar de las ventajas del TiO_2 , su eficiencia en la ruptura fotocatalítica del agua utilizando luz solar es muy baja, debido principalmente a que, por un lado, los electrones fotogenerados en la banda de conducción pueden recombinarse rápidamente con los huecos en la banda de valencia, liberando calor o luz. Por otro lado, la energía de banda prohibida del TiO_2 es aproximadamente 3.2 eV, por lo que sólo se puede utilizar luz ultravioleta para activarlo y solo se puede utilizar el 4% de la radiación que llega del sol.

Estudios recientes en el tema mostraron que la actividad de los catalizadores de Au/TiO_2 para la producción de H_2 en mezclas de metanol- agua, depende de la fase de soporte

empleada (anatasa, rutilo, brookita o mezclas de ellas) así como también de las propiedades específicas derivadas del método de depósito del Au [15].

Tanto el rutilo como la anatasa presentan los grupos octaédricos de átomos de oxígeno en torno a un átomo de titanio, la forma en la que estos grupos se disponen es lo que diferencia a ambas formas cristalinas.

La **Figura 1-5.1** muestra la estructura del rutilo, TiO_2 tetragonal. La **Figura 1-5.1(a)** detalla la celda unidad de cristalización que presenta el rutilo y la **Figura 1-5.1(b)** la disposición electrónica de átomos de titanio y oxígeno en esta forma cristalográfica. Se puede observar que tiene coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti[16].

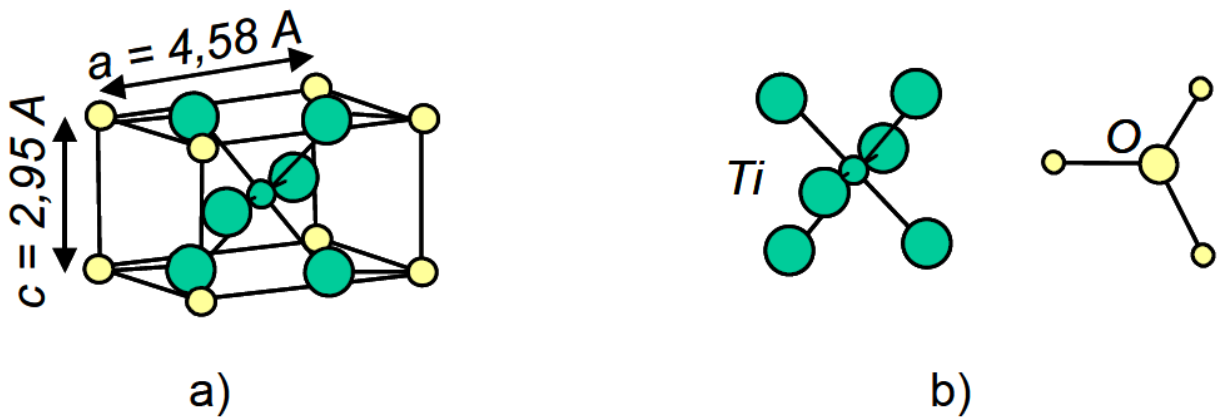


Figura 1.5-1 Estructura del rutilo.

La estructura cristalográfica de la anatasa (**Figura 1.5-2**) presenta igualmente coordinación 6:3 aunque su estructura es diferente a la del rutilo, ambos (rutilo y anatasa) son dos polimorfismos del TiO_2 tetragonal[16].

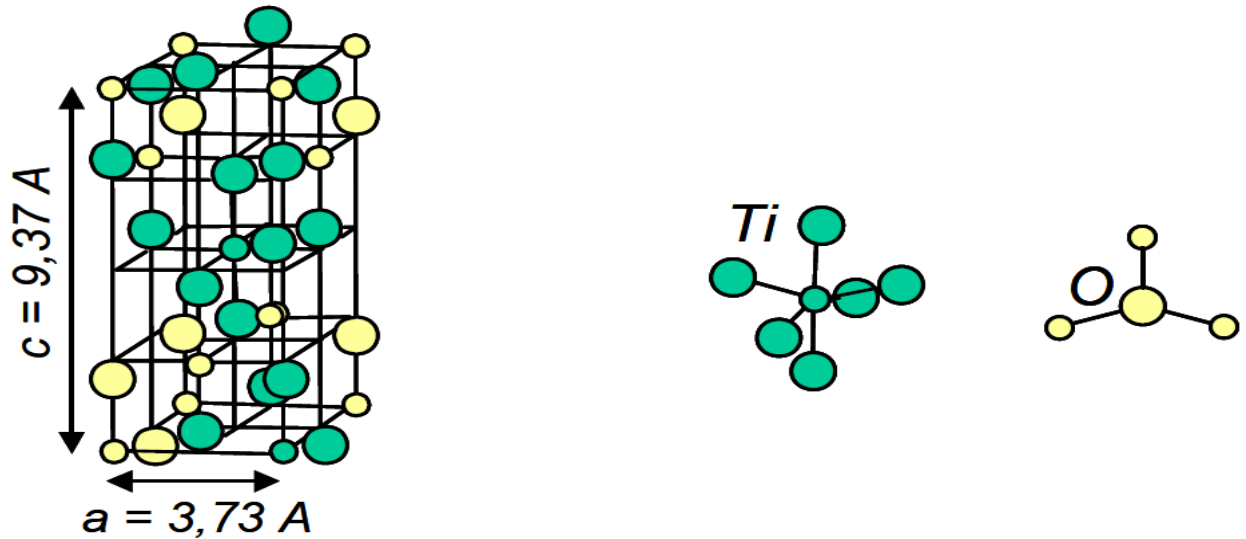


Figura 1.5-2 Estructura de la anatasa

Las razones de estas diferencias aún no se comprenden detalladamente por lo que se necesita de estudios detallados de dichos aspectos. En particular, la síntesis mediante el proceso sol-gel permite modular las proporciones obtenidas de las diferentes fases cristalinas, según el tratamiento térmico empleado.

El método sol-gel es una ruta química mediante la cual se puede sintetizar TiO_2 , donde se genera una mezcla de reactivos líquidos a nivel molecular, que permite producir materiales amorfos y policristalinos [17].

El método sol-gel se inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la posterior reacción de hidrólisis y condensación de este sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel expulsa el solvente y el agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento por lo general aún se tiene solvente y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico que permite adicionalmente eliminar los residuos orgánicos.

En el presente proyecto se plantea realizar la modificación de los catalizadores de Au/TiO_2 (obtenido mediante la técnica sol-gel) donde se le incorporarán metales (galio, cobalto, hierro y níquel) a fin de variar la superficie activa. Así también se estudiará el

depósito de Au en sus formas mono y bimetalicas, a fin de relacionar la estructura de dichos materiales con la reactividad presentada en la producción de H₂.

1.6. Método depósito-Precipitación

Este método consiste en realizar el depósito de un óxido hidratado o de un hidróxido sobre la superficie de un soporte, como resultado de un aumento gradual y homogéneo del pH de la solución en la que el soporte es suspendido. Los agentes basificantes típicos son los hidróxidos, como el NaOH (o el KOH), los carbonatos o las bases de retardo como la urea [18]. El precipitado puede ser nucleado por la superficie del soporte, y cuando se lleva a cabo correctamente toda la fase activa es ligada al soporte sin que permanezca flotando en la solución [18]. Este método, así como las adsorciones iónicas presentan la ventaja sobre la impregnación de que la mayor parte de los contraiones del precursor metálico pueden eliminarse de manera eficiente por medio de lavados repetidos de las muestras luego del depósito del precursor metálico. Como en los métodos anteriores, la obtención de las nanopartículas depositadas se logra luego de un tratamiento térmico del precursor metálico en interacción con el soporte, en atmósferas de gases reductores u oxidantes, dependiendo de las propiedades químicas de la especie depositada y el estado de oxidación deseado del material depositado. El tamaño y la morfología de partículas soportadas es altamente dependiente de los parámetros utilizados durante la síntesis (temperatura de depósito, tiempo de contacto, pH, tipo de gas y temperatura utilizados durante el tratamiento térmico), del soporte utilizado (características electrónicas, morfológicas, defectos superficiales, etc.), y del precursor metálico.

1.7. Tratamiento térmico de los catalizadores

Conociendo que el precursor del oro es fotosensible a la luz, toda la experimentación del depósito de oro que se realizó en este trabajo fue en ausencia de luz, tomando en cuenta que el precursor de oro se encontraba como Au³⁺. Se ha mostrado que los parámetros de tratamiento térmico bajo el flujo de un gas a una alta temperatura, sean utilizados para reducir Au³⁺ en Au⁰ y que pueden influir fuertemente en el tamaño de las partículas de oro y, en consecuencia, las propiedades catalíticas.

1.8. Impregnación por el método de humedad incipiente

Consiste en el llenado de los poros del soporte con una solución del precursor metálico en el que el volumen empleado debe ser el necesario para llenar el volumen de poros, de tal forma que el precursor metálico y su contraión permanecen sobre la superficie del soporte. Éste es un método sencillo y barato, por tanto, es el método clásico de preparación de catalizadores a nivel industrial; sin embargo, con la desventaja de que se tiene muy poco control de la manera en que interacciona el precursor metálico con el soporte, además de que no se logra una eliminación eficiente del contraión del precursor metálico. Una vez que se logra la interacción de los precursores metálicos con el soporte, el material obtenido se somete a tratamientos térmicos en mezclas de gases reductoras u oxidantes, para obtener las nanopartículas depositadas en el soporte.

1.9. Método sol-gel

El proceso de sol-gel ofrece muchas ventajas para la preparación de óxido de materiales tales como bajo costo, alta pureza y una amplia variedad de morfologías. El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles. Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente

tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final [19].

El método sol-gel ha sido usado en los últimos años para preparar una amplia variedad de materiales nanoestructurados. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponente [19].

2. Hipótesis

La incorporación de Au, Ga, Co, Ni ó Fe por depósito precipitación o impregnación al óxido de titanio sintetizado por el método sol gel mejorará actividad fotocatalítica del semiconductor TiO_2 debido a que los elementos que se incorporarán al TiO_2 en forma de nanopartículas evitarán la recombinación de los pares electrón hueco, debido al efecto de trampa de electrones.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Sintetizar TiO_2 por el método sol-gel modificándolo superficialmente con nanopartículas monometálicas y bimetálicas de Au, Ga, Co, Fe ó Ni para evaluar su desempeño en la reacción de ruptura de la molécula de agua para producir H_2 .

3.2. Objetivos particulares

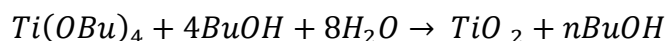
- Sintetizar TiO_2 por el método sol-gel y caracterizarlo por medio de difracción de rayos X (DRX) para conocer sus estructura y cristalinidad y por el método BET para determinar sus propiedades texturales.
- Obtener catalizadores monometálicos (Au/TiO_2 , Ga/TiO_2 , Co/TiO_2 , Fe/TiO_2 y Ni/TiO_2) y bimetálicos (Ga-Au/TiO_2 , Co-Au/TiO_2 , Fe-Au/TiO_2 y Ni-Au TiO_2) por las técnicas de impregnación incipiente y depósito precipitación con urea.
- Determinar las propiedades estructurales y composición de los fotocatalizadores mediante UV-vis y EDS.
- Evaluar los materiales obtenidos en la reacción de producción fotocatalítica de H_2

4. Parte experimental

4.1. Síntesis sol gel de TiO₂

La preparación de los soportes se realizó por medio de la técnica sol-gel utilizando butóxido de titanio (Ti (OC₄H₉)₄, pureza 98% p/p), butanol (C₄H₉OH, pureza 99.4% p/p), agua destilada y ácido nítrico (HNO₃, 70% p/vol.).

Para la preparación del soporte por la técnica de sol-gel, se mezclaron 37 ml de butanol y 14 ml de agua destilada en un vaso de precipitados con agitación constante, ya que el sistema se encontraba homogéneo se goteo ácido nítrico para que la mezcla llegara a un pH ~ 3. Se usaron estas cantidades para obtener 8 g de soporte, considerando la estequiometría de la reacción global que se muestra a continuación.



En particular, se busca realizar de manera controlada la reacción de hidrólisis del butóxido de titanio, adicionando una cantidad estequiométrica de agua al sistema. La mezcla de butanol, agua y ácido nítrico se trasvasó a un matraz de 3 bocas que se conectó a un refrigerante y se mantuvo en agitación constante y con ayuda de un baño maría se logra mantener la temperatura (70 °C) de la mezcla constante como se muestran en la **Figura 4.1-1**. Cuando el sistema llegó y se mantuvo a los 70°C, se agregaron 41 ml de butóxido de titanio para evitar que la mezcla se hidrolizara se agregó gota a gota, durante 1h. Al finalizar el goteo se dejó la mezcla de reacción por 24 horas a 70°C en agitación constante. Al terminar esta etapa de envejecimiento, se realizaron 3 etapas sucesivas de lavado y centrifugado con 100 ml de agua cada vez a 10500 rpm, para poder eliminar los residuos orgánicos. Posteriormente, se dejó secar por dos días a temperatura ambiente en vacío. Al material seco se le realizó un tratamiento térmico por 4 horas a 500°C en una mufla con una rampa de calentamiento de 2 °C/min y al término de la calcinación la muestra se molió, tamizó y se guardó en desecador.

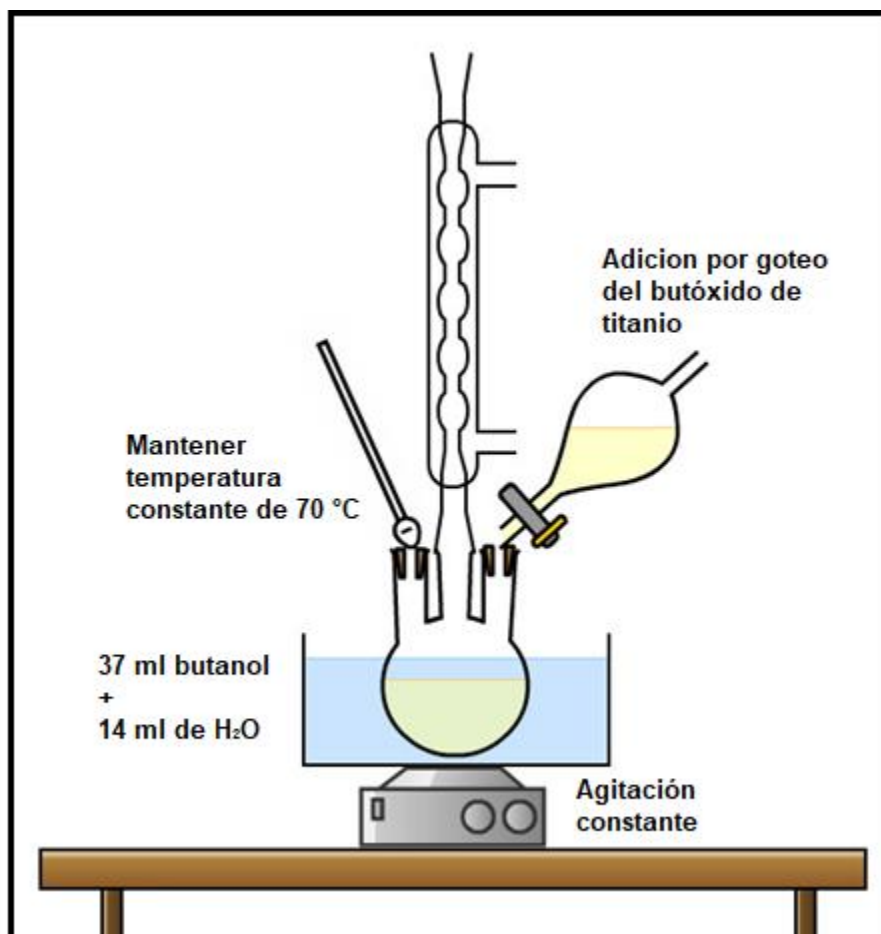


Figura 4.1-1 Modelo del sistema de sol-gel.

4.2. Síntesis de los catalizadores de Au/TiO₂

Para agregar las partículas de oro al soporte se usó el método de depósito-precipitación con urea (DPU), usando como precursor el ácido tetracloroáurico (Aldrich, H₃AuCl₄, pureza 99% p/p) y como soporte el TiO₂ obtenido por sol-gel. La preparación de los catalizadores por medio de DPU se realizó de la siguiente manera: se tomaron 2 g de soporte, una cantidad de H₃AuCl₄ para generar una solución acuosa de 4.2×10^{-3} M, con una relación molar urea/Au =100. Se utilizó un reactor de doble pared tipo batch, donde se preparó la mezcla de soporte, precursor de oro, urea y agua destilada. La temperatura del sistema de depósito se mantuvo a 80° C con agitación durante 16 horas y en la oscuridad debido a que el precursor de Au es fotosensible como se muestran en la **Figura 4.2-1**. Luego de dicho tiempo, el material se centrifugó y lavó con agua destilada en una

proporción de 100 ml de agua por cada gramo de soporte empleado para el depósito. Se realizaron 4 lavados con agitación constante por 10 minutos a una temperatura de 50 °C, tomando registro del pH de las aguas de lavado. Posteriormente, el sólido resultante se secó en vacío a 80°C durante 2 horas y luego se molió, etiquetó y guardó en un desecador a vacío y apartado de la luz. Por este método se realizaron materiales de referencia monometálicos de Au con 0.25% p/p y 1% p/p de Au, respectivamente. El método de DPU tiene ventajas en comparación a otros sistemas de síntesis de nanopartículas debido a que este método permite el depósito total de los moles de Au empleados en el precursor en solución sobre este soporte. Asimismo, permite obtener partículas con un diámetro promedio de 2-3 nm (nanométricas) y monodispersas, sobre óxidos de titanio, aluminio y cerio [20],[21].

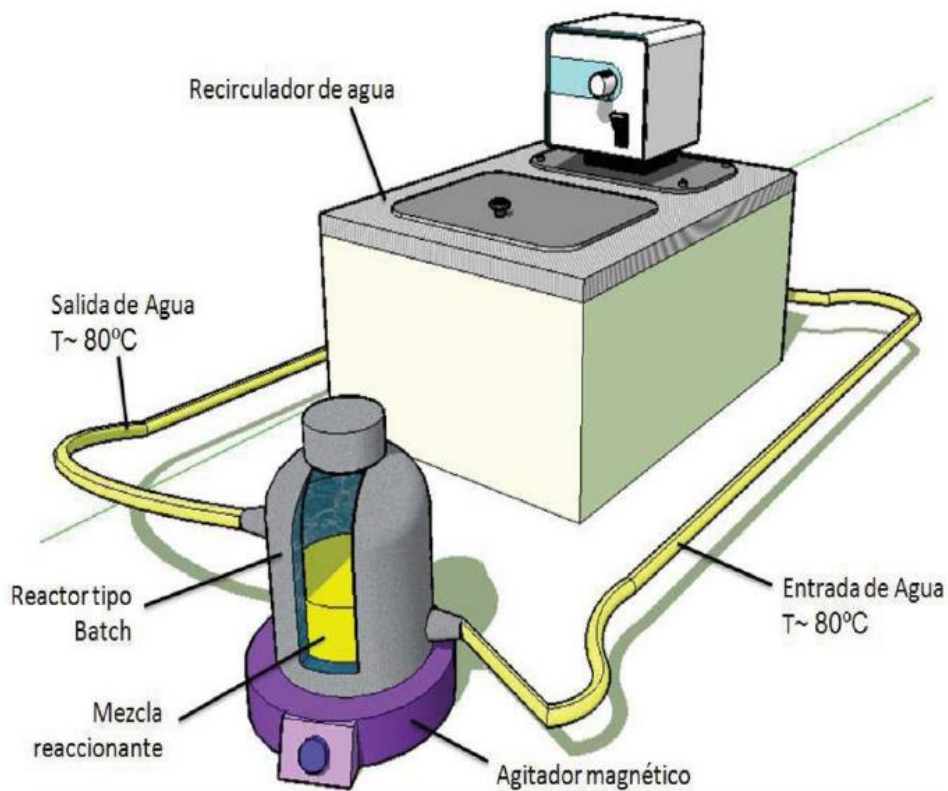


Figura 4.2-1 Diagrama depósito-precipitación con urea (DPU) usando un reactor de doble pared tipo batch con agitación constante con recirculación de agua para el control de la temperatura.[22]

4.3. Tratamiento térmico de los catalizadores

Luego del depósito de las nanopartículas de Au, al material seco se le realizó un tratamiento térmico para la obtención de partículas de oro metálico. Para realizar el tratamiento térmico se usó un reactor de tipo "U" con un plato poroso con un diámetro de 15 mm aproximadamente como se muestran en la **Figura 4.3-2**, pasando una corriente del gas (Praxair, Aire, 99,999%) de 1 ml/min por cada miligramo de muestra. La rampa de calentamiento fue de 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta llegar a una temperatura de 300°C donde se mantuvo constante por 2 horas y luego se dejó enfriar en flujo de aire hasta alcanzar la temperatura ambiente, a continuación, se representa la rampa de calentamiento con la **Figura 4.3-1**. Nuevamente, los materiales así tratados fueron guardados en un desecador al vacío y en oscuridad.

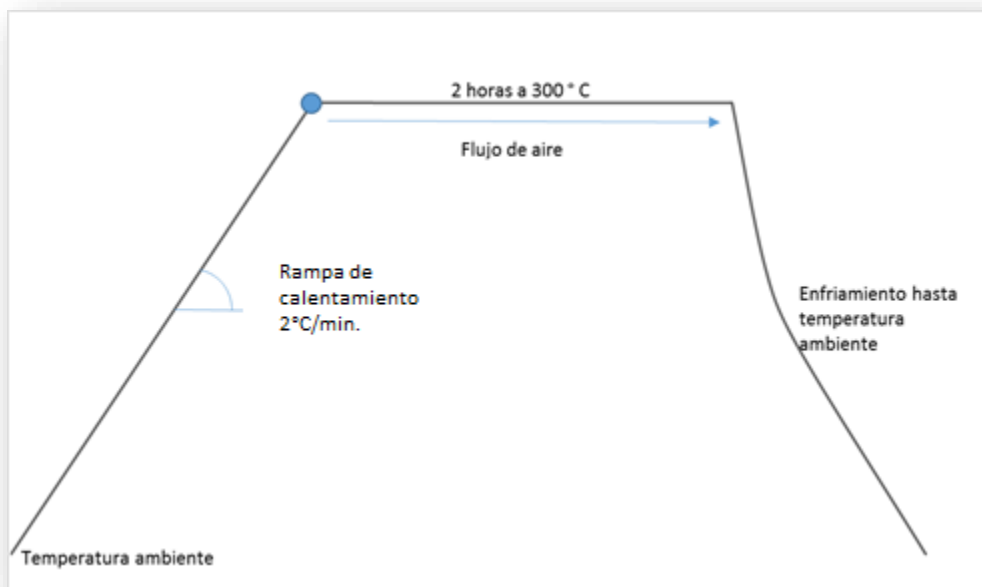


Figura 4.3-1 Representación gráfica del tratamiento térmico controlando el calentamiento hasta los 300°C.

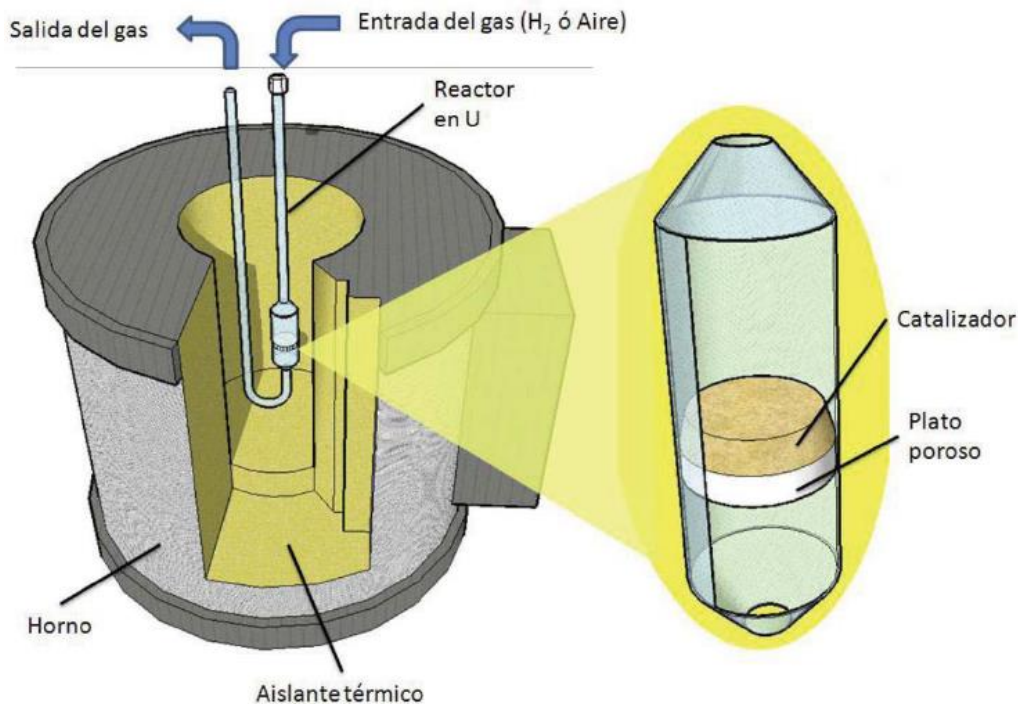


Figura 4.3-2 Horno para realizar el tratamiento térmico a los catalizadores con un reactor tipo “U” [22]

4.4. Síntesis de los catalizadores de Au-M/TiO₂

4.4.1. Impregnación por humedad incipiente-depósito precipitación con urea

Para la síntesis de estos materiales, se tomaron porciones de soporte (2 g) TiO₂ obtenido por sol-gel para realizar una impregnación por humedad incipiente de uno de los modificadores diferentes al oro. El porcentaje en peso de metal teórico a agregar fue constante e igual a 0.75 %p/p para los diferentes metales (Ga, Ni, Co y Fe) empleando como precursores las sales de sus nitratos hidratados. Antes de hacer la impregnación de los metales, se realizó la medida del volumen máximo de agua de impregnación que admite el soporte para así saber el volumen máximo con el que se puede trabajar sin llegar a mojar completamente el sólido. Para realizar la impregnación se dejó secar el soporte (TiO₂ obtenido por sol-gel), por dos horas a 80 °C en una estufa. Para agregar la solución del precursor del metal al soporte, se empleó una micropipeta de 50 µl agitando continuamente el soporte con una varilla de vidrio envainada en teflón. Luego se dejó secar en una estufa por 2 horas a 80°C y posteriormente se le realizó un tratamiento

térmico usando un reactor de tipo “U” pasando un corriente del gas (Praxair. Aire, 99,999%) de 1 ml/min por cada miligramo de muestra. La rampa de calentamiento fue de 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta llegar a una temperatura de 300°C donde se mantuvo constante por 2 horas y luego se dejó enfriar en flujo de aire. Así se logró incorporar el primer metal. Posteriormente se empleó el método DPU para la adición de Au y lograr de este modo los catalizadores bimetálicos de Au modificado con Ga, Co, Fe y Ni (Au-M/TiO₂). Una vez finalizado este proceso, incluida la calcinación en aire (300 °C, 2h) como el material monometálico de Au, se guardaron en vacío y en la oscuridad.

4.4.2. Depósito precipitación con urea simultáneo

Se realizaron las síntesis para obtener los materiales bimetálicos, usando como soporte el TiO₂ obtenido por sol-gel, realizando la incorporación simultánea de ambos modificadores empleando el método de depósito precipitación con urea. Inicialmente se estudió si esto era posible evaluando los potenciales de reducción de cada uno de los materiales a sintetizar.

La cantidad de Au-M que se agregó fue constante e igual a $5 \cdot 10^{-5}$ moles totales (para cada una de las muestras (Au-Ga, Au-Co, Au-Fe, Au-Ni), utilizando como precursores nitratos hidratados de cada metal y el ácido tetracloroaúrico como precursor del oro. Este valor de moles totales corresponde a una cantidad de 0.5 % en peso de moles de oro empleados como referencia.

Considerando una relación molar igual a 1, se realizaron los cálculos necesarios para obtener las cantidades a usar de precursor de cada metal, así como la cantidad de agua y urea que se empleó en el depósito.

Para cada una de las muestras se utilizó el método DPU siguiendo el mismo procedimiento que se explicó anteriormente para la muestra de Au monometálico, solo que agregando simultáneamente los precursores de Au y metal durante el depósito para poder obtener el catalizador bimetálico (Au-M/TiO₂). Una vez finalizado todo el proceso, se guardaron en vacío y en la oscuridad.

4.5. Síntesis de los catalizadores de M/TiO₂

Para poder tener una referencia entre los catalizadores bimetálicos y monometálicos, se realizaron dos síntesis para obtener los monometálicos en ausencia de oro. La primera

fue por el método de impregnación a humedad incipiente, siguiendo la misma metodología experimental, que se usó anteriormente, de igual manera se mantuvo la misma cantidad de moles (0.75 % p/p) para cada metal (Ga, Ni, Co y Fe) manteniendo un peso constante la cantidad de moles y usando como soporte TiO_2 obtenido por sol-gel.

El segundo método para obtener la síntesis de los catalizadores monometálicos fue por DPU, La preparación de los catalizadores por medio de DPU se realizó como ya se explicó anteriormente, cambiando la cantidad de soporte y utilizando como precursores nitratos hidratados de cada metal, se realizaron los cálculos necesarios para obtener la cantidad de urea y agua necesaria para realizar el DPU de cada metal.

En ambos métodos para cada catalizador seco se le realizó un tratamiento térmico usando un reactor vertical de plato poroso, pasando una corriente del gas (Praxair. Aire, 99,999%) de 1 ml/min por cada miligramo de muestra. La rampa de calentamiento fue de 2 °C/min desde temperatura ambiente hasta llegar a una temperatura de 300°C la que se mantuvo constante por 2 horas y luego se dejó enfriar en flujo de aire.

4.6. Evaluación fotocatalítica

La reacción de producción fotocatalítica de H_2 se realizó en un reactor discontinuo a volumen constante, utilizando una mezcla metanol-agua como reactivos, evaluando la formación de H_2 por cromatografía de gases (TCD y Ar como gas de arrastre). Se colocó 0.1 g del soporte, 180 ml de H_2O y 20 ml de metanol, manteniendo una agitación constante y programando el cromatógrafo para realizar las inyecciones de la fase gaseosa cada 30 min, durante 5 horas. La carga de catalizador en el reactor fue de 0.5 g/L y la fuente de irradiación fue una lámpara cilíndrica tipo Pen-ray con un máximo de emisión en ~ 254 nm como se muestran en la **Figura 4.6-1**.

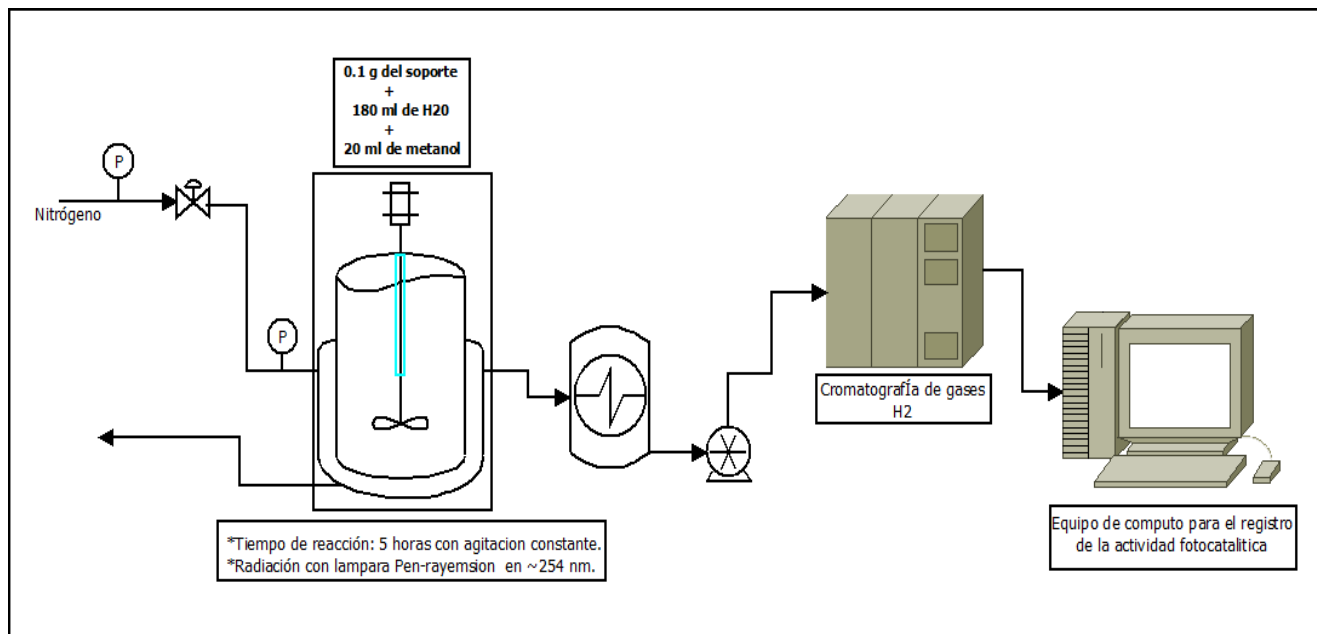


Figura 4.6-1 Diagrama del equipo para evaluación catalítica.

4.7. Caracterizaciones

4.7.1. Espectroscopia UV-visible – Reflectancia Difusa

La espectroscopia UV-visible, consiste en irradiar una muestra con radiación electromagnética correspondiente al rango de 200-800 nm. Cuando nanopartículas metálicas son irradiadas con luz UV-vis, la oscilación del campo eléctrico de estas provocan la oscilación coordinada de los electrones del metal, lo que da lugar a la oscilación de la nube electrónica respecto a la estructura del núcleo. La frecuencia de las oscilaciones está determinada por cuatro factores: la densidad electrónica, la masa efectiva y la forma y tamaño de la distribución de carga.

La irradiación mediante reflectancia difusa de los catalizadores con un haz luminoso de rango UV-Vis genera absorbancia a una longitud de onda. La banda de plasmon característica para el oro metálico está entre 550-600 nm [23].

Así esta técnica permite conocer propiedades ópticas de nanopartículas. En particular la técnica de reflectancia difusa, colecta los rayos dispersados por la superficie de la muestra.

Para cada uno de los catalizadores se tomaron espectros de reflectancia difusa de luz UV-vis sobre las muestras secas y las muestras después del proceso de calcinación. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro CARY 5000 (UV-vis-NIR) de la marca Agilent Technologies. Los valores de energía de banda prohibida (EBP) se obtuvieron aplicando el método de Tauc sobre los datos de los espectros de reflectancia difusa. El equipo nos proporciona los datos de reflectancia difusa en función de la longitud de onda. Con dichos datos se desarrolla un modelo matemático (las gráficas de Tauc) que permite la cuantificación de los valores de energía de banda prohibida o *band gap*.

En los gráficos de Tauc, el valor del asociado con el punto de intersección de la línea tangente de la ecuación de una recta que pasa por el punto de inflexión da como resultado el valor de *band gap*, o *energía de banda prohibida* para cada muestra.

4.7.2. Difracción de rayos X (XRD)

El conocimiento acerca de la cristalinidad es muy relevante, ya que normalmente se prefiere una forma cristalina en el desarrollo, a diferencia del material amorfo, un cristal tiene propiedades bien definidas (punto de fusión, solubilidad e IDR), parámetros que deben conocerse para controlar su producto final. El resultado de un análisis XRD es un difractograma que muestra la intensidad en función de los ángulos de difracción. El ID positivo de un material que utiliza el análisis XRD se basa en la concordancia entre los ángulos de difracción de un material de referencia y la muestra en cuestión [24].

El análisis XRD se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina: Los rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y dirigidos hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$). Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y la distancia entre celdas en una muestra cristalina.

El patrón de difracción de rayos X característico generado en un análisis XRD típico proporciona una "huella digital" única de los cristales presentes en la muestra. Cuando se interpreta correctamente, en comparación con patrones de referencia estándar y mediciones, esta huella digital permite la identificación de la forma cristalina.

La difracción de rayos X es una técnica estadística mediante la cual se pueden identificar las fases cristalográficas presentes en una muestra. Este análisis se realizó empleando un difractómetro, BRUKER AXS Modelo D8 ADVANCE utilizando radiación Cu K α ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$) de 20° a 80° para investigar las fases cristalinas en el soporte de TiO₂ seco y calcinado.

Las muestras analizadas por difracción de rayos X fueron el soporte (TiO₂) obtenido por el método sol-gel, seco y calcinado.

4.7.3. Área específica (BET)

La superficie de un material es la línea divisoria entre un sólido y su entorno, líquido, gas u otro sólido. Podemos anticipar por lo tanto, que la cantidad de superficie, o superficie específica, es un factor importante para el entendimiento de un sólido. La superficie afecta, por ejemplo, a las velocidades de disolución de los productos farmacéuticos, a la actividad de un catalizador industrial, a la rapidez con que se hidrata el cemento, a la capacidad de adsorción de los purificadores de aire y agua y al procesamiento de la mayoría de los polvos y materiales porosos. Siempre que la materia sólida se divide en partículas más pequeñas se crean nuevas superficies creando así mayor área específica que la que se contaba inicialmente. De forma similar, cuando se crean poros dentro del interior de la partícula (por disolución, descomposición o algún otro medio físico o químico) también se incrementa el área superficial.

El área específica y la porosidad son propiedades importantes en el campo del diseño del catalizador debido a que la catálisis es un fenómeno de superficie. El área específica calculada empleando la técnica desarrollada por Brunauer - Emmett - Teller (BET) es un criterio ampliamente utilizado para los catalizadores sólidos ya que esta determina la accesibilidad de los sitios activos y a menudo se relaciona con la actividad catalítica.

Para la medición de este parámetro, las muestras fueron secadas a vacío *in-situ*, durante 24h previas a la medida. Los valores de área específica, volumen y distribución de tamaño de poro de los soportes se determinaron por medio de las isotermas de sorción de N₂ líquido (BET) en un equipo Quantachrome Autosorb, en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM.

4.7.4. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDXS)

Se empleó la técnica de análisis de dispersión de energía de rayos X para conocer la composición química elemental de los catalizadores. Esta técnica permite dicha caracterización debido a la emisión característica de cada elemento y consiste en hacer interaccionar una fuente de rayos X con la muestra.

Mediante esta técnica se puede explorar la superficie de la muestra punto por punto. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra en un haz muy concentrado de electrones, los cuales pueden dispersarse al alcanzar la muestra. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor [25].

El proceso de detección involucra la captura de rayos X a través de un cristal detector, que genera pulsos eléctricos por medio de un preamplificador. Las señales se adaptan mediante un amplificador lineal y finalmente se hacen pasar por un detector de rayos X, donde los datos se muestran como un gráfico de número de cuentas contra energía en una computadora. Los datos obtenidos reflejan la cantidad de cada elemento en muestras tanto en %p/p como % átomos de en la muestra.

Las muestras fueron analizadas en un EDXS marca JEOL Modelo 5900-LV con un sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS del Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Facultad de Química de la UNAM, ubicada en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación e Industria (USAII-FQ)

5. Análisis de resultados

5.1. Caracterización del soporte

5.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron sobre la muestra de TiO_2 sintetizada por sol-gel seca y calcinada, los difractogramas se muestran en la **Figura 5.1-1**.

Se puede observar que en los dos materiales tanto el seco como el calcinando, presentan un patrón de difracción (con diferente intensidad y posición) indicando que ambos materiales presentaron un ordenamiento de sus cristales. Estos patrones de difracción se corroboraron con datos de la literatura señalando que el material seco corresponde a la fase cristalina de rutilo de la titania (cartilla cristalográfica JCPDF 21-1272) (véase anexo A)., mientras que luego del proceso de calcinación se obtuvo principalmente la fase anatasa (cartilla cristalográfica JCPDF# 21-1272) (véase anexo B).

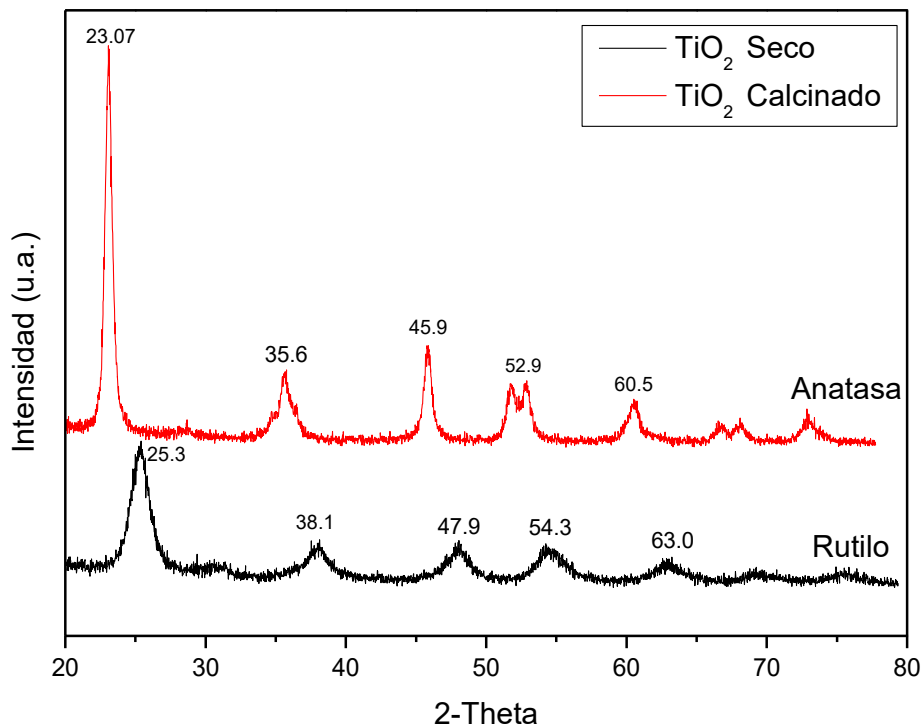


Figura 5.1-1 Difracción de rayos X de los materiales obtenidos por sol-gel (trazo negro, material seco) y sometidos a un tratamiento térmico a 500°C en mufla (trazo rojo, material calcinado).

5.1.2. Área Específica (BET)

En la **Figura 5.1-2** se muestran los valores obtenidos de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno líquido a 77 K en la muestra de TiO_2 calcinada. Se empleó la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller para el cálculo de la superficie específica cuyo valor fue de $63 \text{ m}^2/\text{g}$. Asimismo, se reportan los valores de volumen de poro $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro de poros de 1.2 nm . Todos estos valores indican que la muestra es mesoporosa. En la **Figura 5.1-3** se muestra los resultados de la distribución de tamaño de los poros del soporte sintetizado indicando un máximo en 8 nm para el soporte de TiO_2 calcinado.

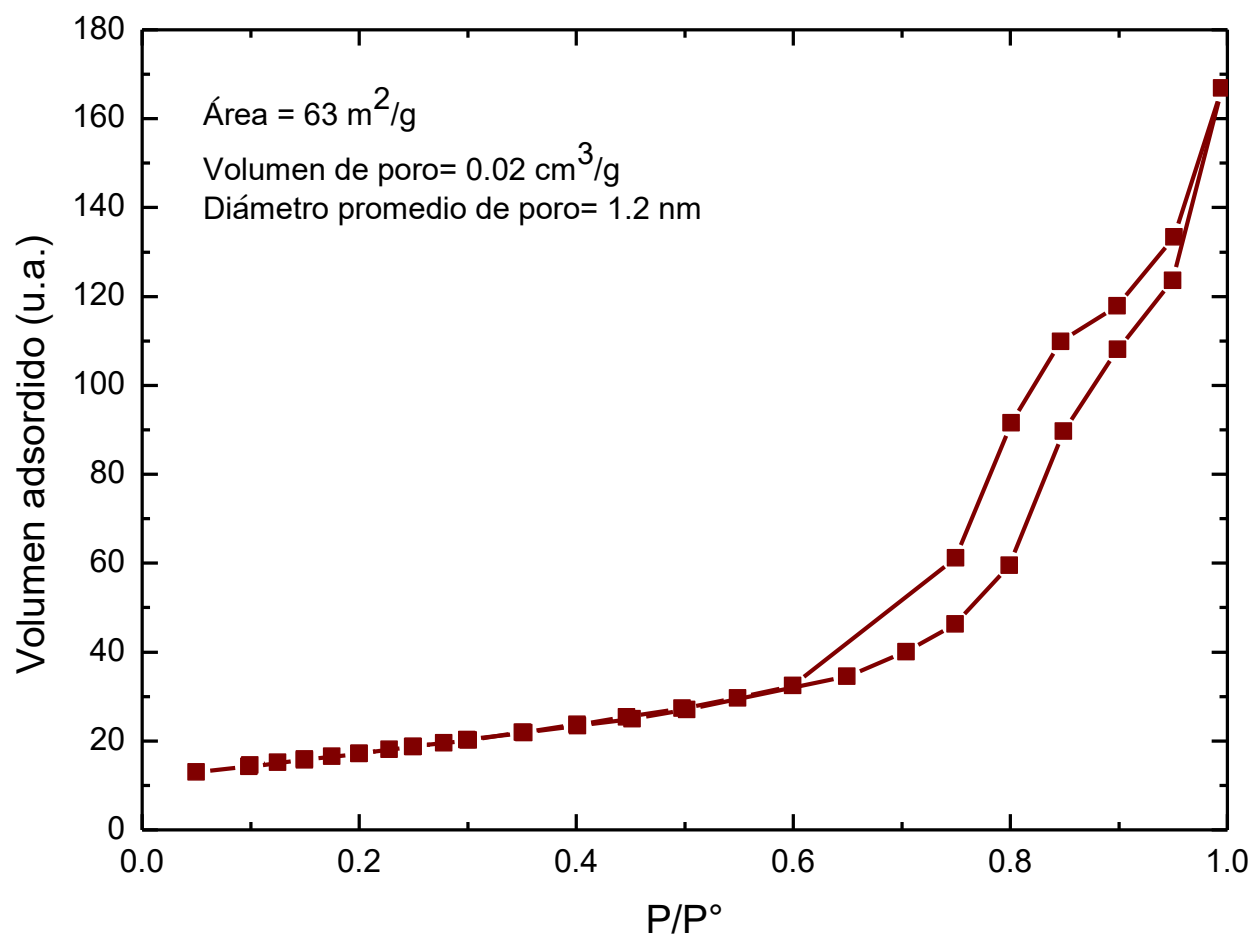


Figura 5.1-2 Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del soporte TiO_2 y las propiedades texturales del material sintetizado.

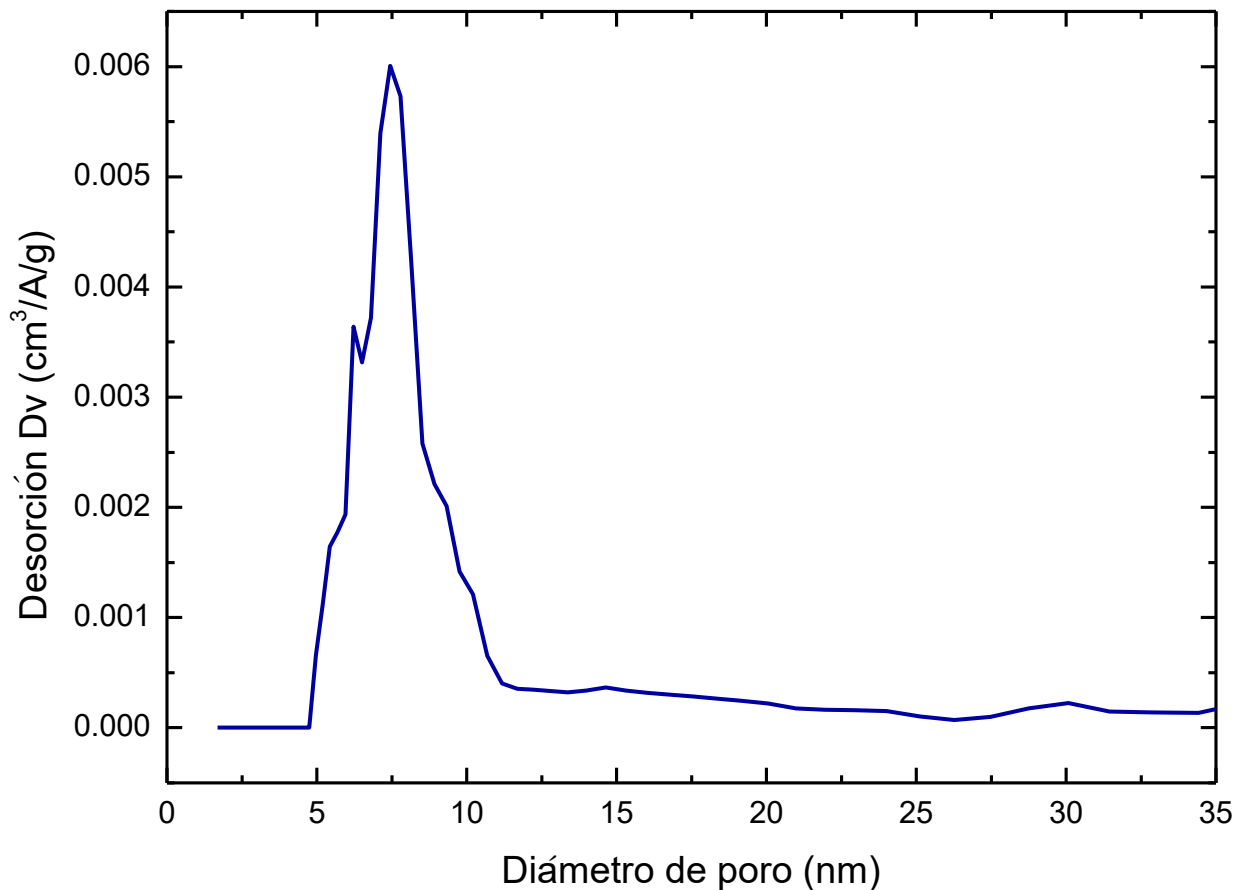


Figura 5.1-3 Distribución de tamaño de poro de TiO_2 calcinado

5.2. Síntesis de los fotocatalizadores

El empleo de la técnica sol-gel permitió la obtención de aproximadamente 20 g de TiO_2 para usarlo como soporte de los metales que se depositaron posteriormente. Asimismo, se logró obtener los materiales bimetálicos siguiendo las técnicas de impregnación seguido por DPU, DPU simultáneo, y de los correspondientes materiales monometálicos por ambas técnicas, antes descritas.

El uso de un microscopio electrónico de barrido, permitió determinar, el contenido de metales de cada muestra empleando la técnica secuencial impregnación-DPU. En la **Tabla 5-1** se muestran los resultados obtenidos por EDXS para dichos materiales. En particular, se destaca la gran correlación entre los valores medidos con los valores esperados teóricamente. Esto indicó que este método de impregnación-DPU para la

incorporación de los metales fue exitoso. En la muestra de Au-Ga/TiO₂ se observa un menor contenido de galio que el esperado. Esto se puede deber a que el método de detección por EDXS para el galio depositado por impregnación a humedad incipiente no resulte el más adecuado. Se deben realizar análisis empleando otras técnicas como fluorescencia de rayos X o espectroscopia de absorción atómica para comparar y poder determinar efectivamente el contenido de galio de esta muestra.

*Tabla 5-1 Resultados de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) para catalizadores por el método Impregnación-DPU. *M representa a Ga, Co, Fe o Ni dependiendo la muestra*

Muestra	M* (% p/p)		Au (% p/p)		. M*+Au Total (% p/p)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Au-Ni/TiO ₂	0.75	0.74	0.25	0.29	1.00	1.04
Au-Fe/TiO ₂	0.75	0.71	0.25	0.46	1.00	1.18
Au-Co/TiO ₂	0.75	0.78	0.25	0.23	1.00	1.01
Au-Ga/TiO ₂	0.75	0.48	0.25	0.35	1.00	0.83
Au0.25%/TiO ₂	-	-	0.25	0.30	0.25	0.30
Au 1%/TiO ₂	-	-	1.00	1.26	1.00	1.26

Para los catalizadores obtenidos por el método de DPU-simultáneo, se realizó el mismo análisis, en la **Tabla 5-2** se observan los resultados del método EDS para dichas muestras, en el cual se pudo corroborar que se logró la adición de los metales correspondientes y el oro comparando la cantidad esperada con la experimental. En los materiales con Au-Co y Au-Ga, no fue la cantidad esperada ya que se observa en ambas muestras un mayor contenido de Au del que se esperaba. Esto se puede deber a errores durante la preparación, al pesar y/o al momento de agregar el precursor de cada metal, así como a errores en la técnica de determinación de la cantidad de metal.

Con estos dos métodos que se usaron para la preparación de materiales bimetálicos y con los resultados de EDS, se sabe que en ambos se logró la incorporación de ambos metales (Au+M), pero con el método DPU-simultáneo se logra una mejor incorporación

de los metales empleados y el oro comparando los valores medidos con los valores esperados teóricamente que con el método impregnación-DPU.

Para los materiales monometálicos realizados por la técnica de Impregnación, en la **Tabla 5-3** se muestran los resultados obtenidos por la técnica EDS, en la cual se puede observar que se logró la incorporación de los metales (Ga, Fe, Ni y Co) por dicho método. En estos datos de la **Tabla 5-3**, los valores esperados no fueron similares los valores medidos en la mayoría de las muestras, como en las muestras de Ni/TiO₂ y Co/TiO₂ se pudo observar mayor contenido de Co y Ni al valor esperado respectivamente y con la muestra de Ga/TiO₂ es menor el contenido de Ga. Por lo cual se debe aplicar otras técnicas para comparar y poder determinar efectivamente el contenido de metal en esas muestras, ya que esta técnica solo mide la superficie de los materiales, por lo que puede ser que en el punto donde se midió exista una aglomeración del metal.

Tabla 5-2 Resultados de (EDS) para catalizadores por el método DPU simultáneo.

Muestra	M* (% p/p)		Au (% p/p)		. M*+Au Total (% p/p)	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
Au-Ni/TiO ₂	0.07	0.10	0.25	0.23	0.32	0.33
Au-Fe/TiO ₂	0.07	0.09	0.25	0.27	0.32	0.35
Au-Co/TiO ₂	0.07	0.11	0.25	0.36	0.32	0.47
Au-Ga/TiO ₂	0.09	0.07	0.25	0.30	0.34	0.37

Tabla 5-3 Resultados de (EDS) para catalizadores monometálicos por el método Impregnación.

Muestra	M* (% p/p)	
	Teórico	Experimental
Ni/TiO ₂	0.75	0.94
Fe/TiO ₂	0.75	0.76
Co/TiO ₂	0.75	0.85
Ga/TiO ₂	0.75	0.61

5.3. Producción fotocatalítica de H₂

Los resultados obtenidos de la evaluación fotocatalítica de los materiales bimetálicos y monometálicos sintetizados por las diferentes técnicas usadas en este trabajo, se muestran en las **Figuras 5.3-1 a 5.3-6**. Las **Figuras 5.3-1 y 5.3-2** corresponden a la evaluación catalítica de los catalizadores bimetálicos obtenidos por el método secuencial impregnación-DPU, mientras que las **Figuras 5.3-3 y 5.3-4** correlaciona la producción de H₂ en los materiales bimetálicos obtenida por DPU simultáneo. También se muestra la producción de H₂ obtenida en Au/TiO₂ con 0.25% p/p y 1% p/p como materiales de referencia.

Las **Figuras 5.3-5 y 5.3-6** corresponden a la producción de H₂ encontrada sobre los materiales monometálicos obtenidos por la técnica de impregnación. La diferencia entre las Figuras nombradas como a y b es la normalización, dado que en la figura **5.3-5** se normaliza por la masa total de catalizador y la figura **5.3-6** corresponden a la normalización por los micromoles de Au empleados (o metal según corresponda).

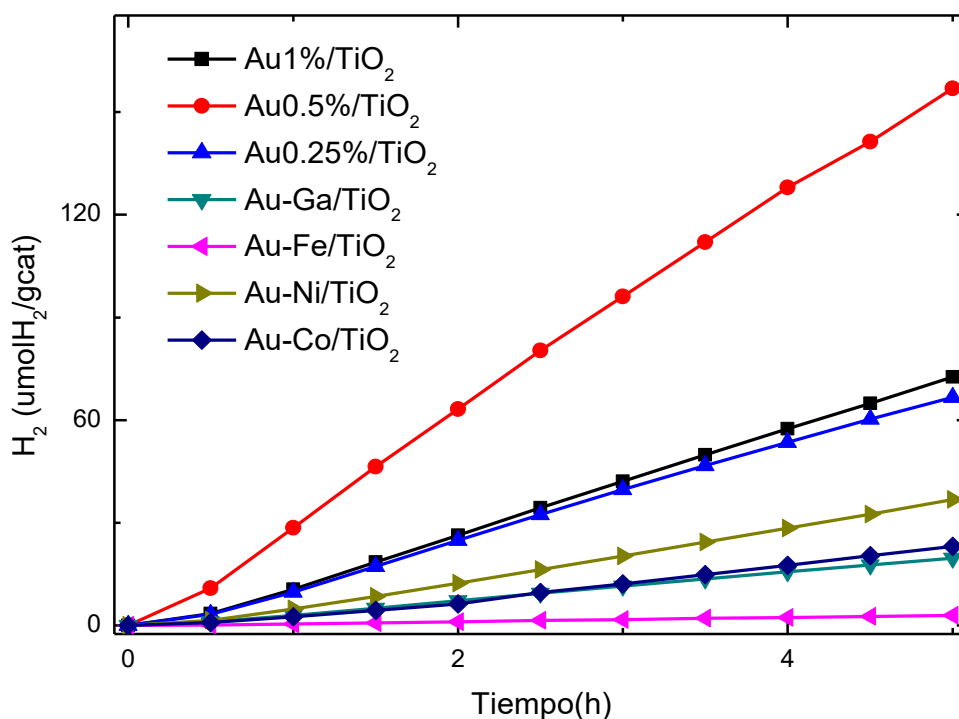


Figura 5.3-1 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de gramos de Au de los catalizadores de Au-M/TiO₂ por la técnica de impregnación-DPU.

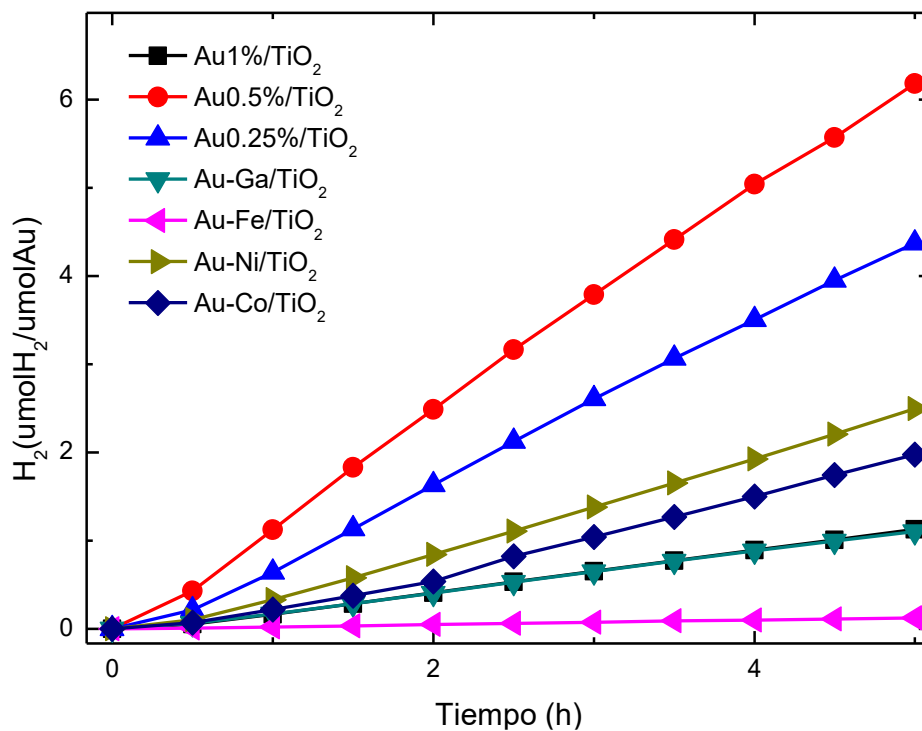


Figura 5.3-2 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de moles de Au de los catalizadores de Au-M/TiO₂ por la técnica impregnación-DPU.

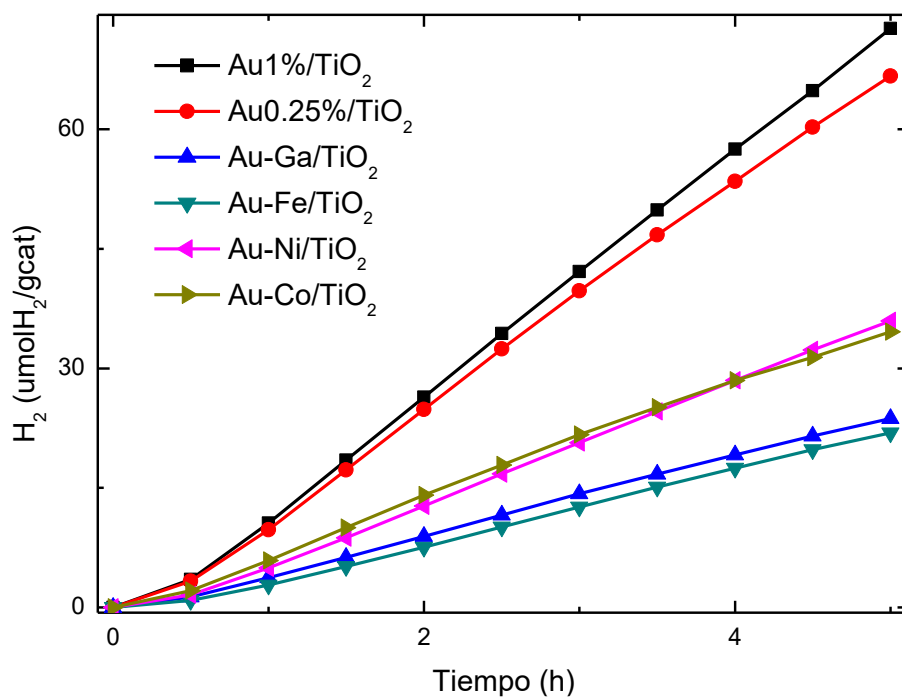


Figura 5.3-3 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de gramos de Au de los catalizadores de Au-M/TiO₂ por la técnica DPU-simultáneo.

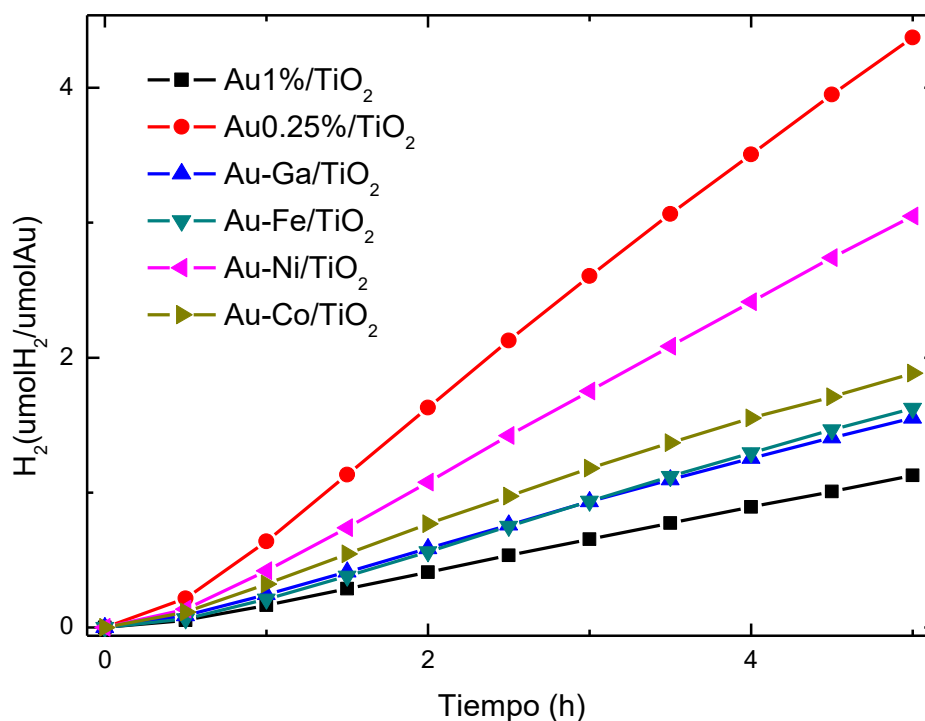


Figura 5.3-4 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de moles de Au de los catalizadores de Au-M/TiO₂ por la técnica DPU-simultáneo.

Ahora bien, la evaluación catalítica mostró que la incorporación de 1×10^{-4} moles de Au sobre TiO₂ (Au 1% p/p), de 5×10^{-5} moles de Au sobre TiO₂ (Au 0.5% p/p) y de 2.5×10^{-5} moles de Au/TiO₂ (Au 0.25% p/p), genera una diferencia entre dichos catalizadores respecto de la producción de H₂ obtenida tanto en función de la cantidad de moles de Au o bien por gramos de catalizador. Como se puede observar en las figuras Figura 5.3-1 y 5.3-5, cuando la actividad se expresa por gramos de catalizador se obtiene una mayor pendiente en los catalizadores con 5×10^{-5} moles de Au, seguidos por los catalizadores con 1×10^{-4} moles de Au y por último el de 2.5×10^{-5} moles de Au, y en las gráficas por cantidad de moles los catalizadores con 5×10^{-5} moles de Au tiene una mayor pendiente seguida ahora por el catalizador con 2.5×10^{-5} moles de Au y por último el de 1×10^{-4} moles de Au como se puede observar en las figuras 5.3-1 y 5.3-2.

Por su parte, los catalizadores bimetálicos obtenidos por la técnica Impregnación-DPU con Co y Ni mostraron una mayor producción de H₂, pero no logró disminuir la carga de Au (Figura 5.3-2). En el caso de la modificación con Ga, se observó (trazo azul Figura

5.3-2) que la producción de H₂ resultó similar a la del catalizador de Au 1% p/p.

Los catalizadores modificados con Fe (trazo verde Figura **5.3-2**), mostraron una baja producción de H₂ fotocatalítica debido a que en presencia de hierro se recombina fácilmente los electrones y huecos, evidenciando el consumo de parte del H₂ producido. La actividad fotocatalítica de producción de H₂, viene dada por el valor de la pendiente de la gráfica correspondiente a los moles de H₂ producidos en función del tiempo. Así se puede conocer la velocidad de reacción para la producción de H₂. En Tabla 2 se comparan las pendientes de cada una de las muestras empleando las dos técnicas usadas para la obtención de los catalizadores bimetálicos. La muestra de Au-Ni/TiO₂ empleando ambas técnicas presentó una mayor pendiente (mayor producción de H₂ respecto del tiempo), y por lo tanto una mayor actividad para la fotoproducción de H₂ en las condiciones experimentales aquí empleadas (Figura **5.3-2** y **5.3-4**).

De esta manera, cuando se comparan los catalizadores sintetizados por la técnica de DPU simultáneo con respecto a producción de H₂ en función de la cantidad de moles de Au (Figura **5.3-4**), se observa que todas las muestras resultaron más activas, incluso la muestra a Au-Fe/TiO₂ que reportó elevada actividad. Todas las muestras realizadas por DPU simultáneo comparando los catalizadores bimetálicos en contra del catalizador de Au con 1% p/p minimizaron la carga de Au logrando una mayor actividad con la muestra a Au-Ni/TiO₂, esto se logró corroborar, ya que se observó una mayor actividad usando DPU simultáneo que cuando se emplea la técnica Impregnación-DPU.

Por otra parte, se analizó y se comparó las muestras monometálicas (en ausencia Au), para evaluar la posible sinergia entre los materiales obtenidos (Figuras **5.3-5** y **5.3-6**). Se observó que la actividad fue muy baja comparada con los materiales de Au (ver Tabla **5-4**). Así se demostró que los modificadores superficiales monometálicos diferentes a Au, siguen la misma tendencia de actividad que en el caso de los bimetálicos, siendo el material con Ni el que mayor producción H₂ generó. Siguiendo la tendencia de producción de H₂ para muestras monometálicas usando el método de impregnación a humedad incipiente siguiente: Au1%/TiO₂> Au0.25%>Ni/TiO₂>Co/TiO₂>Fe/TiO₂>Ga/TiO₂.

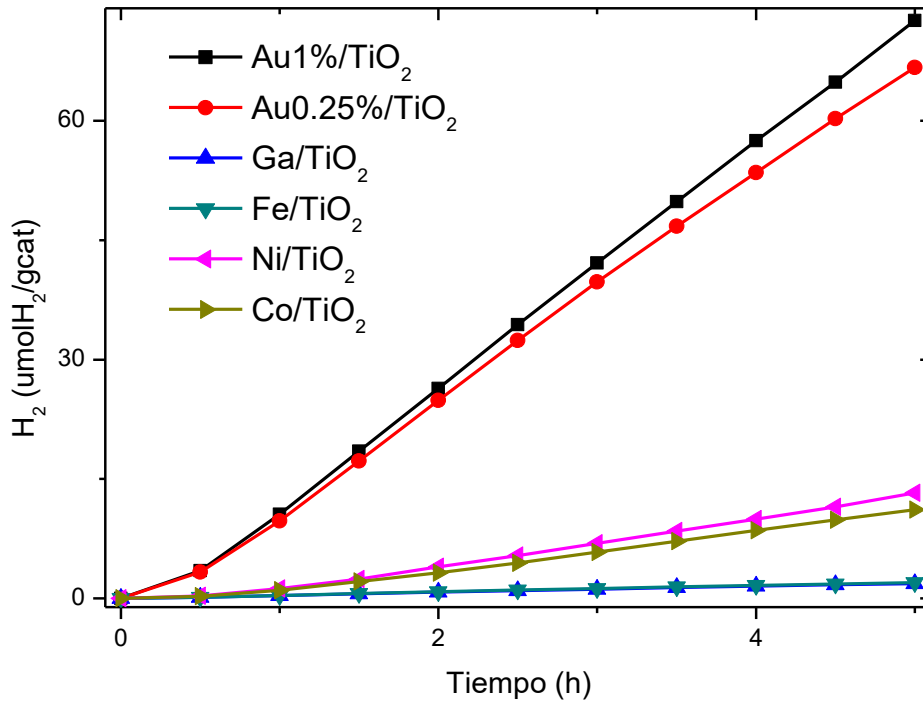


Figura 5.3-5 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de gramos de M de los catalizadores monometálicos M/TiO₂ por la técnica impregnación.

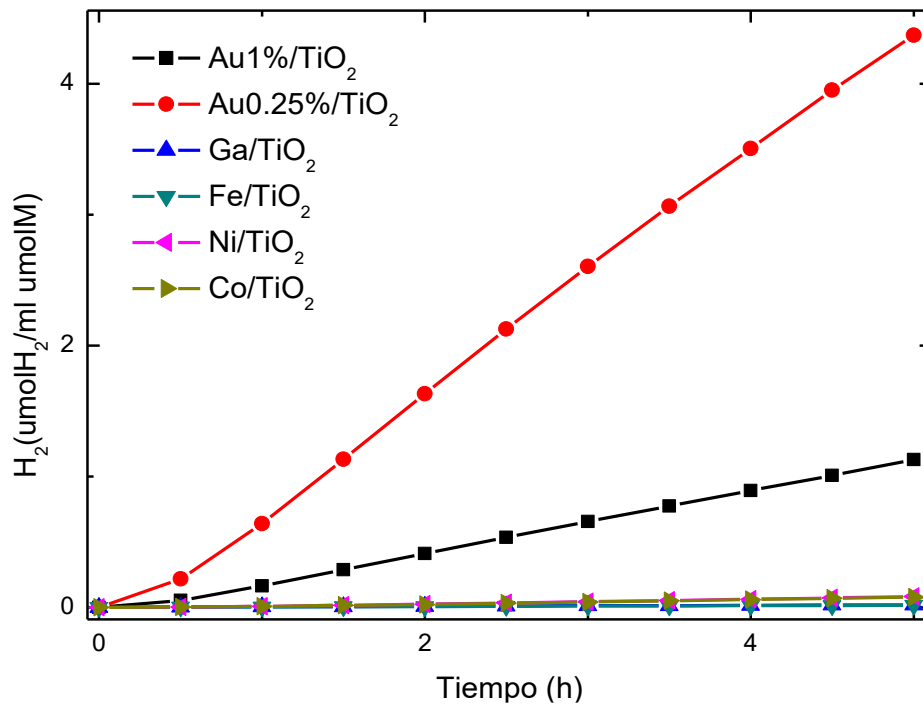


Figura 5.3-6 Producción de hidrógeno normalizado con la cantidad de moles de M, de los catalizadores monometálicos M/TiO₂ obtenidos por la técnica impregnación.

Tabla 5-4 Resultados de actividad catalítica expresada por mol de Au o gramo de catalizador, por diferentes técnicas de preparación del catalizador.

	Impregnación -DPU		DPU Simultáneo	
	H ₂ (μmolH ₂ /g cat)	H ₂ (μmolH ₂ /μmol Au)	H ₂ (μmolH ₂ /g cat)	H ₂ (μmolH ₂ /μmol Au)
Au 1% /TiO₂	72.63	1.12	-	-
Au 0.5% /TiO₂	156.89	4.37	-	-
Au 0.25% /TiO₂	66.69	6.18	-	-
Au-Co /TiO₂	23.11	1.97	34.60	1.88
Au-Fe /TiO₂	2.94	0.12	21.90	1.62
Au-Ga /TiO₂	19.63	1.10	23.71	1.55
Au-Ni/TiO₂	36.80	2.49	35.95	3.04

Así, la mejor modificación fue la de Au-Ni/TiO₂ mediante DPU simultáneo. En este material, debido al tratamiento oxidativo previo, se consideró que muy probablemente el níquel se encuentre como óxido. Por experimentos previos se sabe que el óxido de níquel aumenta de manera efectiva la producción de hidrógeno por la formación de estructuras del tipo p-n con el TiO₂, provocando una disminución en la velocidad de recombinación de cargas y aumentando de esta forma la producción de H₂.

5.4. Caracterización por Espectroscopia UV-visible

Los resultados obtenidos por espectroscopia de reflectancia difusa de UV-vis, para las muestras sintetizadas por el método Impregnación-DPU y DPU simultáneo, se muestran a continuación en la Figuras **5.4-1** y **5.4-2** respectivamente. Dichos resultados son cualitativos, debido a que a través de la detección de la banda plasmón superficial se pueden esgrimir algunas hipótesis teniendo en cuenta los resultados de actividad catalítica. La banda plasmón superficial se debe a la oscilación colectiva de los electrones en la banda de conducción de las nanopartículas de Au. Este fenómeno ha sido extensamente investigado y modifica la posición e intensidad debido a cambios en el tamaño de las nanopartículas de Au, así como también por su entorno químico. En particular, en las muestras de Au tanto con 1% o con 0.25%p/p, se detectó esta banda en ~550 nm. La diferencia de contenido de oro se refleja en la diferencia de intensidad de la banda plasmón.

Los resultados de UV-vis de reflectancia difusa para las muestras bimetalicas por el método de Impregnación-DPU, indican que los catalizadores de Au-Ga/TiO₂ presentaron una banda plasmón superficial de las nanopartículas de Au modificada porque se encontró desplazado de la posición registrada en las muestras de Au/TiO₂. Esto señala que probablemente el galio modifique el entorno de las nanopartículas de Au, permitiendo la absorción de luz a menores longitudes de onda. Esto no es un efecto deseable dado que se espera ampliar el rango de absorción de estos catalizadores para que permitan el empleo de fotones de menor energía.

En el material Au-Co/TiO₂, la banda plasmón de las nanopartículas de Au se modificó ya que presenta dos picos uno centrado en 550 nm y el otro en 637 nm. Esto indica que probablemente la introducción de cobalto en el sistema generó partículas de Au con dos entornos diferentes o bien una distribución bimodal en tamaño. Ciertamente este efecto se debe a que las partículas de Au están en interacción con las de cobalto. Por su parte, el material con Au-Ni/TiO₂, la banda plasmón de las nanopartículas de Au no se observó. Esto probablemente se deba a una interacción entre las partículas de Au y Ni, que evita la presencia de la banda de plasmón de las nanopartículas de Au. Esta interacción puede ser debido a la formación de una aleación en tamaños nanométricos o bien que las

partículas de níquel cubrieron a las de oro por lo que no se observa la formación de la banda plasmón.

En el fotocatalizador Au-Fe/TiO₂, se observó que la banda plasmón de las nanopartículas de Au se encontró en la misma posición e intensidad que la muestra de Au (0.25% p/p.) /TiO₂. Esto probablemente indica que las partículas de hierro no modificaron las propiedades ópticas de las partículas de oro por lo que la banda plasmón no se vio modificada. Así, esta puede ser una causa posible de la elevada actividad catalítica encontrada en este tipo de materiales.

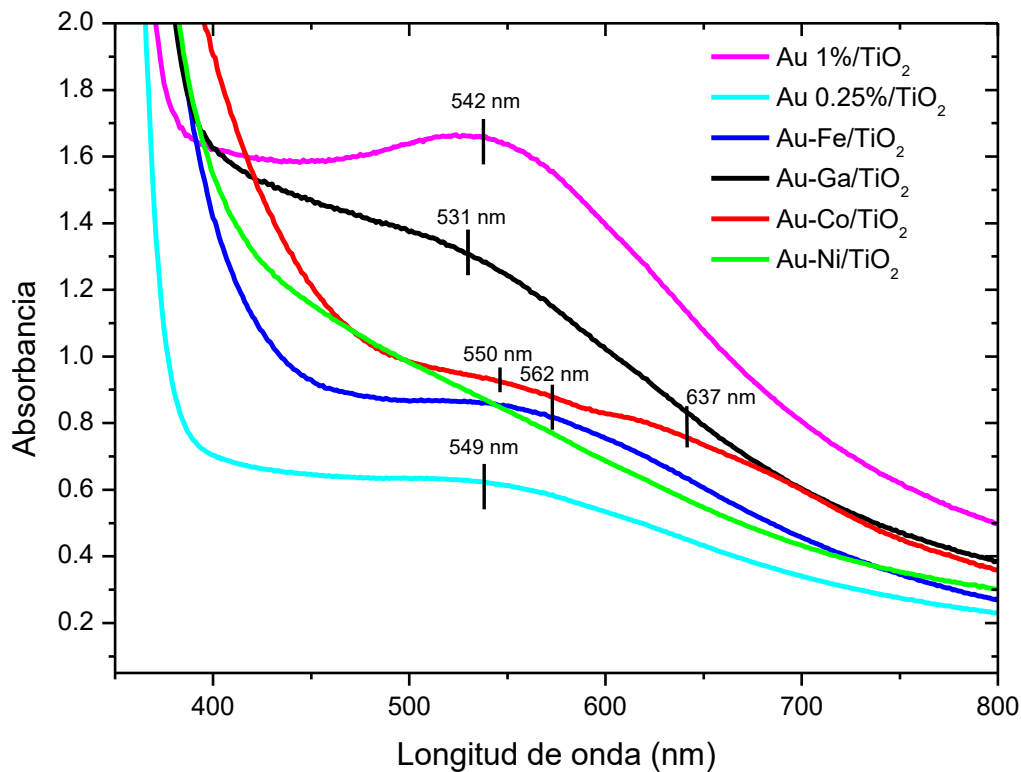


Figura 5.4-1 Espectroscopia UV-vis de los catalizadores bimetálicos y los dos catalizadores de referencia de Au calcinados (300°C con aire) usando el método Impregnación a humedad incipiente-depósito precipitación con urea.

El análisis del UV-vis por reflectancia difusa para las muestras bimetálicas por el método DPU simultáneo se muestra en la **Figura 5.4-2**. En todos los catalizadores se observó que el plasmón superficial de las nanopartículas de Au aparece en 480 nm, excepto en el catalizador de Au-Ni/TiO₂, donde no se observó la formación de plasmón superficial.

En general, la presencia de la banda plasmón de las nanopartículas de Au se observó a

menores longitudes de onda (y menores intensidades) respecto de las muestras obtenidas por impregnación- DPU. Esto se puede deber a una disminución del tamaño de las partículas de Au. Sin embargo, esta hipótesis se debe verificar con otras técnicas.

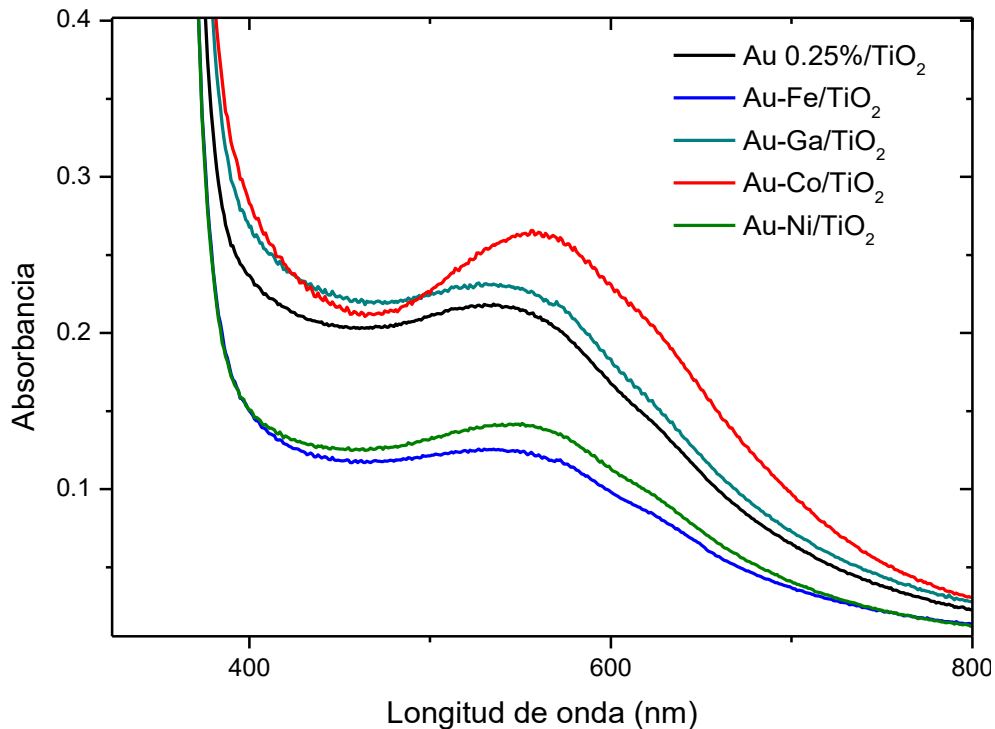


Figura 5.4-2 Espectroscopia UV-vis de los catalizadores bimetálicos y un catalizador de referencia de Au, calcinados (300°C con aire) usando el método doble-depósito precipitación con urea.

Asimismo, mediante la espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis se pudo calcular el valor de la energía de banda prohibida para todos los catalizadores bimetálicos y los monometálicos de referencia calcinados mediante el empleo del modelo de Tauc. Los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 5-5** y las figuras empleadas para realizar el cálculo se muestran en las **Figuras 5.4-3** y **5.4-4**.

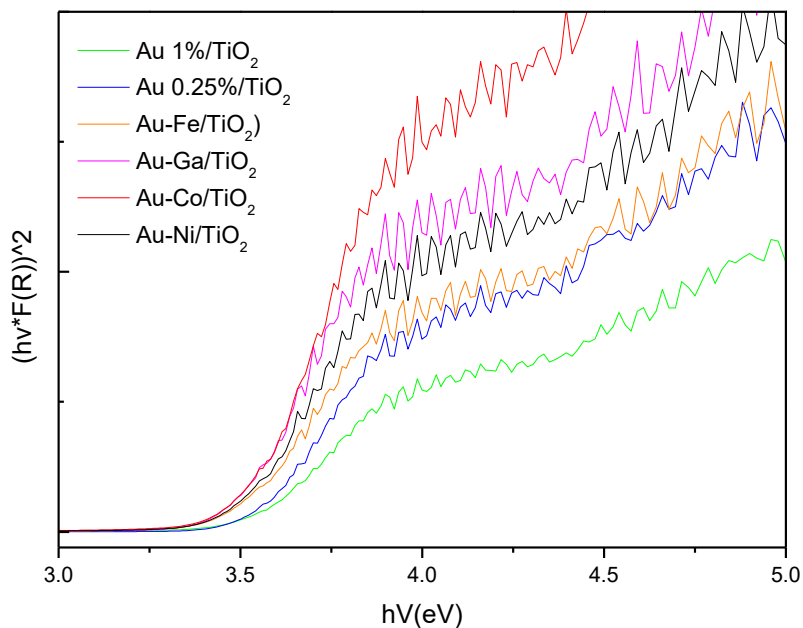


Figura 5.4-3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores bimetálicos y los dos catalizadores de referencia de Au calcinados (300°C con aire) usando el método impregnación a humedad incipiente- DPU.

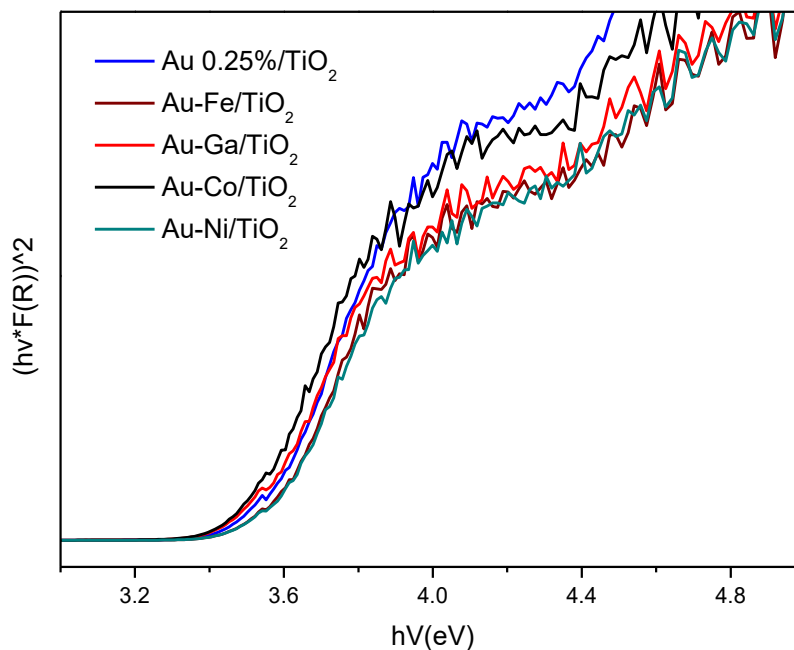


Figura 5.4-4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores bimetálicos y un catalizador de referencia de Au calcinados (300°C con aire) usando el método DPU simultáneo.

En la **Figura 5.4-5** se muestra un ejemplo de aplicación del método de Tauc para el catalizador con Au 0.25 % p/p para la obtención del valor de band gap o de energía de banda prohibida realizando una regresión lineal.

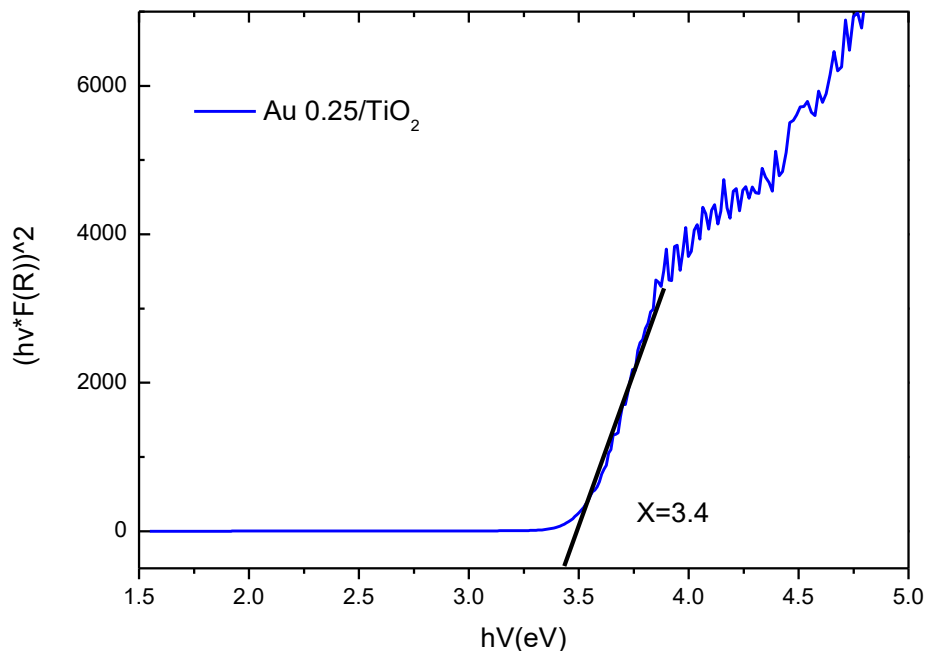


Figura 5.4-5 Ejemplo del modelo de Tauc para obtener valor de banda prohibida sobre el catalizador Au 0.25% p/p.

Tabla 5-5 Resultados de medición de la energía de banda prohibida (o band gap)

	Impregnación -DPU	Doble DPU
	Band Gap (eV)	Band Gap (eV)
Au 1% /TiO ₂	3.2	-
Au 0.25% /TiO ₂	3.4	3.4
Au-Co /TiO ₂	3.2	3.2
Au-Fe /TiO ₂	3.2	3.3
Au-Ga /TiO ₂	3.3	3.3
Au-Ni/TiO ₂	3.1	3.4

En la **Tabla 5-5** se observa que la energía de banda prohibida (eV) no tiene una variación significativa en ninguno de los catalizadores medidos, corroborando los valores y confirmando que las preparaciones por ambos métodos de los catalizadores son correctas, ya que se encuentran dentro de los resultados reportados. La energía de banda prohibida no presentó variaciones significativas respecto de los valores reportados para el TiO_2 , cuyo band gap se encuentra en 3.2 eV.

Conclusiones

Se cumplió el objetivo del trabajo debido a que se sintetizó TiO_2 por el método sol-gel, el cual actuó como semiconductor para catalizar la ruptura de la molécula del agua y producir hidrógeno. El óxido de titanio sintetizado, una vez que fue calcinado presentó anatasa como única fase cristalina y un área específica de $63 \text{ m}^2/\text{g}$, las que se consideran en la literatura características adecuadas para los materiales que catalizan la reacción de interés en este trabajo.

Para la síntesis de catalizadores monometálicos de Ga, Ni, Co y Fe se determinó que el mejor método es la impregnación a humedad incipiente y para el Au el depósito precipitación con urea, obteniéndose en la mayoría de ellos cargas experimentales de metal cercanas a las teóricas. Para los materiales bimetálicos la mejor técnica fue la impregnación por humedad incipiente seguida por un depósito precipitación con urea de oro. La mayor actividad fotocatalítica se observó para los catalizadores monometálicos de oro en comparación con el resto de los catalizadores monometálicos. Respecto a los catalizadores bimetálicos el mejor catalizador fue el modificado con Ni y Au (Au-Ni/TiO_2) preparado por la técnica de depósito precipitación simultánea, ya que fue el que produjo la mayor cantidad de H_2 con respecto al catalizador preparado por impregnación de Ni seguida del depósito precipitación de oro, además de que produjo una mayor cantidad de H_2 en comparación con los demás metales utilizados como modificadores superficiales del TiO_2 . La ausencia de la banda de resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de Au en los estudios de espectroscopia UV-visible sugiere una interacción entre las partículas de oro y níquel, lo que puede haber mejorado su efecto como trampa de electrones y por tanto su desempeño en la reacción de la producción fotocatalítica de H_2 respecto a los otros catalizadores bimetálicos aquí estudiados, sin embargo este catalizador no superó la producción de hidrógeno obtenida por el catalizador monometálico de oro.

Anexos

Anexo A

87-0920		Wavelength= 1.54060				C
TiO ₂	d(A)	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	3.2484	999*	1	1	0	
	2.4875	436	1	0	1	
	2.2970	65	2	0	0	
Rutile, syn	2.1874	171	1	1	1	
	2.0545	60	2	1	0	
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter:	d-sp: Calculated	1.6875	480	2	1	1
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 3.64		1.6242	142	2	2	0
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)		1.4794	64	0	0	2
Ref: Grey, I.E et al., J. Solid State Chem., 127, 240 (1996)		1.4527	65	3	1	0
		1.4238	5	2	2	1
		1.3599	157	3	0	1
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)		1.3463	77	1	1	2
a: 4.594(1) b: c: 2.9589(2) A: C: 0.6441		1.3040	9	3	1	1
α: β: γ: Z: 2 mp:		1.2741	2	3	2	0
Ref: Ibid.		1.2437	16	2	0	2
		1.2005	9	2	1	2
		1.1702	31	3	2	1
		1.1485	21	4	0	0
Dx: 4.249 Dm: ICSD #: 082656		1.1142	8	4	1	0
		1.0937	49	2	2	2

Peak height intensity. R-factor: 0.037. PSC: tp6.
 Structural reference: Grey, I.E et al., J. Solid State Chem., 127, 240 (1996). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.45.

ICDD © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 2.2

Figura 1 Carta cristalográfica JCPDF 21-1272 correspondiente a la fase rutilo. Con la cual logramos corroborar los datos de la literatura confirmando a que fase corresponde el material seco.

Anexo B

78-2486		Wavelength= 1.54060				C
TiO2	d(A)	Int	h	k	l	
Titanium Oxide	3.5165	999*	1	0	1	
	2.4307	59	1	0	3	
	2.3785	185	0	0	4	
Anatase, syn	2.3323	70	1	1	2	
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	1.8922	243	2	0	0	
	1.7582	1	2	0	2	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 4.96	1.7000	149	1	0	5	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)	1.6663	152	2	1	1	
Ref: Howard, C.J., Sabine, T.M., Dickson, F., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 47, 462 (1991)	1.4931	26	2	1	3	
	1.4808	110	2	0	4	
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)	1.3642	46	1	1	6	
a: 3.7845 b: c: 9.5143 A: C: 2.5140	1.3380	52	2	2	0	
α: β: γ: Z: 4 mp:	1.2791	4	1	0	7	
Ref: Ibid.	1.2646	77	2	1	5	
	1.2505	20	3	0	1	
	1.2153	1	2	0	6	
	1.1892	3	0	0	8	
	1.1721	5	3	0	3	
Dx: 3.895 Dm: ICSD #: 063711	1.1661	38	2	2	4	
	1.1606	16	3	1	2	

Peak height intensity. R-factor: 0.031. O2 Ti type. PSC: U12. Structural reference: Howard, C.J., Sabine, T.M., Dickson, F., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 47, 462 (1991). Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.27.



© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Figura 2 Carta cristalográfica JCPDF# 21-1272 correspondiente a la fase anatasa. Con la cual logramos corroborar los datos de la literatura, confirmando a que fase corresponde el material calcinado.

Referencias

- [1] Secretaría de Energía, «Prospectiva Petróleo Crudo y Petrolíferos», Disponible en: <http://www.gob.mx/sener/documentos/prospectivas-del-sector-energetico> . México 2016.
- [2] Secretaría de Energía, «Prospectiva de energías renovables», Disponible en: <http://www.gob.mx/sener/documentos/prospectivas-del-sector-energetico> . México, 2014.
- [3] J. I. Linares Hurtado y B. Y. Moratilla Soria, *El hidrógeno y la energía*. Madrid: Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI Universidad Pontificia Comillas, Cátedra Rafael Mariño de Nuevas Tecnologías Energéticas, Escuela Técnica Superior de Ingeniería, 2007.
- [4] «El hidrógeno: metodologías de producción». [En línea]. Disponible en: http://www.fgcsic.es/lychnos/es_es/articulos/hidrogeno_metodologias_de_produccion. [Accedido: 28-sep-2016].
- [5] A. Primo, T. Marino, A. Corma, R. Molinari, y H. García, «Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting by Minute Amounts of Gold Supported on Nanoparticulate CeO₂ Obtained by a Biopolymer Templating Method», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n.º 18, pp. 6930-6933, may 2011.
- [6] K. Maeda y K. Domen, «Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges», *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n.º 18, pp. 2655-2661, sep. 2010.
- [7] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, y S. Kothari, «Role of renewable energy sources in environmental protection: A review», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, n.º 3, pp. 1513-1524, abr. 2011.
- [8] D. Jing *et al.*, «Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration», *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, n.º 13, pp. 7087-7097, jul. 2010.
- [9] X. Chen, S. Shen, L. Guo, y S. S. Mao, «Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation», *Chem. Rev.*, vol. 110, n.º 11, pp. 6503-6570, nov. 2010.
- [10] «Informe Mercado Hidrógeno» Disponible en: <http://www.zecsa.org/prensa/2-informe-mercado-hidrogeno.html>.

- [11] A. Fujishima y X. Zhang, «Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches», *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, n.º 5–6, pp. 750-760, may 2006.
- [12] A. Primo, A. Corma, y H. García, «Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, n.º 3, pp. 886-910, dic. 2010.
- [13] A. Primo, T. Marino, A. Corma, R. Molinari, y H. García, «Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting by Minute Amounts of Gold Supported on Nanoparticulate CeO₂ Obtained by a Biopolymer Templating Method», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n.º 18, pp. 6930-6933, may 2011.
- [14] B. Cojocaru, Ş. Neaţu, E. Sacaliuc-Pârvulescu, F. Lévy, V. I. Pârvulescu, y H. Garcia, «Influence of gold particle size on the photocatalytic activity for acetone oxidation of Au/TiO₂ catalysts prepared by dc-magnetron sputtering», *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 107, n.º 1–2, pp. 140-149, ago. 2011.
- [15] J. B. Priebe *et al.*, «Solar Hydrogen Production by Plasmonic Au–TiO₂ Catalysts: Impact of Synthesis Protocol and TiO₂ Phase on Charge Transfer Efficiency and H₂ Evolution Rates», *ACS Catal.*, vol. 5, n.º 4, pp. 2137-2148, abr. 2015.
- [16] Pilar Fernández Ibáñez, «Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas.», Universidad de Granada, Granada, España, 2003.
- [17] J. Li, X. Wang, H. Duan, Y. Wang, y C. Luo, «Ultra-sensitive determination of epinephrine based on TiO₂-Au nanoclusters supported on reduced graphene oxide and carbon nanotube hybrid nanocomposites», *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 64, pp. 391-398, jul. 2016.
- [18] R. Zanella, «Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño», *Mundo Nano Rev. Interdiscip. En Nanociencia Nanotecnología*, vol. 5, n.º 1, mar. 2014.
- [19] K. P. de Jong, «Deposition Precipitation», en *Synthesis of Solid Catalysts*, K. P. de Jong, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, pp. 111-134.
- [20] R. Zanella y C. Louis, «Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples», *Catal. Today*, vol. 107–108, pp. 768-777, oct. 2005.
- [21] R. Zanella, L. Delannoy, y C. Louis, «Mechanism of deposition of gold precursors

onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition–precipitation with NaOH and urea», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 291, n.º 1–2, pp. 62-72, sep. 2005.

[22] Iván Moreno Izquierdo, «Influencia del cerio y lantano sobre la titania como soporte de oro en la reacción de oxidación de CO», UNAM, México.

[23] H. Xu y M. Käll, «Surface-Plasmon-Enhanced Optical Forces in Silver Nanoaggregates», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, n.º 24, p. 246802, nov. 2002.

[24] «X-ray Powder Diffraction (XRD)», *Techniques*. [En línea]. Disponible en: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html. [Accedido: 08-nov-2018].

[25] «Microscopía Electrónica». [En línea]. Disponible en: <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>. [Accedido: 17-nov-2016].