



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE LOS SISTEMAS BIMETÁLICOS DE NANOPARTÍCULAS Rh-
Au Y Rh-Sn DEPOSITADOS EN TiO₂ PARA PRODUCIR H₂ A TRAVÉS DE LA
DESCOMPOSICIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUA

TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA
IGNACIO SENOBIO ROJAS

TUTOR
DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, SEPTIEMBRE 2020



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: Dra. Julia Aguilar Pliego

Secretario: Dr. Rogelio Cuevas García

1^{er}. Vocal: Dr. Rodolfo Zanella Specia

2^{do}. Vocal: Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre

3^{er}. Vocal: Dra. Dora Alicia Solís Casados

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), UNAM.

TUTOR DE TESIS:

A handwritten signature in black ink, featuring a large, stylized letter 'R' that loops around itself, followed by several horizontal strokes.

Dr. Rodolfo Zanella Specia

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Posgrado en Ingeniería Química por permitirme cursar los estudios de maestría, brindándome las herramientas y el espacio necesario para realizarlo.

A los proyectos: PAPIIT IN103719 y CONACYT A1-S-18269 por el financiamiento otorgado para el desarrollo de esta tesis.

A los técnicos académicos:

- M. en C. Viridiana Maturano del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) por su apoyo y asesoramiento en el desarrollo de esta tesis.

- Dra. Selene Islas del Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) por su apoyo en la obtención y análisis de los espectros UV-Vis DRS de los materiales.

- Fis. Roberto Hernández del Laboratorio Central de Microscopía (LCM) del Instituto de Física de la UNAM por las imágenes obtenidas en TEM.

A la Dra. Dora Alicia Solís Casados del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM por el apoyo en los análisis XPS de los materiales.

A mi tutor el Dr. Rodolfo Zanella Specia por su apoyo y conocimiento para guiarme en la realización de mis estudios de maestría y la confianza que tuvo en mi para desarrollar este trabajo de tesis.

A los miembros del jurado por su participación y observaciones realizadas para la mejora de este trabajo.

A mis profesores y compañeros que tuve durante mis estudios de maestría, ellos fueron partícipes de este recorrido, estando presentes en cada etapa apoyándome y compartiendo conmigo experiencias y conocimientos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo que brinda a la investigación en el país y la beca que otorgó para llevar a cabo mis estudios de maestría.

DEDICATORIA

A mis padres, a mis hermanos, a Cynthia y a Shadow quienes han estado conmigo en todo momento motivándome para seguir adelante.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	3
ÍNDICE DE FIGURAS	4
RESUMEN	8
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	11
General	11
Particulares	11
Hipótesis	11
CAPÍTULO III. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES.....	12
3.1 Hidrógeno	12
3.1.1 Isótopos del hidrógeno.....	13
3.1.2 El hidrógeno como combustible.....	13
3.2 Fotocatálisis heterogénea	15
3.2.1 Emisión de fotones. Efecto fotoeléctrico	17
3.2.2 Producción de hidrógeno por water splitting	17
3.2.3 Función del cocatalizador en la producción fotocatalítica de H ₂	19
3.2.4 Metales y aleaciones	20
3.2.5 Agente de sacrificio.....	21
3.3 Semiconductores	22
3.3.1 Tipos de semiconductores	23
3.3.2 Teoría de bandas.....	25
3.4 El oro en fotocatálisis	26
3.5 El estaño en fotocatálisis	28
3.6 El rodio en fotocatálisis	31
3.7 El TiO ₂ en fotocatálisis	33
3.8 Depósito-Precipitación	36
3.9 Técnicas de caracterización.....	37
3.9.1 Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	37
3.9.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)	38
3.9.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	39
3.9.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	41
3.9.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	42

CAPÍTULO IV. TRABAJO EXPERIMENTAL	44
4.1 Preparación de los materiales.....	44
4.1.1 Preparación del TiO ₂	44
4.1.2 Preparación del precursor de Au	44
4.1.3 Preparación del precursor de Sn	45
4.1.4 Preparación del precursor de Rh	45
4.2 Síntesis de los materiales monometálicos	45
4.3 Síntesis de los materiales bimetálicos	47
4.4 Lavados y secado de los materiales sintetizados	47
4.5 Tratamiento térmico	48
4.6 Sistema de reacción para la producción de hidrógeno	51
4.7 Secuencia general de la parte experimental	53
4.8 Detalle de los equipos utilizados en las Técnicas de Caracterización	54
4.8.1 Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	54
4.8.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)	55
.....	55
4.8.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	56
4.8.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	57
4.8.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	58
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
5.1 Resultados de producción de hidrógeno en las diferentes pruebas de	
reacción	59
5.1.1 Producción de hidrógeno del TiO ₂	59
5.1.2 Evaluación de los sistemas monometálicos.....	60
5.1.3 Modificación de la carga metálica de Rh sobre TiO ₂	63
5.1.4 Evaluación de los sistemas bimetálicos.....	64
5.1.5 Modificación de la temperatura del tratamiento térmico.....	66
5.2 Resultados de la caracterización a los materiales	68
5.2.1 EDS	68
5.2.2 UV-Visible DRS.....	69
5.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	76
5.2.4 TPR.....	81
5.2.5 XPS.....	84
5.3 Análisis de Resultados.....	88
CONCLUSIONES	92
REFERENCIAS.....	93

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
CAPÍTULO III. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES	
Tabla 3.1.1 Propiedades físicas del agua dependiendo del isótopo de hidrógeno que la conforma.	13
Tabla 3.1.2 Poder Calorífico de varias sustancias combustibles.	14
CAPÍTULO IV. TRABAJO EXPERIMENTAL	
Tabla 4.8.1.1 Características del equipo SEM con el que se realizaron los análisis de EDS.	54
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
Tabla 5.1.5.1 Desempeño de los diferentes materiales fotocatalíticos evaluados en la reacción de producción de hidrógeno.	67
Tabla 5.2.1.1 Resultados de EDS cargas metálicas depositadas de los metales sobre TiO ₂ .	68
Tabla 5.2.2.1 Valores de banda prohibida de los materiales fotocatalíticos tratados térmicamente a 300 °C en H ₂ .	75
Tabla 5.2.5.1 Energías de enlace y porcentaje correspondiente de las especies de Ti observadas en los espectros de XPS Ti 2p en función de la temperatura.	85
Tabla 5.2.5.2 Energías de enlace y porcentaje correspondiente de las especies de Rh observadas en los espectros de XPS Rh 3d en función de la temperatura.	86

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
CAPÍTULO III. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES	
Figura 3.2.2.1 Semejanza entre una partícula de fotocatalizador de TiO ₂ y una celda fotoelectroquímica en la conversión de energía luminosa en H ₂ a través del proceso de water splitting.	18
Figura 3.2.4.1 Formación de la barrera de Schottky entre un semiconductor tipo n y un metal a) antes del contacto y b) después del contacto.	21
Figura 3.2.5.1 Producción de H ₂ con diferentes mezclas de alcohol:agua 5% v/v, bajo irradiación de luz solar, 100 mg de TiO ₂ dopado con 1% peso de Co.	22
Figura 3.3.1.1 Representación esquemática de los niveles de energía en un semiconductor extrínseco: a) semiconductor tipo n y b) semiconductor tipo p.	24
Figura 3.3.1.2 Representación esquemática de la formación de los semiconductores tipo n y tipo p.	25
Figura 3.4.1 Espectros absorción de UV-Vis de fotocatalizadores de Au/TiO ₂ en función de la carga de oro.	27
Figura 3.4.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno en función de la carga metálica de Au sobre TiO ₂ .	28
Figura 3.5.1 Energías de banda prohibida correspondientes al ZnO puro y dopado con nanopartículas de Sn.	29
Figura 3.5.2 Espectros de absorción UV-Vis a) 0% peso Sn en α -Fe ₂ O ₃ b) 10% peso Sn ⁺⁴ en α -Fe ₂ O ₃ c) 20% peso Sn ⁺⁴ en α -Fe ₂ O ₃ d) 30% peso Sn ⁺⁴ en α -Fe ₂ O ₃ .	30
Figura 3.5.3 Gráfico de Tauc a) 0% peso Sn en α -Fe ₂ O ₃ b) 10% peso Sn ⁺⁴ en α -Fe ₂ O ₃ c) 20% peso Sn ⁺⁴ en α -Fe ₂ O ₃ d) 30% peso Sn ⁺⁴ en α -Fe ₂ O ₃ .	31
Figura 3.6.1 Representación esquemática de la estructura de bandas de TiO ₂ , Ti _{0.998} Rh _{0.002} O ₂ y Ti _{0.996} Nb _{0.002} Rh _{0.002} O ₂ .	32
Figura 3.6.2 Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de TiO ₂ , Ti _{0.998} Rh _{0.002} O ₂ y Ti _{0.996} Nb _{0.002} Rh _{0.002} O ₂ presentado en términos de la función de Kubelka-Munk F(R).	33
Figura 3.7.1 Evolución de hidrógeno sobre nanopartículas de TiO ₂ con diferentes composiciones de mezclas entre anatasa y rutilo.	34

Figura 3.7.2 Mecanismo de transferencia de electrones entre las fases anatasa y rutilo del TiO ₂ y los radicales hidroximetil formados en la oxidación de metanol.	35
Figura 3.9.1.1 Representación esquemática del fundamento teórico de EDS.	38
Figura 3.9.3.1 Perfiles TPR de diferentes catalizadores a) 1% Rh/SiO ₂ , b) 1% Mn/SiO ₂ , c) 1% Rh-1% Mn/SiO ₂ , d) 0.15% Li/SiO ₂ , e) 1% Rh-0.15% Li/SiO ₂ , f) 1% Rh-2% Mn-0.5% Li/SiO ₂ .	40
Figura 3.9.4.1 Representación esquemática de las partes que conforman el Microscopio de Electrónico de Transmisión.	42
Figura 3.9.5.1 Diagrama del proceso de fotoemisión del electrón como fundamento de la técnica de XPS.	43
CAPÍTULO IV. TRABAJO EXPERIMENTAL	
Figura 4.2.1 Reactores de síntesis de DPU.	46
Figura 4.5.1 Reactor en forma de U utilizado en el tratamiento térmico.	48
Figura 4.5.2 Panel del programa de temperatura del tratamiento térmico.	49
Figura 4.5.3 Horno donde se coloca el reactor en forma de U para calentar las muestras.	49
Figura 4.5.4 Representación del proceso de tratamiento térmico de los materiales.	50
Figura 4.6.1 Reactor fotocatalítico de producción de hidrógeno en operación.	51
Figura 4.6.2 Sistema de reacción fotocatalítica de producción de hidrógeno.	53
Figura 4.8.1.1 Equipo SEM utilizado en el análisis de EDS de los materiales.	54
Figura 4.8.2.1 Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 utilizado en la obtención de los espectros de UV-Visible.	55
Figura 4.8.3.1 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) del Instituto de Física, UNAM.	56
Figura 4.8.4.1 Equipo utilizado en los análisis de TPR.	57
Figura 4.8.5.1. Equipo utilizado en los análisis de XPS.	58

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 5.1.1.1 Producción de hidrógeno con TiO_2 como fotocatalizador tratado térmicamente a 300 °C.	60
Figura 5.1.2.1 Producción de hidrógeno de los sistemas monometálicos 0.24% mol y el TiO_2 tratados térmicamente en aire a 300 °C.	61
Figura 5.1.2.2 Producción de hidrógeno de los sistemas monometálicos 0.24% mol y el TiO_2 tratados térmicamente en H_2 a 300 °C.	61
Figura 5.1.3.1 Producción de hidrógeno con diferentes cargas metálicas de Rh tratado térmicamente a 300 °C en H_2 .	63
Figura 5.1.4.1 Producción de hidrógeno de los sistemas bimetálicos Rh-Au y Rh-Sn depositados sobre TiO_2 tratados térmicamente a 300 °C en H_2 .	65
Figura 5.1.5.1 Relación entre la temperatura de tratamiento térmico con H_2 del sistema 0.3% mol Rh/ TiO_2 y la reacción de producción de hidrógeno.	66
Figura 5.2.2.1 Comparativo de espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores monometálicos y bimetálicos tratados térmicamente en H_2 a 300 °C.	70
Figura 5.2.2.2 Gráfico de T_{auc} para determinar el valor de banda prohibida de 0.24% mol Sn/ TiO_2 tratado térmicamente en H_2 a 300°C.	71
Figura 5.2.2.3 Gráfico de T_{auc} para determinar el valor de banda prohibida de 0.24% mol Rh/ TiO_2 tratado térmicamente en H_2 a 300°C.	72
Figura 5.2.2.4 Gráfico de T_{auc} para determinar el valor de banda prohibida de 0.24% mol Au/ TiO_2 tratado térmicamente en H_2 a 300°C.	72
Figura 5.2.2.5 Gráfico de T_{auc} para determinar el valor de banda prohibida de 0.15:0.15% mol Rh-Sn/ TiO_2 tratado térmicamente en H_2 a 300°C.	73
Figura 5.2.2.6 Gráfico de T_{auc} para determinar el valor de banda prohibida de 0.15:0.15% mol Rh-Au/ TiO_2 tratado térmicamente en H_2 a 300°C.	73
Figura 5.2.2.7 Comparativo de espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores con diferente carga metálica de Rh tratados térmicamente en H_2 a 300°C.	74
Figura 5.2.3.1 Distribución de tamaño de partícula 0.6% peso Au/ TiO_2 .	76

Figura 5.2.3.2 Imágenes TEM de contraste Z de la muestra 0.6% peso Au/TiO ₂	77
Figura 5.2.3.3 Distribución de tamaño de partícula 1% mol Rh/TiO ₂ .	78
Figura 5.2.3.4 Imágenes TEM de la muestra 1% mol Rh/TiO ₂ . a) Contraste Z y b) HRTEM.	78
Figura 5.2.3.5 Imágenes HRTEM de la muestra 1% mol Rh/TiO ₂ . a) Fase anatasa (101) y b) Rh (111).	79
Figura 5.2.3.6 Distribución de tamaño de partícula 0.15:0.15% mol Rh-Au/TiO ₂ .	80
Figura 5.2.3.7 Imágenes TEM de contraste Z de la muestra 0.15:0.15% mol Rh-Au/TiO ₂ .	80
Figura 5.2.4.1 Comparativo de los análisis TPR de las muestras monometálicas de Rh y Au con el bimetálico Rh-Au.	82
Figura 5.2.5.1 Espectros XPS Ti 2p en función de la temperatura de tratamiento térmico a) 200 °C, b) 300 °C, c) 400 °C y d) 500 °C.	85
Figura 5.2.5.2 Espectros XPS Rh 3d en función de la temperatura de tratamiento térmico a) 200 °C, b) 300 °C, c) 400 °C y d) 500 °C.	86

RESUMEN

En este trabajo fueron sintetizados fotocatalizadores monometalicos de Rh, Au y Sn y bimetálicos de Rh-Au y Rh-Sn sobre TiO_2 , los cuales fueron evaluados en la reacción de descomposición fotocatalítica de agua para producir hidrógeno. Se utilizó metanol como agente de sacrificio y una lámpara de Hg de luz UV con una longitud de onda de 254 nm e intensidad de $4400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. La reacción se llevó a cabo durante 6 h.

Los materiales fueron sintetizados por el método de Depósito-Precipitación con urea (DPU) durante 16 h. a una temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. El sistema que presentó la mayor producción de hidrógeno fue el fotocatalizador monometálico de Rh/ TiO_2 con una carga metálica de 0.3% mol, tratado térmicamente en atmósfera reductora de H_2 a $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Se evaluaron cargas metálicas de Rh de 0.1, 0.2, 0.24, 0.3, 0.5 y 1% mol, y temperaturas de tratamiento térmico de 200, 300, 400 y $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los fotocatalizadores fueron caracterizados por EDS, UV-Visible DRS, TEM, XPS y TPR. A través de EDS se determinó que el método de DPU fue satisfactorio para depositar de forma completa los metales sobre el TiO_2 . Por medio de TEM en el caso del Rh, se observó una alta dispersión de las nanopartículas sobre la superficie del TiO_2 y un tamaño promedio de 1 nm, además de la formación de planos cristalinos Rh (111), cuyo valor de función trabajo es de 5.2 eV. Se encontró una relación directa entre la función trabajo y la producción de hidrógeno.

Mediante el análisis de UV-Visible DRS fueron determinados los valores de banda prohibida de los fotocatalizadores entre 3.10 y 3.15 eV, de igual forma, se evidenció la respuesta óptica de los materiales únicamente en el rango de la luz UV. El análisis TPR se realizó en un rango de temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$; el termograma del sistema de Rh/ TiO_2 registró dos picos evidentes de reducción a 113 y $212 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, lo que permite interpretar que a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ se logra la reducción completa de las nanopartículas metálicas. A temperaturas menores, la reducción es incompleta y a temperaturas mayores es posible la aglomeración del metal, incrementando el tamaño de partícula. El incremento del tamaño de partícula disminuye el área superficial de Rh y los sitios de reducción de H^+ a H_2 .

La reacción de producción de hidrogeno se ve favorecida por la presencia de nanopartículas metálicas de Rh en la superficie del TiO_2 . La razón por la cual la carga metálica de 0.3% mol resultó ser la que presentó el mayor desempeño fue atribuida a la cantidad de metal suficiente para favorecer la reacción, valores por encima de éste pueden provocar la saturación de la superficie del TiO_2 interfiriendo en la interacción de la luz con el semiconductor (efecto sombra), disminuyendo su rendimiento y la formación de los pares electrón-hueco.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen diversas investigaciones encaminadas hacia el desarrollo de tecnologías limpias, amigables con el medio ambiente y el uso eficiente de la energía. Además de una continua búsqueda hacia el reemplazo de los combustibles fósiles por alternativas no contaminantes tales como el hidrógeno.

El hidrógeno ha sido a lo largo de los años un elemento prometedor y muchas veces nombrado el combustible del futuro. Sus principales ventajas son que es el elemento en la naturaleza con mayor abundancia y su combustión no genera compuestos contaminantes, únicamente se produce agua. Sin embargo, algunas complicaciones para que sea ampliamente utilizado son que es altamente inflamable y muy volátil, lo cual hace que su manipulación sea peligrosa.

Existen muchas formas de producir hidrógeno, desde los procesos convencionales; tales como, su obtención utilizando combustibles fósiles como el caso de reformado con vapor, por electrólisis, procesos nucleares, fotólisis, termólisis, entre otros. De forma no convencional se encuentran en desarrollo otras tecnologías como la obtención de hidrógeno a través de fotocatalisis heterogénea utilizando un material capaz de absorber energía proveniente de una fuente luminosa. El proceso en el que se obtiene hidrógeno a través de agua mediante fotocatalisis heterogénea se conoce con el nombre de water splitting.

En los procesos de fotocatalisis heterogénea para la producción de hidrógeno se emplean materiales semiconductores como fotocatalizadores. Una amplia cantidad de materiales utilizados han sido reportados con resultados alentadores, principalmente óxidos, de entre los cuales destaca el TiO_2 debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, catalíticas y fotoquímicas, además es producido de manera industrial en abundancia, tiene un bajo costo, es fotoestable y no tóxico.

El TiO_2 utilizado como referencia en los procesos fotocatalíticos es el P25. Una gran cantidad de artículos e investigaciones han sido desarrollados con este material, el cual es producido de manera comercial con tamaños de partícula nanométricos. Es frecuente que el TiO_2 P25 sea modificado superficialmente con el depósito de nanopartículas de otros materiales, como metales, óxidos o sulfuros, entre otros. También se ha investigado su modificación de forma estructural, con la incrustación o reemplazo de átomos en su red principalmente de otros óxidos metálicos con la finalidad de mejorar sus propiedades, favoreciendo la absorción de luz y por lo tanto la producción de hidrógeno.

Existen diferentes métodos de preparación y de depósito de nanopartículas; tales como, impregnación, adsorción catiónica y aniónica, depósito-precipitación con

NaOH y depósito-precipitación con urea. Entre estos se ha observado que el depósito-precipitación con urea para sintetizar partículas de Au sobre TiO₂ presenta ventajas con respecto a los demás, al depositar sobre el TiO₂ la mayor parte del metal que teóricamente se pretende depositar. Aunado a esto, con este método se obtienen tamaños de partículas menores, logrando así una mayor dispersión del metal.¹

Entre las técnicas de caracterización utilizadas para evaluar las propiedades de los materiales en fotocatalisis heterogénea se encuentran los siguientes: Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopia de UV-Visible, Análisis Elemental de Energía Dispersa (EDS), Espectroscopia Electrónica de Rayos X (XPS) y Pruebas de Reducción a Temperatura Programada (TPR).

En el desarrollo de este trabajo se empleó TiO₂ P25 para depositar nanopartículas de Au, Rh y Sn en forma monometálica y combinaciones bimetálicas de Rh-Au y Rh-Sn con la finalidad de evaluar el desempeño fotocatalítico de estos sistemas.

Con base en los resultados obtenidos se seleccionaron los materiales correspondientes para caracterizarlos por las técnicas mencionadas con anterioridad, y establecer la relación que existe entre las propiedades fisicoquímicas de estos sistemas con la reacción de descomposición fotocatalítica de agua para la producción de hidrógeno.

CAPÍTULO II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

General

Desarrollar sistemas fotocatalíticos basados en la modificación superficial de semiconductores con partículas metálicas y bimetálicas, para promover las reacciones involucradas en la reacción de ruptura de la molécula de agua.

Particulares

1. Determinar los parámetros de síntesis de los fotocatalizadores modificados superficialmente con nanopartículas metálicas de Au, Rh y Sn, tales como la carga de metal en el semiconductor, las condiciones de tratamiento térmico y la relación de los metales en los catalizadores bimetálicos con la finalidad de aumentar la producción de H₂.
2. Caracterizar los materiales sintetizados para determinar la composición y estructura de las nanopartículas depositadas sobre los semiconductores (tamaño y forma), el estado de oxidación de los metales depositados, el nivel de recombinación de los pares electrón-hueco y su correspondiente espectro de absorción de luz.
3. Correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados con su actividad fotocatalítica para explicar su comportamiento en relación a la reacción de ruptura de la molécula de agua.

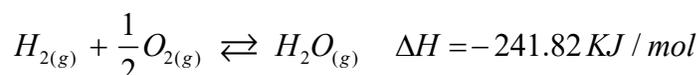
Hipótesis

La modificación superficial del TiO₂ con nanopartículas monometálicas y bimetálicas de los metales de Rh, Au y Sn generará efectos positivos en la reacción de descomposición de agua aumentando la producción de hidrógeno.

CAPÍTULO III. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES

3.1 Hidrógeno

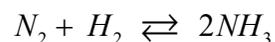
El hidrógeno es el elemento más abundante del universo y se encuentra en el planeta principalmente en forma de agua y compuestos orgánicos, también es el elemento químico más simple y más ligero, cuenta únicamente en su estructura atómica con un protón y un electrón. Bajo condiciones ordinarias, el hidrógeno se encuentra en la naturaleza en forma de gas como una molécula diatómica, H_2 . Una propiedad química importante del hidrógeno es que puede reaccionar con oxígeno para formar agua, esta reacción genera una cantidad considerable de energía, lo que muestra al hidrógeno como una sustancia combustible atractiva. La reacción química que representa la combustión de hidrógeno con oxígeno es la siguiente:²



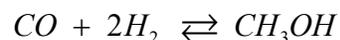
El nombre del hidrógeno proviene del griego hydrós y génos “que produce agua” o “que genera agua”

La principal aplicación industrial del hidrógeno se encuentra en la producción de amoníaco en el ramo de los fertilizantes, en donde se consume cerca de dos terceras partes del hidrógeno producido en el mundo.

El amoníaco es producido por el proceso llamado Haber-Bosch, en el cual hidrógeno y nitrógeno reaccionan en presencia de un catalizador a presiones cercanas a 1000 atmósferas y temperaturas aproximadas a 500 °C:



El hidrógeno también es utilizado en la producción de metanol conforme a la siguiente reacción:



Este proceso es llevado a cabo en presencia de una mezcla de óxidos como catalizador; siendo estos, óxido de zinc y óxido de cromo a temperaturas entre 300 y 375 °C y presiones que van desde 275 hasta 350 atmósferas. También es utilizado en la hidrogenación de monóxido de carbono y compuestos orgánicos.

3.1.1 Isótopos del hidrógeno

Los números másicos de los isótopos de hidrógeno son 1, 2 y 3, siendo el más abundante el isótopo de masa 1 conocido comúnmente como hidrógeno (H o ^1H) y también llamado protio. El isótopo de masa 2, el cual tiene en su núcleo un protón y un neutrón, ha sido llamado deuterio o hidrógeno pesado (D o ^2H) constituye el 0.0156% de una mezcla ordinaria de hidrógeno. El tercer isótopo se conoce como tritio (T o ^3H), contiene en su núcleo un protón y dos neutrones, este isótopo constituye del 10^{-15} a 10^{-16} por ciento del hidrógeno.

Distinguir los isótopos de hidrógeno en la práctica se justifica por el hecho de que existen diferencias significativas en sus propiedades, viéndose extrapoladas cuando se enlazan con oxígeno para formar agua, como se muestra en la **tabla 3.1.1**.³

Tabla 3.1.1 Propiedades físicas del agua dependiendo del isótopo de hidrógeno que la conforma.

Propiedades físicas del agua			
	Óxido de hidrógeno	Óxido de deuterio	Óxido de tritio
Densidad a 25°C (g/ml)	0.99707	1.10451	-
Punto de congelamiento (°C)	0	3.81	4.49
Punto de ebullición (°C)	100	101.41	-
Temperatura de máxima densidad (°C)	3.98	11.21	13.4
Máxima densidad (g/ml)	1.00000	1.10589	1.21502

Fuente: <https://www.britannica.com/science/hydrogen>

3.1.2 El hidrógeno como combustible

El contenido energético del hidrógeno puede expresarse en términos de su poder calorífico superior, el cual es de 141.8 MJ/kg a 298 K o de su poder calorífico inferior de 120 MJ/kg a 298 K, siendo mayor que la mayoría de los combustibles derivados del petróleo; por ejemplo, el poder calorífico de la gasolina es de 44 MJ/kg a 298 K.⁴

Dejando a un lado el contenido energético que puede obtenerse de las sustancias radioactivas, el hidrógeno muestra el valor más alto con respecto a los combustibles que se utilizan de forma convencional. En la **tabla 3.1.2** se pueden apreciar estas

diferencias y la razón por la cual el hidrógeno es una alternativa que puede competir directamente con las sustancias comburentes utilizadas en la actualidad.

Tabla 3.1.2 Poder Calorífico de varias sustancias combustibles.⁵

Combustible	Poder Calorífico (MJ/kg)
Hidrógeno (H ₂)	120-142
Metano (CH ₄)	50-55
Metanol (CH ₃ OH)	22.7
Dimetil Eter-DME (CH ₃ OCH ₃)	29
Gasolina	44-46
Diésel	42-46
Petróleo crudo	42-47
Gas licuado de petróleo (GLP)	46-51
Gas natural	42-55
Carbón negro (definición de IEA)	>23.9
Carbón negro (Australia y Canadá)	c. 25
Carbón sub bituminoso (definición de IEA)	17.4-23.9
Carbón sub bituminoso (Australia y Canadá)	c. 18
Lignito o carbón café (definición de IEA)	<17.4
Lignito o carbón café (Australia, electricidad)	c. 10
Madera (seca)	16
Uranio natural, en LWR (reactor normal)	500 x10 ³
Uranio natural, en LWR con U	650 x10 ³
Uranio natural, en FNR	28000 x10 ³
Uranio enriquecido a 3.5% en LWR	3900 x10 ³

IEA=International Energy Agency

LWR=Light water reactor

FNR=Fast neutro reactor

Fuente: Heat Values of various fuels, (2018), World Nuclear Association.

URL: <https://world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>

El hidrógeno gas tiene una alta densidad energética por relación peso, pero baja en relación volumen con respecto a los hidrocarburos. Por lo tanto, requiere mayor capacidad de almacenamiento para generar la misma cantidad de energía. Un inconveniente se presenta en su almacenamiento, debido a su habilidad para escapar a través de los materiales que lo contienen degradándolos mecánicamente al ser una molécula muy pequeña.

3.2 Fotocatálisis heterogénea

El término “fotocatálisis” fue introducido por primera vez por Plotnikow en 1910 en su libro de fotoquímica⁶ y la palabra “fotocatalizador” fue empleada inicialmente en Francia en el año 1913 por Landau.⁷

La fotocatálisis es el proceso descrito como el cambio en la velocidad de reacción o la iniciación de una reacción bajo la acción de irradiar con luz ultravioleta, visible o infrarroja un sistema en presencia de una sustancia llamada “fotocatalizador”; el cual absorbe la luz y está ligado a la transformación química de los reactivos participantes, regenerando su composición química después de cada ciclo.

Las partículas del fotocatalizador absorben la luz y actúan como generadores de agentes intermediarios para llevar a cabo reacciones químicas, estos intermediarios son fotoelectrones y fotohuecos (agentes reductores y oxidantes respectivamente). Estos procesos de absorción de la luz, reacciones químicas y transformaciones se llevan a cabo en la superficie de la partícula del fotocatalizador.⁸

En fotocatálisis un fotón con la energía apropiada puede excitar un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción, esta energía del fotón depende de la longitud de onda que tenga y se puede correlacionar el desprendimiento del electrón con la siguiente aproximación conocida como relación de Planck-Einstein:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq \Delta E_{BG} , \text{ donde}$$

h = Constante de Planck

ν = Frecuencia del fotón

c = Velocidad de la luz

λ = Longitud de onda

ΔE_{BG} = Energía de Band Gap

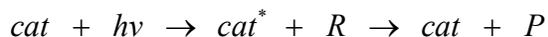
La reducción de las especies con el electrón presente en la banda de conducción puede esquematizarse de la siguiente forma:



Y el hueco que se crea en la banda de valencia puede oxidar especies conforme a la siguiente expresión:



La reacción fotocatalítica general puede representarse de la siguiente forma:



Donde cat^* representa al fotocatalizador en un estado electrónicamente excitado R a los reactivos utilizados y P a los productos generados durante la reacción.

La actividad fotocatalítica depende de la habilidad del fotocatalizador para crear pares electrón-hueco fotogenerados, además de radicales libres hidroxilos $\cdot OH$ capaces de llevar a cabo reacciones secundarias.

El electrón y el hueco generados pueden recombinarse y perder la energía en forma de calor, esta recombinación es indeseable y conlleva hacia una fotocatalisis ineficiente. Estos electrones generados son desprendidos del fotocatalizador dejando en ellos una vacancia por lo que el hueco tiene una carga positiva. De esta forma pueden ser llevadas a cabo reacciones de oxidación-reducción en la superficie del fotocatalizador.

Existen dos caminos para la recombinación de los electrones y los huecos generados: i) La recombinación directa de los electrones libres con los huecos que se habían generado, ii) indirectamente a través de la participación de defectos, los cuales actúan como centros de recombinación. Para que se lleven a cabo las reacciones fotocatalíticas se requiere cierto tiempo de vida del par electrón-hueco; en el caso del TiO_2 la recombinación es un proceso muy rápido que se lleva a cabo en solo 30 fs (femtosegundos), es decir, 1×10^{-12} segundos.⁹

Defectos cristalinos e impurezas favorecen la recombinación del par electrón-hueco, asimismo, la cristalinidad de la muestra, la estructura del cristal y el tamaño de partícula son parámetros que influyen en la recombinación. Por lo anterior, en términos de actividad fotocatalítica, es deseable sintetizar cristales sin defectos. Cristales largos o grandes presentan una mayor cantidad de defectos que los cristales pequeños y, por lo tanto, tienden a favorecer la recombinación de las cargas.

Cuando el tamaño de partícula es lo suficientemente pequeño, una partícula consiste en un solo cristal ideal sin defectos. Debido a esto, la investigación en nanopartículas se ha vuelto cada vez más importante. En comparación con los materiales másicos o de bulto, las nanopartículas presentan una gran área superficial, alto grado de cristalinidad y una difusión de carga relativamente baja en su superficie.

Existen algunos semiconductores que tienen alto poder oxidante y reductor; tales como: el TiO_2 , ZnO y $SrTiO_3$, pero un alto poder oxidante y reductor significa tener un alto valor de band gap lo que vuelve al semiconductor poco práctico en el aprovechamiento de la luz visible llevándolo a tener una mayor aplicación en el rango correspondiente a la luz UV.

3.2.1 Emisión de fotones. Efecto fotoeléctrico

Los fotones de una fuente de luz tienen una energía característica proporcional a la frecuencia de la luz. En el proceso de fotoemisión, si un electrón dentro de un material absorbe la energía de un fotón y adquiere mayor energía que la de su función trabajo (la energía de enlace del electrón), entonces será desprendido y saldrá de la configuración electrónica del material. Si la energía del fotón es muy baja el electrón no es capaz de escapar del material.

Si la energía del fotón es absorbida, una parte de la energía libera al electrón del átomo y el resto contribuye a la energía cinética del electrón como partícula libre, ya que sigue el principio de que el electrón “absorbe toda la energía o nada de esta”.

La máxima energía cinética K_{\max} de un electrón desprendido está dada por:

$$K_{\max} = hf - \varphi, \text{ donde:}$$

h = Constante de Planck

f = Frecuencia del fotón incidente

φ = Función trabajo

Considerando la definición de función trabajo como la energía mínima requerida para remover un electrón deslocalizado de la superficie del material. Se satisface que $\varphi = hf_0$, donde f_0 corresponde al término “threshold frequency”, el cual es el valor mínimo de frecuencia de radiación incidente en el que no se emiten fotoelectrones, siendo este valor diferente para cada material. Por lo tanto, $K_{\max} = h(f - f_0)$ y el valor de la energía cinética debe ser positivo $f > f_0$ para que el efecto fotoeléctrico ocurra.¹⁰

3.2.2 Producción de hidrógeno por water splitting

Los primeros en presentar investigaciones de esta reacción fueron Fujishima y Honda en 1972,¹¹ su experimento consistió en una celda de fotoelectrólisis en la que un electrodo de TiO_2 es conectado con un electrodo de Pt por medio de un circuito externo, cuando la superficie del electrodo de TiO_2 era irradiada existía un flujo de corriente entre los electrodos a través del circuito externo. La dirección de la corriente reveló que la reacción de oxidación (conversión de oxígeno) ocurre en el electrodo de TiO_2 y la reacción de reducción (conversión de hidrógeno) se lleva a cabo en el electrodo de platino.

Para que la reacción de descomposición electroquímica de agua ocurra, tiene que existir una diferencia de potencial mayor a 1.23 V entre ambos electrodos, ésta diferencia de potencial es equivalente a una energía de radiación electromagnética con una longitud de onda aproximada de 1000 nm.

El experimento de Fujishima y Honda llevó al desarrollo de la fotocatalisis y la investigación en materiales fotocatalíticos simulando el fotocatalizador a una celda de foto electrólisis como lo describieron ellos en 1972. En la **figura 3.2.2.1**, podemos observar la comparación directa entre la partícula del fotocatalizador con una celda fotoelectroquímica; así como, la representación esquemática en que ésta reacción ocurre.

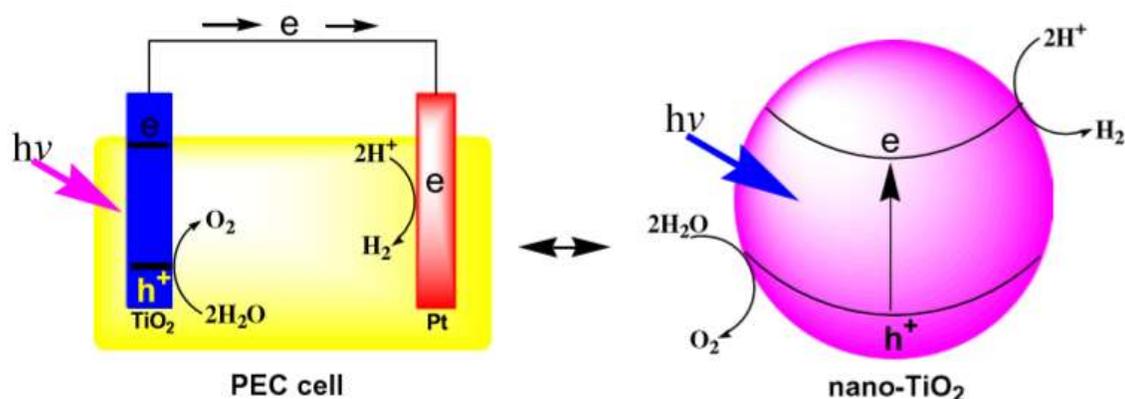
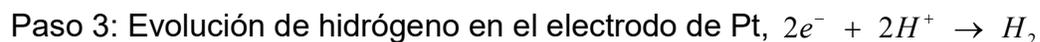
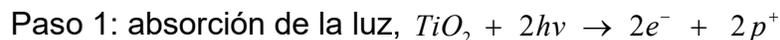


Figura 3.2.2.1 Semejanza entre una partícula de fotocatalizador de TiO_2 y una celda fotoelectroquímica en la conversión de energía luminosa en H_2 a través del proceso de water splitting.¹²

El mecanismo de reacción de water splitting propuesto por Fujishima y Honda es el siguiente:



A diferencia de la reacción de fotoelectrocatalisis, en la producción fotocatalítica de hidrógeno no se utiliza un circuito externo que dirija el flujo de electrones. La partícula fotocatalítica actúa generando las especies reductoras y oxidantes que participan en la reacción. Estudios recientes han sido enfocados en el depósito de metales sobre óxidos, de modo que los electrones liberados se direccionen hacia el metal permitiendo incrementar el tiempo de vida de las especies fotogeneradas y reduciendo así su recombinación prematura.

3.2.3 Función del cocatalizador en la producción fotocatalítica de H₂

En la producción fotocatalítica de hidrógeno se han utilizado cocatalizadores para mejorar la actividad de los semiconductores.

Estos cocatalizadores pueden ser metales, aleaciones, óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, sulfuros, entre otras sustancias. Algunos metales en tamaños nanométricos presentan el fenómeno de resonancia de plasmón superficial (RPS) en el rango de la luz visible por lo que son utilizados como cocatalizadores. Este fenómeno de RPS se caracteriza por la oscilación colectiva de los electrones libres en la superficie de la nanopartícula al recibir un haz de luz incidente. Puede entenderse este fenómeno como un mecanismo de absorción de la luz en donde se presentan transiciones electrónicas intrabanda; es decir, esta migración de electrones puede presentarse ya sea hacia una banda de energía parcialmente llena o entre el traslape de una banda de energía llena y una vacía.⁴⁹

Sus principales funciones se enumeran a continuación:

- 1) Pueden mejorar o favorecer la absorción de la luz. Algunos metales como Au y Cu pueden mejorar la absorción de luz visible debido a su efecto de RPS en este rango.
- 2) Pueden facilitar la separación del par electrón-hueco. Cuando un cocatalizador se encuentra en la superficie del fotocatalizador, el cocatalizador puede atraer electrones, de esta forma la separación y la transferencia de los portadores de carga puede ser mejorada.
- 3) La mayoría de los cocatalizadores no solo pueden actuar como trampa de electrones, también pueden proveer de sitios activos para la reacción fotocatalítica.
- 4) Pueden mejorar la estabilidad de los fotocatalizadores.

3.2.4 Metales y aleaciones

El depósito de metales en la superficie de un semiconductor es una de las formas más efectivas para mejorar el rendimiento de los fotocatalizadores.

Los electrones fotogenerados migran a la superficie del metal bajo la acción del campo eléctrico formado por el bajo nivel de energía de Fermi del metal.

Cuando un metal está en contacto con un semiconductor, la barrera de Schottky puede ser formada provocando el doblamiento de las bandas del semiconductor en la interfase de contacto, de modo que los electrones que fluyen hacia el metal deben de tener una energía mayor para superar esta barrera energética.

La barrera de Schottky sirve como una trampa donde los electrones son incapaces de regresar hacia el semiconductor, esta barrera energética previene la recombinación del par electrón-hueco y prolonga el tiempo de vida del electrón para que se lleve a cabo la reacción de reducción.

En la **figura 3.2.4.1** se muestra la formación de la barrera de Schottky entre un semiconductor y un metal. El parámetro Φ_M representa la función trabajo del metal, X_{SM} es la afinidad electrónica, la cual es la diferencia de energía entre el mínimo de la banda de conducción y la energía de vacío (E_{vac}) y Φ_B es el valor de la energía de la barrera de Schottky.

Los electrones fotogenerados se transfieren de la banda de conducción a través de la barrera de Schottky hasta que se iguala el nivel de Fermi, y los huecos se mantienen en la banda de valencia del semiconductor, de esta forma, se puede mejorar la separación del par electrón-hueco.¹³

Al igual que las partículas monometálicas, las aleaciones de metales también pueden favorecer el rendimiento del fotocatalizador. Comparado con los sistemas con un solo metal, estas aleaciones como cocatalizadores comúnmente muestran una actividad fotocatalítica alta para la producción de H₂, debido a la existencia de un efecto sinérgico entre los metales que forman dicha aleación.

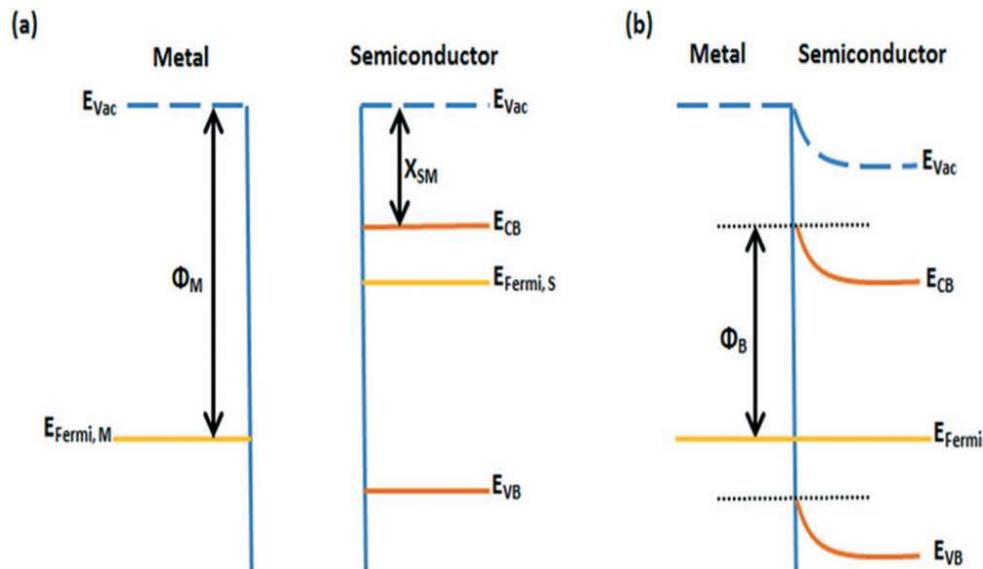


Figura 3.2.4.1 Formación de la barrera de Schottky entre un semiconductor tipo n y un metal a) antes del contacto y b) después del contacto.¹⁴

3.2.5 Agente de sacrificio

En investigaciones recientes ha sido empleado el uso de sustancias como agentes de sacrificio en la reacción de producción de hidrógeno. La función de este agente de sacrificio en esta reacción en particular es interaccionar con los huecos que se forman en el semiconductor mediante su propia oxidación para evitar de esta forma la recombinación con el electrón fotogenerado.

El uso de esta estrategia ha brindado resultados alentadores. Regularmente se han utilizados alcoholes como agentes de sacrificio; entre ellos, metanol, etanol, glicerol, isopropanol, etilenglicol, entre otros.

Existen diferentes investigaciones al respecto donde se presenta mejoría en los resultados haciendo uso de diferentes agentes de sacrificio, por ejemplo, el trabajo realizado por Sadanandam y colaboradores¹⁵. En esta investigación el semiconductor TiO_2 es dopado con diferentes cargas de cobalto y la mezcla de reacción es probada con diferentes agentes de sacrificio. En la **figura 3.2.5.1** se presentan los resultados correspondientes a este trabajo, donde el uso de la mezcla de agua con glicerol al 5% v/v de glicerol representa el sistema de reacción en el cual se obtiene la mayor producción de hidrógeno.

En la investigación mencionada se atribuye una relación directa del incremento en la producción de hidrógeno con la polaridad del agente de sacrificio.

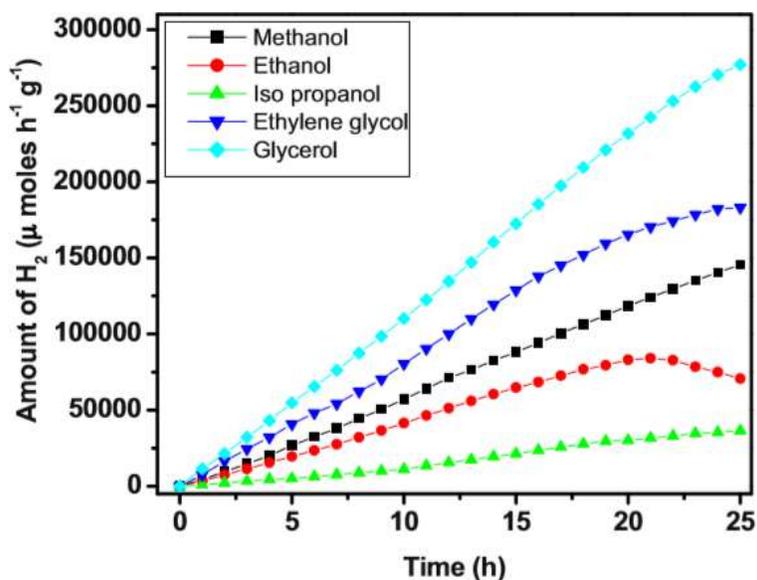


Figura 3.2.5.1 Producción de H₂ con diferentes mezclas de alcohol:agua 5% v/v, bajo irradiación de luz solar, 100 mg de TiO₂ dopado con 1% peso de Co.¹⁵

3.3 Semiconductores

Los materiales pueden clasificarse en conductores, semiconductores y aislantes de acuerdo a sus propiedades eléctricas y a su valor de band gap, mismo que se define como la brecha de energía entre la banda de valencia del material y la banda de conducción. En otras palabras, la energía necesaria para que un electrón migre hacia la banda de conducción. En fotocatalisis heterogénea los semiconductores son utilizados como fotocatalizadores.

Un valor estándar de band gap de 3 eV ha sido considerado como el valor más alto para clasificar a los semiconductores exceptuando al TiO₂ y al ZnO, los cuales poseen valores más altos que el estándar. Debido a esto, es apropiado definir a los semiconductores basándose en su conductividad eléctrica. Es importante mencionar que los semiconductores no conducen electricidad a bajas temperaturas, pero sí lo hacen a temperaturas altas.

Una vez que el electrón del semiconductor tiene la energía necesaria pasa hacia la banda de conducción creando una deficiencia en el lugar en el que se encontraba, esta deficiencia puede visualizarse como un hueco y la liberación de un electrón. Estas especies formadas pueden participar en las reacciones de oxidación y reducción respectivamente.

3.3.1 Tipos de semiconductores

Existen tres tipos de semiconductores, siendo estos intrínsecos (i), tipo n y tipo p, estos dos últimos pueden categorizarse como extrínsecos. Un semiconductor intrínseco es un cristal perfecto que no contiene impurezas, mientras que los tipos n y p sí contienen impurezas en su estructura cristalina. En los semiconductores intrínsecos, el proceso de conducción ocurre por medio de la excitación térmica de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. En la **figura 3.3.1.1** se muestra la representación de los niveles de energía para los semiconductores extrínsecos, donde E_F corresponde a la energía de Fermi y E_g a la energía del band gap.

Las impurezas presentes en los semiconductores extrínsecos pueden ser visualizadas como donadores de electrones y aceptores de electrones. La introducción de especies donantes de electrones en la estructura de un semiconductor favorece la transición de electrones hacia la banda de conducción, incluso sin la correspondiente generación de huecos en la banda de valencia.

De esta forma, hay mayor presencia de electrones comparado con la cantidad de huecos en el semiconductor. A este tipo de semiconductores se les conoce como tipo n.

Contrario a lo anterior, si una especie aceptora de electrones es incorporada en la estructura del semiconductor, se establece una resistencia hacia la transición de los electrones a la banda de conducción. En este caso, existe mayor cantidad de huecos en comparación con los electrones generados. Este tipo de semiconductores son conocidos como tipo p.

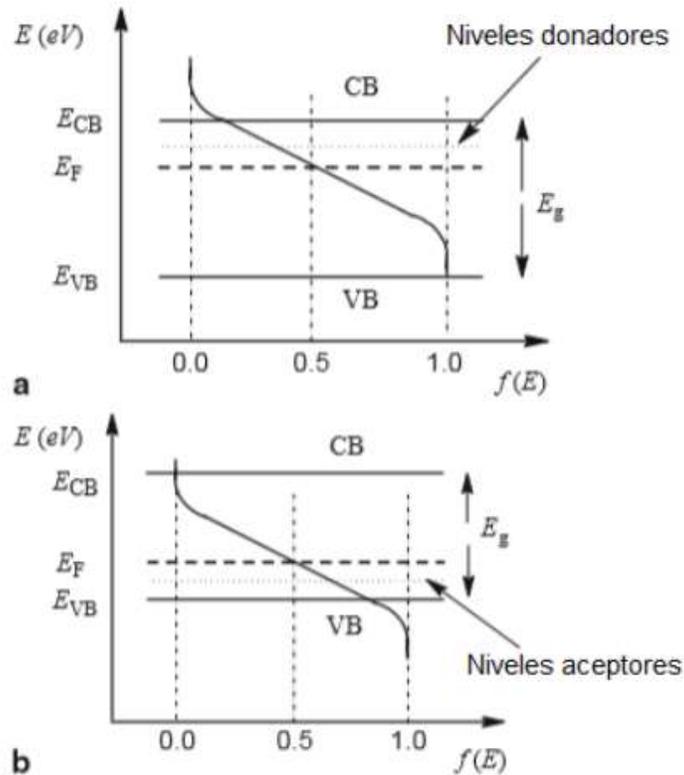


Figura 3.3.1.1 Representación esquemática de los niveles de energía en un semiconductor extrínseco: a) semiconductor tipo n y b) semiconductor tipo p.¹⁶

Los semiconductores extrínsecos son utilizados en fotocatalisis, ejemplos de estos son el ZnO y el TiO₂, siendo éstos semiconductores tipo n. En ellos la impureza donadora suministra electrones a la banda de conducción, mientras que en los semiconductores tipo p la impureza acepta electrones de la banda de valencia.

Por esta razón, a los semiconductores tipo n se les refiere en ocasiones como conductores de electrones y a los semiconductores tipo p se les refiere como conductores de huecos. En la **figura 3.3.1.2** se representan ambos semiconductores extrínsecos y se puede observar de forma esquemática la especie que se encuentra en exceso; por el lado del semiconductor tipo n, donde D representa los niveles donadores de electrones, éstos son los que se encuentran en exceso, y en el caso del tipo p, donde A corresponde a los niveles aceptores de electrones, los huecos son las especies que están presentes en mayor cantidad.

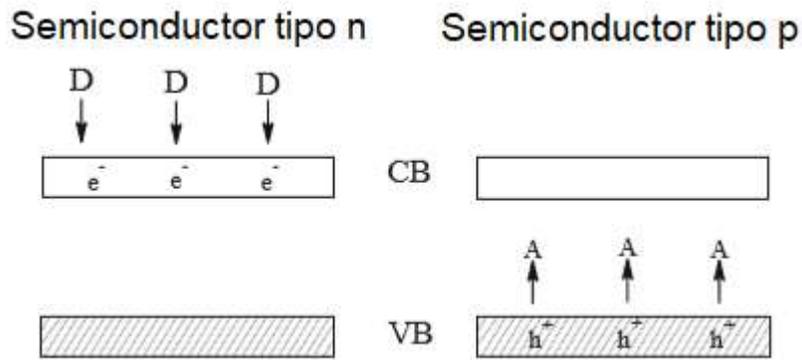


Figura 3.3.1.2 Representación esquemática de la formación de los semiconductores tipo n y tipo p.¹⁶

3.3.2 Teoría de bandas

El comportamiento de los materiales semiconductores ha sido explicado con la teoría de bandas de los sólidos. Cuando un gran número de átomos se enlaza para formar un sólido, sus orbitales externos comienzan a traslaparse, formando niveles con espaciamentos cercanos entre ellos, lo cual puede ser considerado como niveles de energía de bandas continuas. La brecha de energía entre cada nivel de banda depende de la interacción entre los átomos circundantes, mientras que el número de niveles depende del total de partículas que están interactuando y, por lo tanto, del número de átomos en el cristal.

Un sólido tiene un número considerable de bandas formado por diferentes niveles de energía. La brecha de energía entre cada banda es llamada banda prohibida debido a que los electrones no pueden permanecer en ella.

Un aspecto importante en la teoría de bandas es el nivel de Fermi; a la temperatura de cero Kelvin ($T=0$ K), los electrones ocupan los orbitales moleculares individuales de las bandas en concordancia con el principio de construcción. Los niveles de energía que esos electrones ocupan están cuantizados, y los niveles son ocupados desde el nivel más bajo con dos electrones por nivel. El nivel más alto de energía ocupado en un sólido a la temperatura del cero absoluto es conocido como nivel de Fermi.

En los sólidos semiconductores, la absorción de un fotón puede promover la excitación de los electrones dependiendo de la estructura de bandas que tenga. Cuando la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción no involucra cambios en el momento k , el semiconductor tiene una

transición directa de banda prohibida, y la probabilidad de absorción es alta, algunos materiales que presentan este tipo de transiciones son: GaS, ZnO y CdTe. Por otro lado, una transición indirecta de banda prohibida es presentada cuando el momento k en el nivel máximo de la banda de valencia es diferente al valor que tiene el nivel mínimo de la banda de conducción.

Para que los fotones se absorban y se logre la conservación del momento se requiere de un movimiento vibratorio en la red del semiconductor (fonón) para compensar el cambio en el vector de onda durante la transición; por lo tanto, la energía que debe tener el fotón para que se lleve a cabo la transición es menor. GaP, TiO_2 y CdS son ejemplos de semiconductores con transiciones indirectas de banda prohibida.¹⁷

3.4 El oro en fotocatalisis

Los sistemas de Au/óxido metálico han sido investigados en fotocatalisis con resultados prometedores. El precursor más utilizado para sintetizar nanopartículas de oro es el ácido cloroáurico HAuCl_4 .

La síntesis de estos sistemas se ha desarrollado con la intención de crear materiales que puedan activarse con la luz visible (400-700 nm), para ser utilizados directamente bajo la irradiación de luz solar en la producción de hidrógeno. Las nanopartículas de oro usadas como cocatalizadores han mostrado un incremento considerable en la producción de hidrógeno sobre una gran variedad de semiconductores.

Las nanopartículas de oro poseen la capacidad de absorber fotones en el rango de la luz visible, debido a su resonancia de plasmón de superficie (SPR). En la **figura 3.4.1** se observa un espectro de absorción obtenido mediante la técnica UV-Vis de diferentes sistemas de Au/ TiO_2 ; en él se puede ver un pico de absorción a una longitud de onda cercana a 550 nm perteneciente al rango de la luz visible, correspondiente al plasmón de superficie, característico de las nanopartículas de oro.

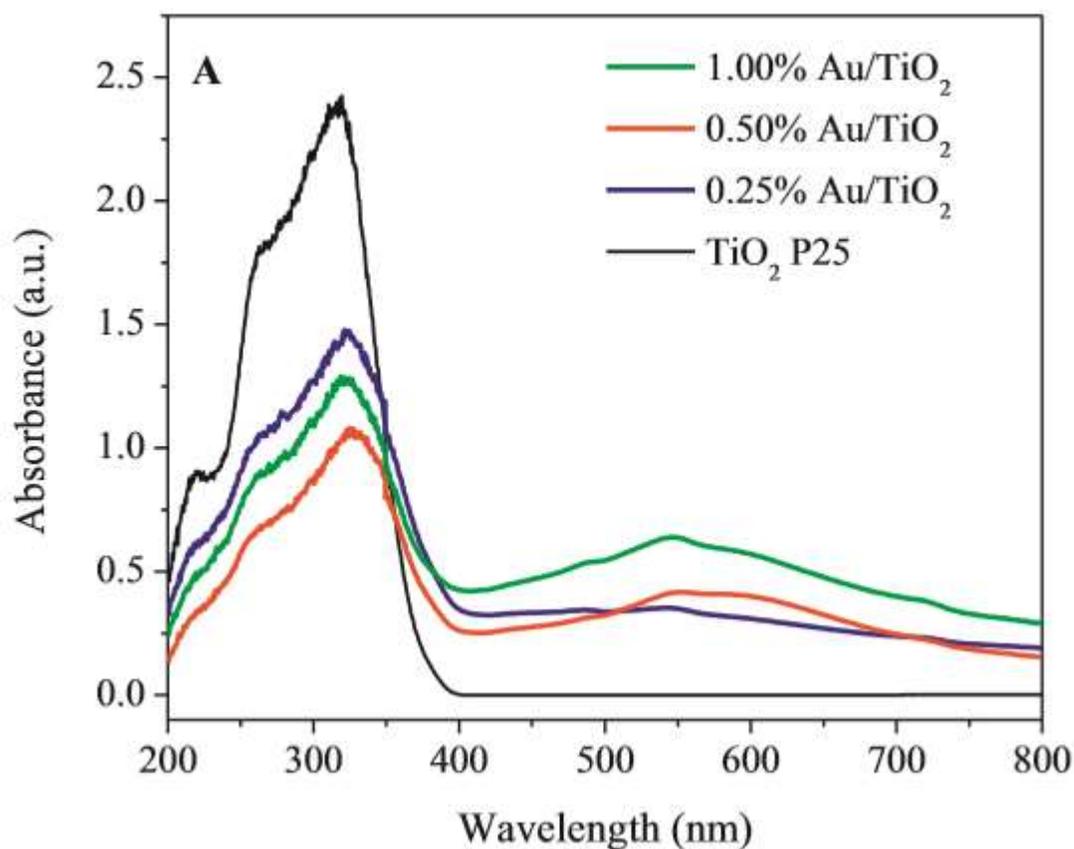


Figura 3.4.1 Espectros absorción de UV-Vis de fotocatalizadores de Au/TiO₂ en función de la carga de oro.¹⁸

En la **figura 3.4.2** se muestra la producción de hidrógeno de diferentes fotocatalizadores de TiO₂ con distintas cargas de Au, observando que la producción máxima es alcanzada a una carga de 0.5% peso de metal, lo que demuestra que hay límites de carga de metal, rebasando esos límites la producción de hidrógeno comienza a decaer.

La razón de esto se atribuye a que una cantidad de metal por encima de la óptima en la superficie puede ocluir la llegada de la luz al semiconductor interfiriendo en su absorción, de esta forma el rendimiento del material se ve disminuido, la cantidad de especies fotogeneradas es menor y por lo tanto las reacciones de reducción y oxidación se limitan.

Las nanopartículas de estos fotocatalizadores fueron sintetizadas por el método de depósito-precipitación con urea. El experimento fue llevado a cabo en un reactor fotocatalítico con una mezcla 1:1 molar de 200 ml de agua-metanol, 100 mg de fotocatalizador y como fuente de irradiación una lámpara de mercurio con emisión de 254 nm y una intensidad de 2.2 mW/cm².¹⁸

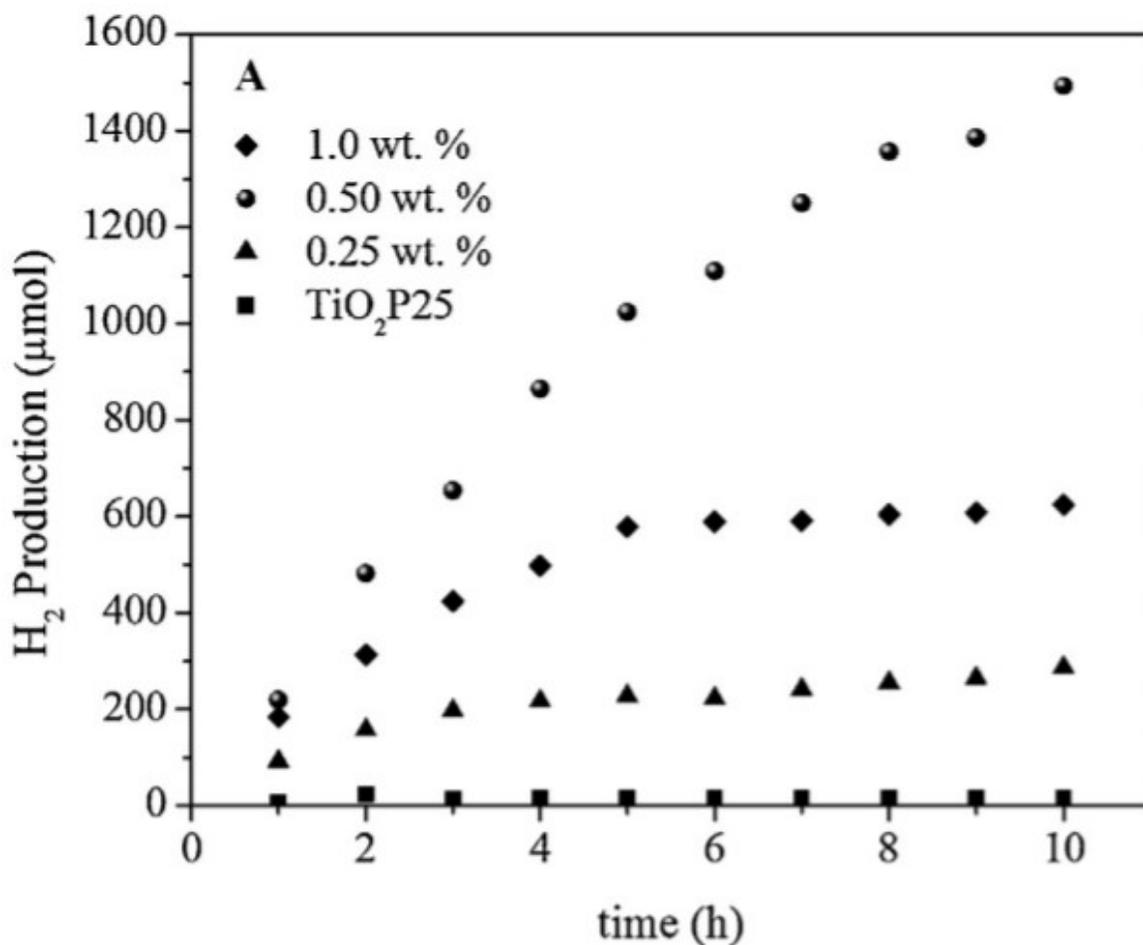


Figura 3.4.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno en función de la carga metálica de Au sobre TiO₂.¹⁸

3.5 El estaño en fotocatalisis

Al contrario del caso del oro, el estaño como cocatalizador depositado en un semiconductor ha sido poco reportado en la literatura especializada. Sin embargo, ha sido utilizado como dopante de algunos semiconductores utilizados en fotocatalisis como el ZnO¹⁹ y el Fe₂O₃²⁰. En ambos casos, se busca una mejora en la actividad fotocatalítica, observando la influencia del estaño en el valor del band gap del semiconductor; así como, la capacidad de los materiales sintetizados para ser activados en el rango de la luz visible.

En el caso de los materiales de ZnO modificados con Sn en el trabajo de Siva et. al.,¹⁹ por medio del método de precipitación química se observó la incorporación de iones Sn⁺⁴ en la matriz del ZnO, lo cual influye directamente en las distancias

interatómicas que forman su red cristalina, alterando el proceso de migración y transferencia de cargas que se dan en el semiconductor.

En la **figura 3.5.1** se observa como el valor de band gap del ZnO es función de la cantidad de Sn con la que fue dopado el material, disminuyendo gradualmente hacia valores de menor energía hasta alcanzar un mínimo en el fotocatalizador de ZnO con 0.1 M de Sn, correspondiente a la concentración del precursor de cloruro de estaño dihidratado con la que fue preparado.

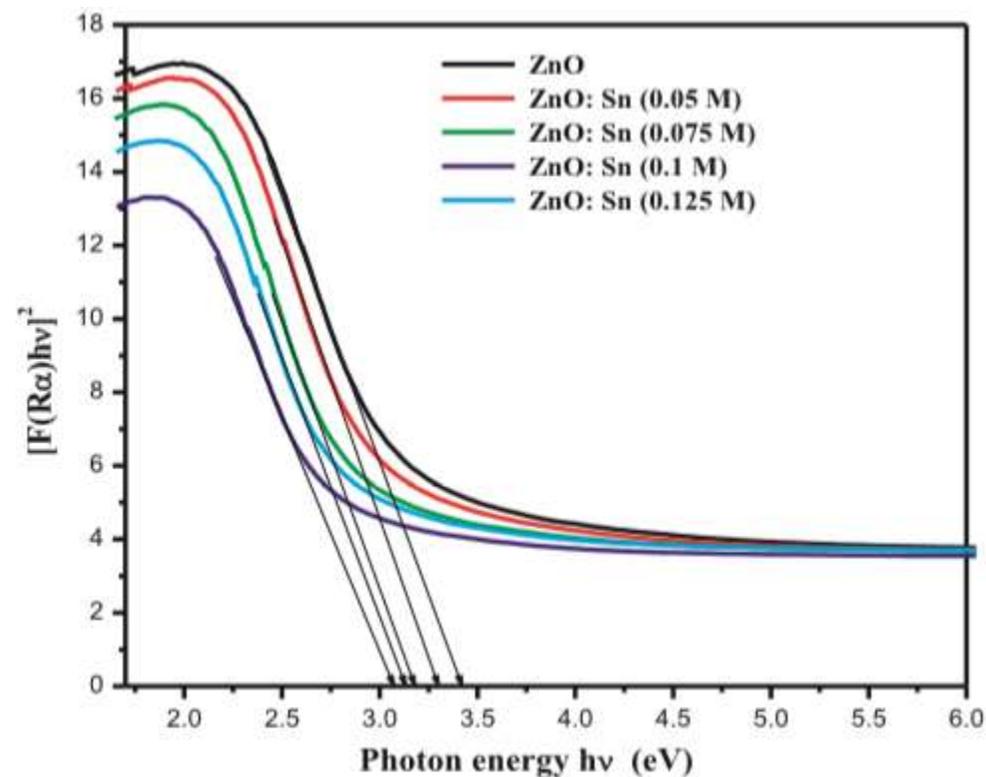


Figura 3.5.1 Energías de banda prohibida correspondientes al ZnO puro y dopado con nanopartículas de Sn.¹⁹

También se han realizado investigaciones en la modificación de materiales de α - Fe_2O_3 dopado con diferentes cantidades de Sn en su estructura, por el método hidrotermal. Tal es el trabajo de Rani et. al.,²⁰ donde se presentan los espectros de absorción de estos materiales.

En la **figura 3.5.2** se observa un corrimiento hacia longitudes de onda mayores cuando el estaño es añadido a la red del α - Fe_2O_3 , lo que indica la activación del material hacia valores energéticos menores. El valor de banda prohibida

correspondiente de estos materiales se observa en la **figura 3.5.3**, donde se aprecia un mínimo cuando el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es dopado con 10% peso de Sn.

Esta reducción en este trabajo se atribuye a la posible formación de sub estados de banda prohibida formados por el estaño como dopante, lo que favorece el mecanismo de transferencia de carga en los materiales.

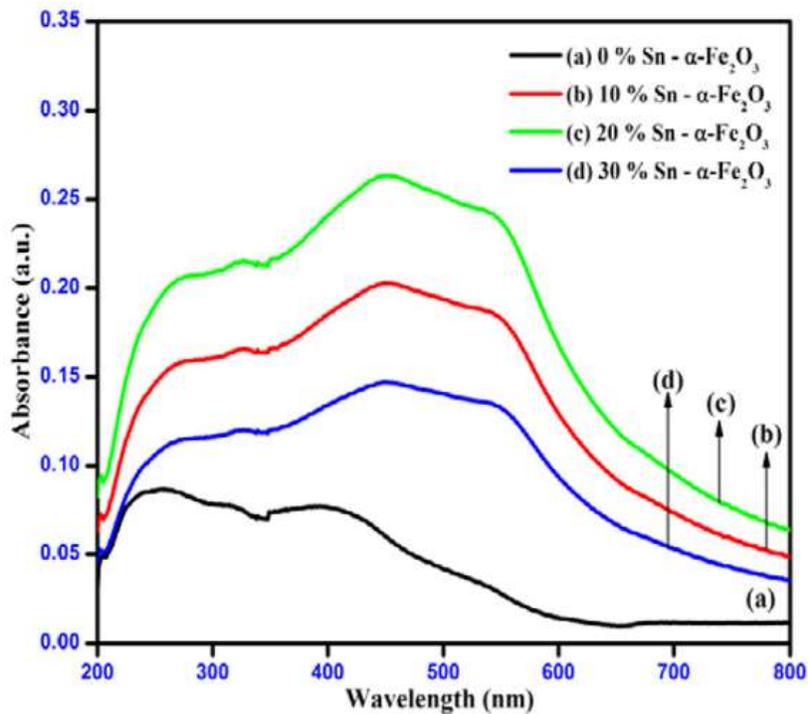


Figura 3.5.2 Espectros de absorción UV-Vis a) 0% peso Sn en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ b) 10% peso Sn^{+4} en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ c) 20% peso Sn^{+4} en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ d) 30% peso Sn^{+4} en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.²⁰

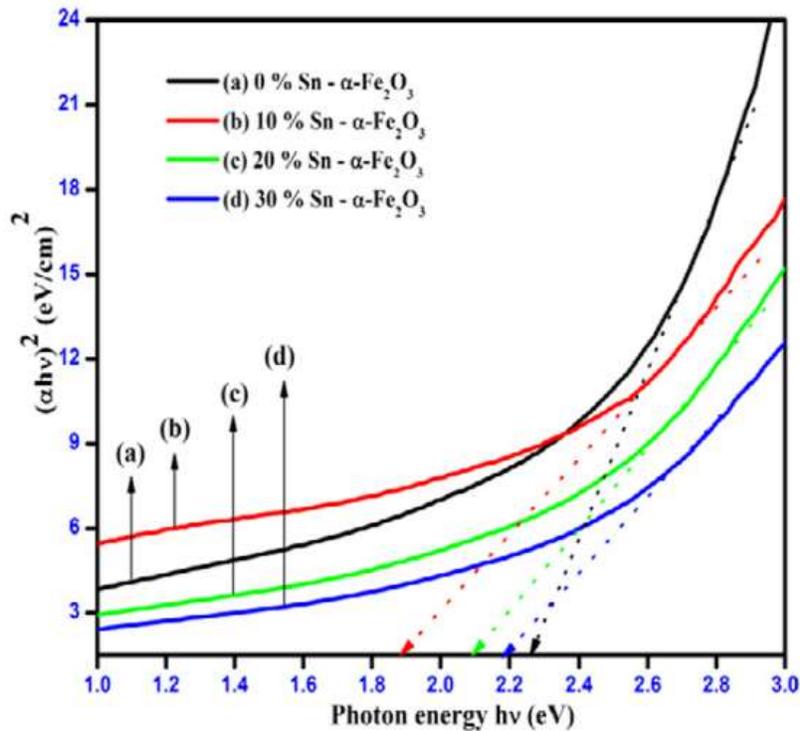


Figura 3.5.3 Gráfico de Tauc a) 0% peso Sn en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ b) 10% peso Sn^{+4} en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ c) 20% peso Sn^{+4} en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ d) 30% peso Sn^{+4} en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.²⁰

3.6 El rodio en fotocatalisis

Al igual que el estaño, el rodio ha sido utilizado en fotocatalisis como un dopante de algunos semiconductores, principalmente para el TiO_2 .

En investigaciones recientes por mejorar las propiedades del TiO_2 en búsqueda de mejorar la absorción en el rango de luz visible y evitar la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. El dopaje de su estructura con rodio ha llevado a preferir que este se encuentre como Rh^{+3} y no como Rh^{+4} . Lo anterior en el sentido de que el primero introduce niveles energéticos por encima del nivel de la banda de valencia del TiO_2 favoreciendo la transferencia de cargas, mientras que el segundo contribuye como un aceptor ofreciendo una ruta de recombinación para las especies fotogeneradas.²¹

La síntesis por medio del método de sol-gel de nanobarras de TiO_2 dopadas con Rh-Nb realizado por Huang, J., et. al.,²¹ es uno de varios trabajos en este rubro. Ellos establecen que la inclusión de nanopartículas de rodio en la estructura del TiO_2 mejora sus propiedades fotocatalíticas. Sin embargo, si esta inclusión se hace únicamente con Rh, este tiende a presentarse en su mayoría como Rh^{+4} en lugar de Rh^{+3} promoviendo la recombinación de cargas, para evitar esta situación se

procedió a incluir un segundo metal que inhiba la aparición de Rh^{4+} , siendo Nb en este caso.

En la **figura 3.6.1** se puede observar el esquema propuesto con respecto a lo mencionado anteriormente, donde Rh^{4+} y Rh^{3+} introducen estados de energía por encima de la banda de valencia. Ante la ausencia de Nb en el material, la presencia de Rh^{4+} actúa como un promotor de recombinación de cargas; por otro lado, cuando se introduce el Nb en la estructura del fotocatalizador, la especie Rh^{4+} no aparece, se observa únicamente Rh^{3+} , la cual favorece la transferencia de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción.

En la **figura 3.6.2** se pueden ver los resultados de espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) realizados a los materiales en cuestión. En ellos se aprecia el corrimiento de la absorción de luz a longitudes de onda mayores, lo que involucra la activación con fotones en el rango de la luz visible.

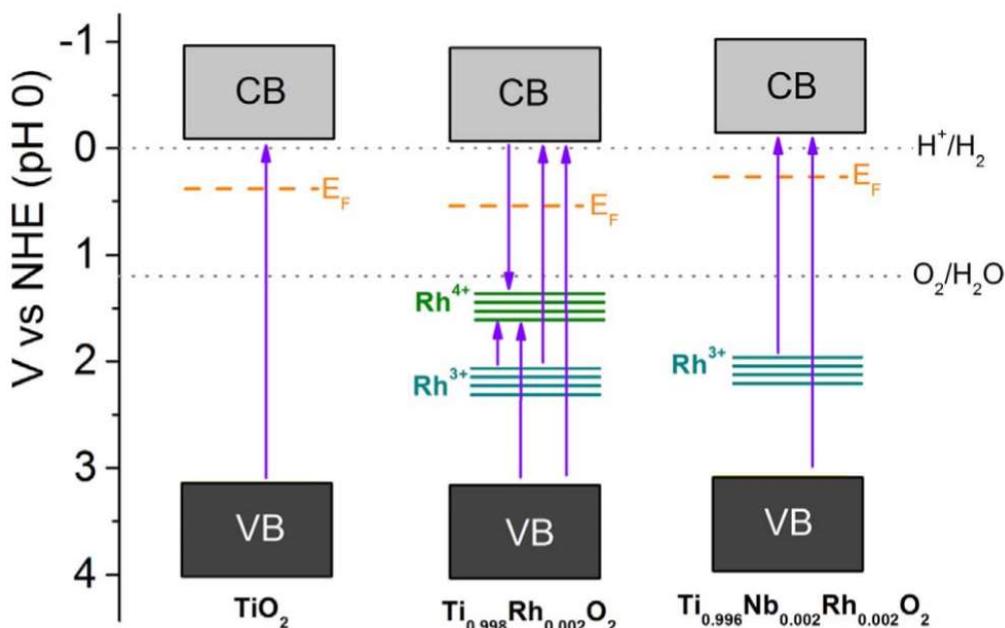


Figura 3.6.1 Representación esquemática de la estructura de bandas de TiO_2 , $\text{Ti}_{0.998}\text{Rh}_{0.002}\text{O}_2$ y $\text{Ti}_{0.996}\text{Nb}_{0.002}\text{Rh}_{0.002}\text{O}_2$.²¹

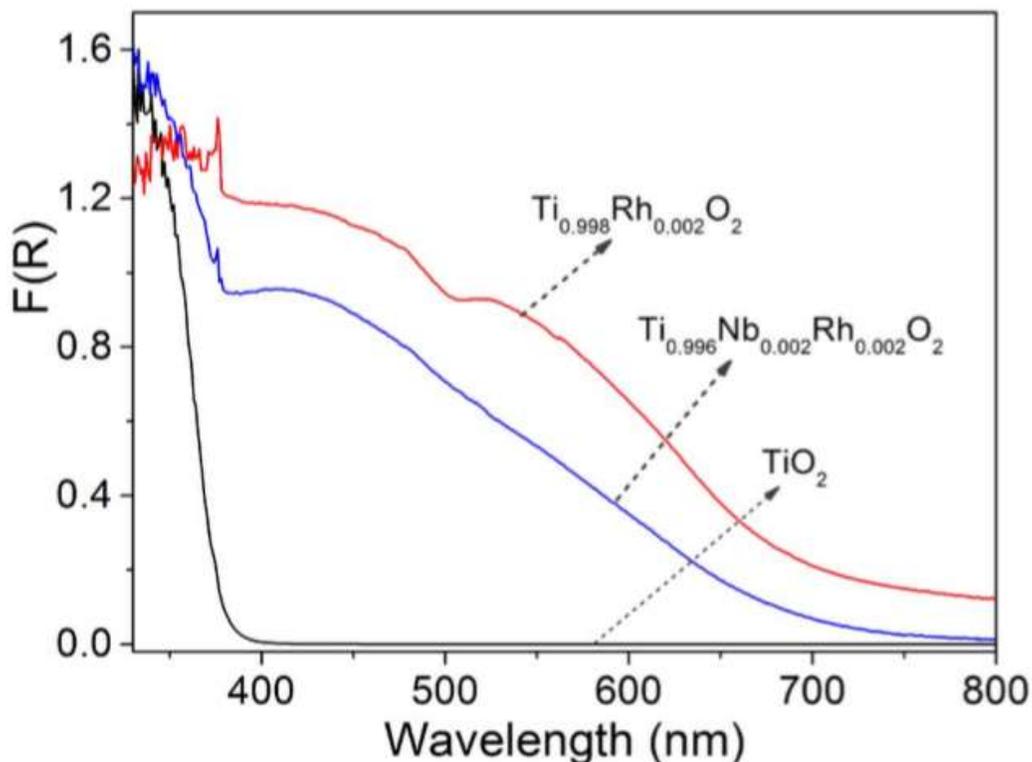


Figura 3.6.2 Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de TiO_2 , $Ti_{0.998}Rh_{0.002}O_2$ y $Ti_{0.996}Nb_{0.002}Rh_{0.002}O_2$ presentado en términos de la función de Kubelka-Munk $F(R)$.²¹

3.7 El TiO_2 en fotocatalisis

El TiO_2 es un semiconductor fotoestable y fotoreactivo, lo que lo vuelve un buen fotocatalizador, además de otras propiedades; por ejemplo, es un material no tóxico, térmicamente estable, está presente con relativa abundancia, tiene bajo costo y es químicamente inerte. Por estas características ha sido utilizado en gran medida en comparación con otros fotocatalizadores.

Sin embargo, la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 utilizando luz solar es baja, principalmente por la recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados y su alto valor de band gap (3.2 eV).

Por lo anterior, requiere de longitudes de onda de mayor energía para ser activado, como lo son las correspondientes al rango de la luz UV. Únicamente el 4% de la radiación solar está conformada por luz UV, mientras que el porcentaje de luz visible corresponde a un valor de entre 43 y 45%. El hecho de que el TiO_2 puro no pueda ser activado con luz visible limita su uso en fotocatalisis irradiado con luz solar,

siendo este uno de los principales retos en el ramo de la fotocatalisis heterogénea y el uso de TiO_2 como fotocatalizador.

El TiO_2 puede encontrarse principalmente en tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita. Entre estas tres fases, la que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, siendo esta la fase más utilizada. Por el contrario, la fase brookita ha sido la menos estudiada por su dificultad para ser obtenida en forma pura.²²

La combinación de fases en el TiO_2 como fotocatalizador también ha sido investigada, principalmente modificando las cantidades entre anatasa y rutilo, con la intención de una mezcla de fases en la cual la actividad fotocatalítica del TiO_2 sea mayor.

En la **figura 3.7.1** se muestran los resultados de producción de hidrógeno de varios fotocatalizadores sintetizados con diferentes porcentajes de anatasa y rutilo, por medio de la técnica de depósito por rocío pirolítico. La cantidad de catalizador que se usó fue de 0.1 g, con una solución de 10% v/v metanol-agua como agente de sacrificio y el sistema de reacción fue irradiado con una lámpara de xenón de 300 W.²³

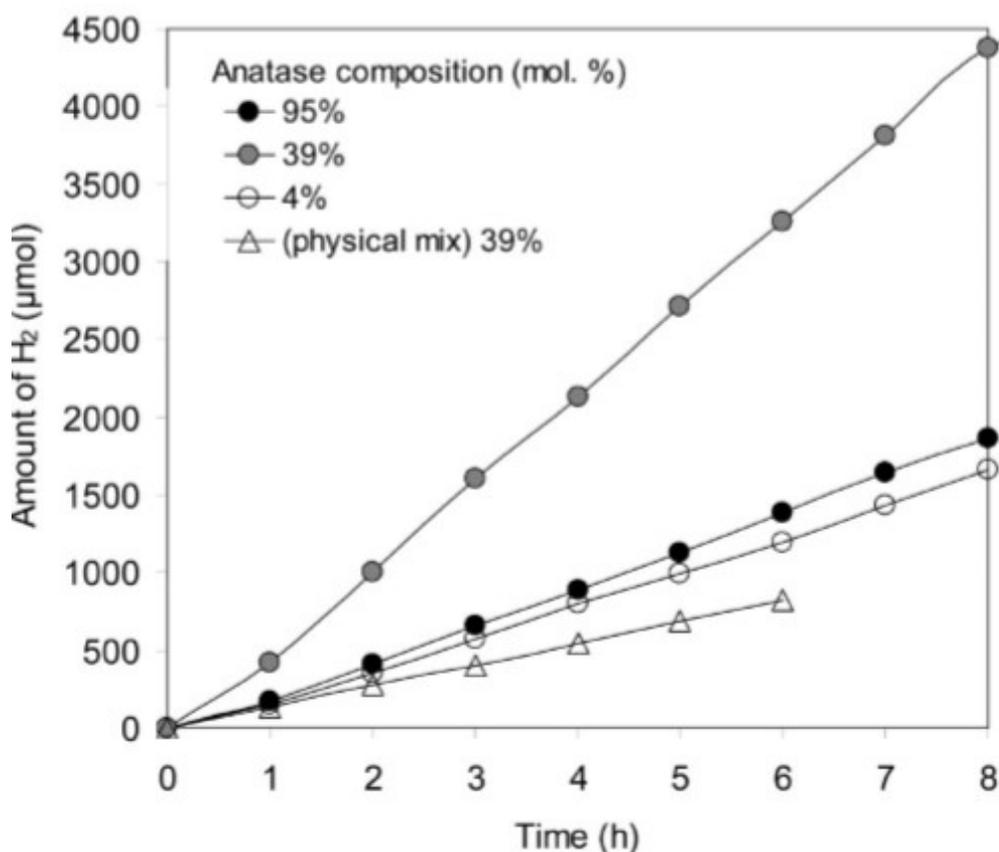


Figura 3.7.1 Evolución de hidrógeno sobre nanopartículas de TiO_2 con diferentes composiciones de mezclas entre anatasa y rutilo.²³

Se observa un efecto sinérgico entre las fases de TiO_2 a un porcentaje de 39% anatasa y 61% rutilo. Comparado con los extremos de 4% anatasa y 95% la producción de H_2 es considerablemente mayor, lo que muestra el efecto que tiene esta mezcla. También se analizó la mezcla física de las fases, sin incluir ningún proceso de transformación, en cuyo caso no se observó un efecto sinérgico descartando de esta forma que la presencia de las dos fases de forma independiente sea la causante del incremento en la actividad fotocatalítica, mostrando así que al sintetizar ambas fases por el método de rocío pirolítico la interacción entre ellas favorece la producción de H_2 .

En esta investigación se enfatiza el uso de metanol como agente de sacrificio y se menciona que la oxidación de metanol produce radicales libres hidroximetil altamente reducibles. Estos radicales inyectan electrones adicionales a la banda de conducción del TiO_2 para mejorar la reducción fotocatalítica de agua; esto es mencionado como una propuesta al mecanismo de reacción para explicar el incremento en la actividad fotocatalítica de la mezcla de fases del TiO_2 en presencia del metanol como agente de sacrificio.

Aunado a esto, la interacción entre las fases favorece la transferencia de electrones de la banda de conducción de la anatasa hacia la de rutilo por la diferencia de potencial de reducción que hay entre ellas; -0.57 V vs NHE para anatasa y -0.34 V vs NHE para rutilo.

La **figura 3.7.2** muestra el mecanismo de transferencia de electrones que se da entre las fases descritas del TiO_2 y los radicales hidroximetil formados por la oxidación del metanol.

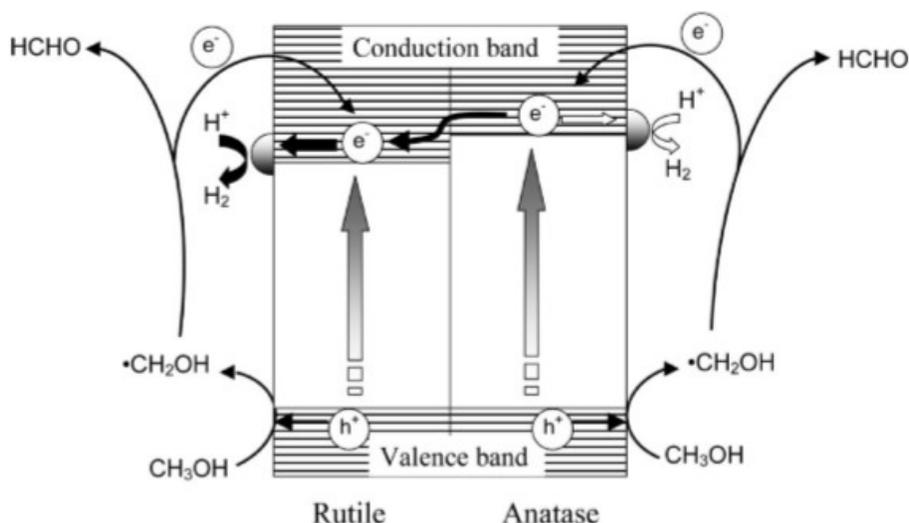


Figura 3.7.2 Mecanismo de transferencia de electrones entre las fases anatasa y rutilo del TiO_2 y los radicales hidroximetil formados en la oxidación de metanol.²³

3.8 Depósito-Precipitación

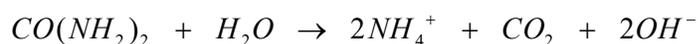
El método de depósito-precipitación es utilizado para lograr una dispersión homogénea de nanopartículas metálicas principalmente sobre óxidos metálicos, en este método se hace uso de un agente precipitante, siendo los más utilizados NaOH y urea.

Una de las principales características de esta técnica es que se pueden obtener nanopartículas muy pequeñas, menores a 5 nm y es el más utilizado en la preparación de catalizadores de oro. En cuanto al depósito de Rh y Sn este método no ha sido muy utilizado.

Este método surgió ante la necesidad de que los precursores metálicos precipitaran en la superficie del soporte en lugar de hacerlo en la solución de síntesis. En el método de depósito-precipitación el precursor del metal es agregado a una solución acuosa del soporte donde se va a depositar mediante un aumento gradual del pH.

La superficie del soporte actúa como un núcleo en donde se depositan los precursores del metal en cuestión, dependiendo del valor de pH de la solución y el punto isoeléctrico del soporte. El punto isoeléctrico del TiO₂ tiene un valor de 6,²⁴ esto significa que cuando el pH de la solución es mayor al punto isoeléctrico, la superficie de este material presenta principalmente especies O⁻ y está cargada de forma negativa, depositándose en ella cationes del precursor; por el contrario, si el pH de la solución es menor que el punto isoeléctrico la superficie del TiO₂ presenta en su mayoría especies OH₂⁺ y está cargada de forma positiva depositándose ahora en ella aniones del precursor.

El uso de urea como base precipitante permite la adición gradual y homogénea de iones OH⁻ modificando el valor del pH en la solución y por lo tanto la carga superficial del TiO₂. La reacción que permite esta liberación de iones OH⁻ por parte de la urea es el hidrolisis y se activa a temperaturas mayores de 60°C. La representación química de dicha reacción es la siguiente:



3.9 Técnicas de caracterización

3.9.1 Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

Este método es ampliamente utilizado para analizar la composición elemental de los materiales. Por medio de esta técnica es posible detectar con gran precisión elementos con número atómico mayor al boro ($z=5$). La detección de elementos ligeros se dificulta debido al decaimiento en emisión de rayos X. En el caso del H y el He; por ejemplo, estos elementos no tienen electrones en diferentes niveles de energía, de esta forma, no existe emisión de rayos X que pueda ser detectada.

Un sistema de EDS básicamente está compuesto por tres partes: emisor, detector y analizador. El fundamento teórico de esta técnica se basa en irradiar la muestra con un haz de electrones para desprender un electrón interno de la estructura electrónica del elemento, posteriormente un electrón de un nivel inferior de energía ocupa su lugar. En esta transición de electrones hacia diferentes niveles de energía existe una emisión de rayos X para conservar la energía que está participando en el proceso; esta emisión de rayos X es analizada, en donde cada elemento tiene su propia energía asociada a estas transiciones.

En la **figura 3.9.1.1** se presenta esquemáticamente la transición del electrón entre los diferentes niveles de energía del átomo y la emisión de energía radiante en forma de rayos X.

La principal desventaja de esta técnica es que cuando se pretende analizar muestras con cargas muy bajas de material, la emisión de rayos X puede ser de igual forma demasiado baja que no pueda ser percibida por el detector, mostrando nula presencia del elemento. De igual forma, no es utilizada en la detección de elementos ligeros, siendo que estos no cuentan con los suficientes niveles energéticos en su estructura electrónica. Por estas razones, se considera EDS como una técnica semicuantitativa.

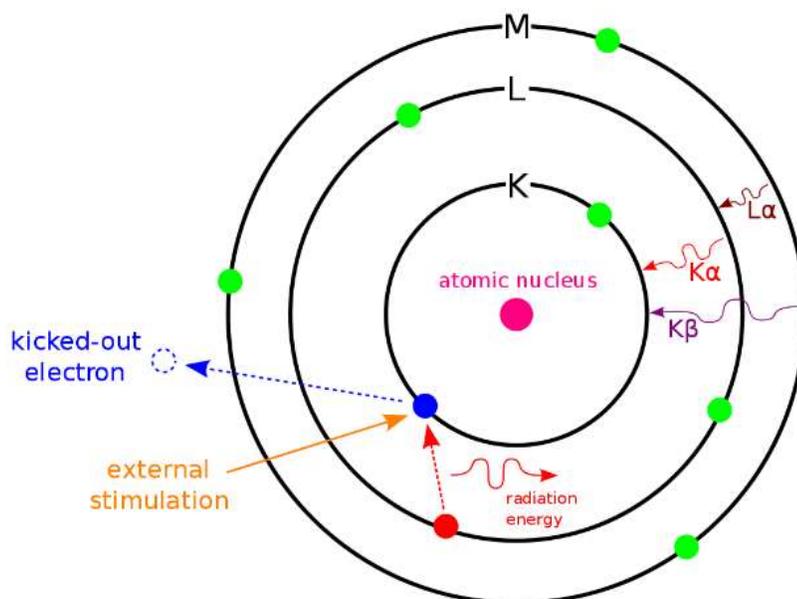


Figura 3.9.1.1 Representación esquemática del fundamento teórico de EDS.
Fuente: Gaston, B., *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)*, 2019.
URL: [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_-_CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_\(EDS\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_-_CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_(EDS))

3.9.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)

Esta técnica es ampliamente utilizada para determinar el valor de banda prohibida de los materiales fotocatalíticos y observar en que rango de longitudes de onda existe la absorción de fotones. Regularmente UV-Vis DRS involucra longitudes de onda de entre 200 a 800 nm abarcando como su nombre lo indica el rango de la luz visible y de la ultravioleta. Dentro de la luz visible con esta técnica es posible determinar los plasmones que presentan algunos elementos como por ejemplo el oro y el cobre.

Los equipos utilizados en esta técnica son conocidos como espectrofotómetros, mismos que cuentan con una lámpara de deuterio utilizada para cubrir la región UV y otra lámpara de tungsteno para la región de la luz visible.

La muestra a analizar es colocada en el espectrofotómetro donde se irradia con fotones con la longitud de onda correspondiente. La radiación absorbida o dispersada por la muestra provoca transiciones eléctricas que pueden ser

cuantificadas, la intención de esta irradiación es excitar electrones de la banda de valencia hacia orbitales vacíos.

Por reflectancia difusa se miden los cambios relativos en la cantidad de haces reflejados por la superficie de la muestra que se está analizando, esta técnica se utiliza para evaluar superficies rugosas y principalmente en el análisis de polvos, por esta razón se utiliza ampliamente para caracterizar materiales fotocatalíticos.

Cuando los electrones son excitados y migran hacia niveles de energías diferentes, se dirigen hacia orbitales vacíos; esta transición se observa en los cambios tanto en la reflectancia de los haces provocada por la superficie del material como en el porcentaje de los que son transmitidos. Ambos porcentajes presentan una reducción, contrario a la absorbancia, ya que la energía involucrada está siendo utilizada por la muestra para llevar a cabo estas transiciones.

3.9.3 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Es una técnica utilizada para la caracterización de sólidos como pueden ser metales, óxidos metálicos, óxidos mixtos y partículas metálicas sintetizadas sobre un soporte. Es empleada para determinar la temperatura a la cual se presenta la reducción o las reducciones de las especies analizadas, dependiendo del estado de oxidación en el que se encuentren. Esta reducción se realiza en presencia de una mezcla diluida de gas reductor en un gas inerte.

El H₂ es el gas reductor más utilizado y como inerte se utiliza principalmente N₂ o Ar. Esta reacción de reducción se lleva a cabo bajo un programa controlado de temperatura en donde se puede observar la relación que tiene esta variable con respecto a los cambios medidos en el experimento. El consumo de H₂ durante la reducción de las especies es medido con un detector de conductividad el cual provee la información que es interpretada.

Este análisis permite obtener datos acerca del número y tipo de especies reducibles presentes en la muestra, la temperatura de reducción de las mismas, establecer cinéticas de reducción y observar posibles interacciones metal-soporte.

En la **figura 3.9.3.1** se presenta el resultado del análisis de TPR de muestras de Rh, Mn y Li realizado por Wang Y. y colaboradores²⁵; así como, combinaciones de estos metales soportados en SiO₂. Se observa la reducción de las especies a determinada temperatura, y la influencia que tienen el Mn y el Li sobre el Rh cuando se lleva a cabo el análisis.

La temperatura de reducción del Rh se ve desplazada hacia temperaturas mayores y también puede observarse un incremento considerable en el consumo de H₂ cuando se adiciona tanto el Mn como el Li al sistema Rh/SiO₂.

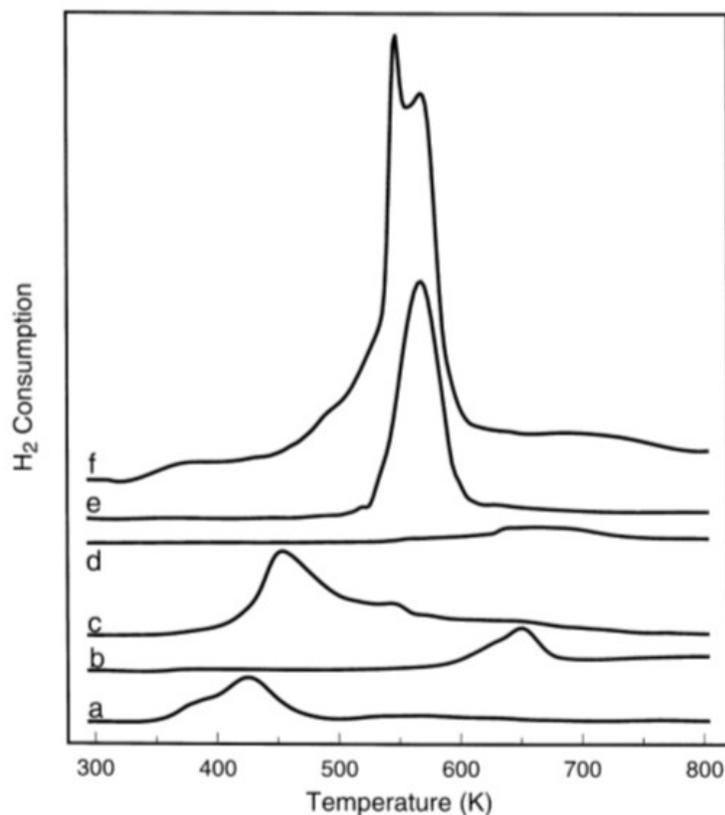


Figura 3.9.3.1 Perfiles TPR de diferentes catalizadores a) 1% Rh/SiO₂, b) 1% Mn/SiO₂, c) 1% Rh-1% Mn/SiO₂, d) 0.15% Li/SiO₂, e) 1% Rh-0.15% Li/SiO₂, f) 1% Rh-2% Mn-0.5% Li/SiO₂.²⁵

En el análisis de los perfiles de TPR anteriores se menciona que el litio actúa como promotor, regulando la temperatura de reducción del rodio en el catalizador. Se explica el aumento en el consumo de hidrógeno como una posibilidad de que el litio induzca un efecto de spillover del H₂ en la superficie del SiO₂. Lo anterior se menciona únicamente como evidencia de que el consumo de hidrógeno en los análisis de TPR puede verse afectado por diferentes fenómenos y no depende solo de la relación estequiométrica.

Los perfiles TPR de esta forma pueden relacionarse entre diferentes materiales sintetizados con partículas monometálicas y bimetálicas para ser comparados, observando la interacción que se da con el soporte o entre ellas. En el caso de

fotocatálisis el semiconductor utilizado donde se depositan las nanopartículas no es considerado el soporte de la fase activa; en él es donde se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción. En este caso, el semiconductor es la fase activa y las nanopartículas actúan como promotores y cocatalizadores.

3.9.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Históricamente el microscopio de transmisión electrónica fue desarrollado para aumentar la resolución que podía obtenerse con los microscopios ópticos, los cuales se veían limitados por la longitud de onda de la luz visible.

La microscopía electrónica de transmisión utiliza un haz de electrones de alta energía, el cual es transmitido a la muestra para formar una imagen y analizar estructuras de materiales en escalas de resolución nanométricas.

En esta técnica los electrones son acelerados con voltajes altos de 100 a 1000 kV a una velocidad cercana a la de la luz (0.6-0.9c). Los electrones pasan a través de la muestra sufriendo tanto dispersión elástica como inelástica. La dispersión elástica de los electrones es usada para formar patrones de difracción siguiendo la Ley de Bragg, brindando información acerca de la estructura cristalina del material.²⁶

La resolución de los microscopios electrónicos de transmisión depende del voltaje de aceleración de los electrones. Sin embargo, esta resolución se ve limitada por las aberraciones inherentes a las lentes electromagnéticas utilizadas. Por medio de esta técnica se puede extraer información correspondiente a la morfología del material, fases cristalinas, defectos y tamaño de partícula.

Una complicación en TEM es la complejidad para la preparación de las muestras dependiendo de las características de éstas y la información que quiera ser recolectada. Las muestras deben ser lo suficientemente delgadas para que el haz de electrones pueda atravesarla.

En la **figura 3.9.4.1** se representan las partes que conforman al Microscopio Electrónico de Transmisión. El funcionamiento de un microscopio electrónico es similar al microscopio óptico, a diferencia de que usa electrones en lugar de luz y lentes electromagnéticas en lugar de lentes de vidrio. Las lentes electromagnéticas son utilizadas para dirigir el haz de electrones hacia la muestra en la dirección normal a la que se encuentra.

Parte de los electrones del haz son difractados, dependiendo del espesor y la transparencia de la muestra, mientras que los electrones transmitidos son enfocados por las lentes objetivas para formar la imagen; ésta imagen es

magnificada por medio de las lentes proyectoras para que pueda ser visualizada en la pantalla.

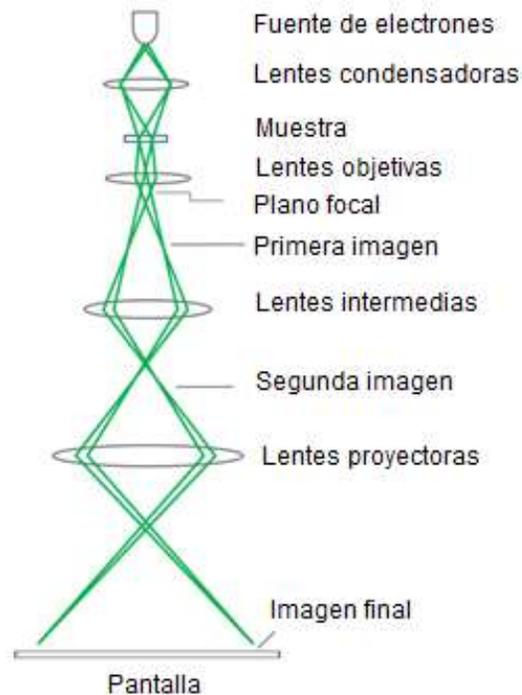


Figura 3.9.4.1 Representación esquemática de las partes que conforman el Microscopio de Electrónico de Transmisión.²⁷

3.9.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica está basada en el fenómeno del efecto fotoeléctrico descrito por Einstein en donde una superficie es bombardeada con un haz de fotones, con la intención de extraer electrones de ella. Estos electrones que dejan la muestra que está siendo tratada son característicos de cada elemento. La energía de enlace de estos fotoelectrones es medida para determinar de esta forma a qué elemento pertenece y en qué forma se encuentra presente en la muestra.

La energía de los fotones utilizada en XPS normalmente se obtiene de las emisiones de $Al - \kappa\alpha$ con una energía de 1,486.6 eV o de $Mg - \kappa\alpha$ correspondiente a 1,253.6 eV.²⁸ La representación del proceso de fotoemisión de los electrones por medio de la técnica de XPS se puede observar en la **figura 3.9.5.1**.

El análisis XPS brinda información acerca de los enlaces químicos presentes en el material, los niveles de energía y estado químico de la muestra irradiada. La ecuación que relaciona la energía de enlace del elemento con la emitida por el fotón, considerando la energía cinética con la que el electrón deja la superficie del sólido es la siguiente:

$$BE = h\nu - KE - \phi, \text{ donde}$$

BE = Energía de enlace

$h\nu$ = Energía incidente del fotón

ϕ = Función trabajo

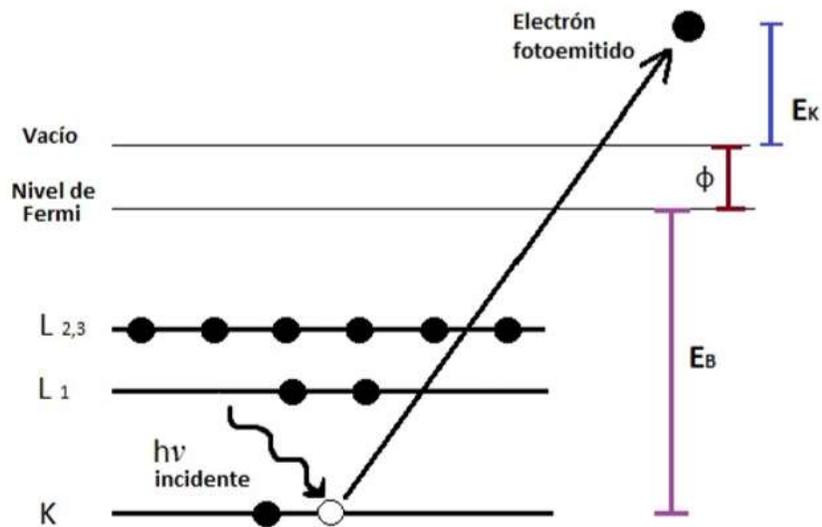


Figura 3.9.5.1 Diagrama del proceso de fotoemisión del electrón como fundamento de la técnica de XPS.²⁹

El análisis de XPS permite obtener información acerca de la composición elemental en la superficie de la muestra, comparando los resultados obtenidos con los de materiales estándar o usando bases de datos. La profundidad de esta técnica es aproximadamente de entre 1 y 10 nm. Para su correcta aplicación requiere de condiciones de ultra bajo vacío en el rango de 10^{-8} a 10^{-10} mbar. XPS es una técnica no destructiva, pero es muy sensible a las impurezas en la superficie por lo que regularmente se llevan a cabo procesos de limpieza in situ antes de comenzar el análisis.

CAPÍTULO IV. TRABAJO EXPERIMENTAL

De estudios previos realizados por parte del Grupo de Catálisis y Procesos de Superficie y del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) en el ICAT se ha observado que el material Au/TiO₂ utilizado en la reacción de ruptura de la molécula de agua para la producción de hidrógeno ha presentado un buen desempeño.³⁰

Teniendo como base los resultados de la investigación de Oros, S.,¹⁸ donde el depósito de Au sobre TiO₂ mostro una producción considerable de hidrógeno, el objeto de este trabajo es comparar la producción de hidrógeno obtenida con nanopartículas de Rh, Sn y Au de manera individual. Así como, combinaciones entre ellos formando estructuras bimetálicas con la intención de sintetizar materiales de alto rendimiento que incrementen la producción de hidrógeno obtenida en la reacción de ruptura fotocatalítica de agua con respecto a la que se logra tener con los materiales monometálicos de Au.

4.1 Preparación de los materiales

4.1.1 Preparación del TiO₂

En todos los materiales la intención fue mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO₂. Para este trabajo se utilizó TiO₂ comercial Degussa P25; el cual es un polvo blanco, fino de carácter hidrófilo causado por los grupos hidroxilo en su superficie.

El TiO₂ fue secado por 24 h a 80°C antes de comenzar a utilizarlo, ya sea directamente en la reacción de producción de hidrógeno o para la síntesis de los precursores metálicos; este proceso de secado se realizó con la intención de eliminar el agua en forma de humedad presente en el material.

4.1.2 Preparación del precursor de Au

El precursor utilizado para la síntesis de nanopartículas de Au fue el ácido cloroáurico (HAuCl₄) al 99.9% suministrado por Sigma-Aldrich, siendo un polvo de color amarillo con la característica de ser fotosensible e higroscópico. Esta sustancia tiene que ser almacenada en condiciones de vacío haciendo uso de un desecador y en ausencia de luz. En el momento de su manipulación se deben tomar precauciones haciendo uso de guantes de látex para evitar el contacto con la piel, ya que es corrosivo. El tiempo empleado en disolverlo debe ser mínimo precisamente por su inestabilidad en presencia de luz y su afinidad por el agua.

4.1.3 Preparación del precursor de Sn

El precursor de estaño utilizado fue el estanato de sodio trihidratado ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Sn}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) al 95% suministrado por Sigma-Aldrich. Este precursor es un polvo cristalino de color blanco, no es sensible a la luz y su manipulación no es un factor crítico a considerar como en el caso del precursor de oro.

4.1.4 Preparación del precursor de Rh

En el caso del rodio se contó con el precursor de nitrato de rodio (III) ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$) al 36% de rodio, suministrado por Sigma-Aldrich. Este precursor es una sustancia muy higroscópica en su estado sólido, por lo que se recurrió a preparar una disolución con la finalidad de tener certeza en los cálculos, evitando la incertidumbre respectiva a la cantidad de agua en forma de humedad presente en el precursor sólido.

La disolución acuosa preparada fue de 0.0537 M. Por cuestiones de practicidad y para evitar la posible pérdida de material por evaporación, la solución fue resguardada en refrigeración y cubierta con aluminio para evitar su exposición a la luz.

4.2 Síntesis de los materiales monometálicos

La preparación de los fotocatalizadores monometálicos se realizó mediante el método de depósito-precipitación con urea (DPU), en donde el tiempo de depósito fue de 16 h.

Todas las muestras se prepararon mediante la base de 1 g de TiO_2 y una carga metálica teórica correspondiente a 0.24% mol, la cantidad de urea fue la correspondiente a 1:100 con respecto a la cantidad molar del metal, es decir, por cada mol de metal se utilizó 100 mol de urea y 15 ml de agua para lograr una disolución homogénea de los materiales.

Los reactores de síntesis utilizados pueden observarse en la **figura 4.2.1**.



Figura 4.2.1 Reactores de síntesis de DPU.

Para la síntesis de los materiales de Sn y Au se pesaron las correspondientes cantidades de los precursores y el orden en el que se agregaron al reactor fue el siguiente: precursor, urea y TiO_2 .

En el caso de las muestras de Rh se tomó una alícuota de la disolución 0.0537 M de $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ con la correspondiente cantidad para la carga de metal calculada y se añadió al reactor mediante una pipeta graduada de 1 ml.

Todas las síntesis se llevaron a cabo en un reactor con recirculación de agua a 80°C y durante un tiempo de 16 h con agitación constante. El reactor fue cubierto con una envoltura de aluminio para evitar el contacto con la luz y la posibilidad de alterar la síntesis de los precursores.

4.3 Síntesis de los materiales bimetálicos

Los materiales bimetálicos que se prepararon fueron los correspondientes a los sistemas Rh-Au/TiO₂ y Rh-Sn/TiO₂. Se decidió trabajar con estos materiales al evaluar los fotocatalizadores monometálicos en la reacción de producción de hidrógeno observando que el Rh tenía un buen desempeño, incluso mejor que el que se obtiene con oro.

La intención de realizar los materiales bimetálicos fue buscar un efecto sinérgico entre los dos metales, reemplazando la cantidad de Rh en el sistema por el otro metal, buscando incrementar aún más la producción de hidrógeno o manteniendo la obtenida con los materiales monometálicos de Rh.

El método de preparación fue el mismo con el que se sintetizaron los materiales monometálicos, la diferencia fue que se hizo mediante un depósito secuencial, sintetizando primero el sistema Rh/TiO₂ y posteriormente añadiendo el otro metal.

4.4 Lavados y secado de los materiales sintetizados

Una vez concluida la síntesis por DPU se realizó el lavado de las muestras dispersándolas en 100 ml de agua por cada gramo de material preparado. La intención de estos lavados es eliminar los sobrantes del precursor y de la urea que no deseamos sean parte del producto.

Se redispersó en agua el material obtenido utilizando tubos de centrifuga para separar las fases, de esta forma se redujo la cantidad de especies indeseadas. La separación se realizó en una centrifuga a 10500 rpm por 5 min, este proceso se repitió 4 veces; redispersar la muestra en 100 ml de agua y centrifugar durante 5 min. La forma de verificar la eliminación de sustancias indeseables se realizó midiendo el pH de la fase líquida obtenida de la etapa de centrifugación. El pH al inicio fue de valores básicos cercanos a 9 y al finalizar los lavados fue de un valor similar al del agua utilizada entre 5.5 y 6.

Una vez obtenida la muestra después de los lavados se procedió a secarla en una estufa de vacío durante 2 h a la temperatura de 80°C. La muestra se calienta gradualmente desde la temperatura ambiente hasta los 80 °C en un tiempo aproximado de 30 minutos lo que representa una rampa de calentamiento de 2°C por minuto.

Al terminar la etapa del secado los materiales fueron traspasados a un mortero de ágata donde fueron molidos hasta obtener un polvo fino. Este polvo fino se pesó y se almacenó en frascos ámbar dentro de un desecador a vacío.

4.5 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico se realizó con la intención de favorecer la formación de las nanopartículas metálicas depositadas sobre el TiO_2 . Se utilizaron dos atmosferas para realizar este proceso: una atmosfera oxidante y otra reductora. Como atmosfera oxidante se utilizó un flujo de aire y como atmosfera reductora se trabajó con una mezcla gaseosa H_2/Ar 10:90.

En ambos casos las muestras previamente lavadas y secadas, fueron pesadas dependiendo de la cantidad de material a tratar térmicamente. Posteriormente fueron colocadas en un reactor en forma de U como se muestra en la **figura 4.5.1**. En las **figuras 4.5.2 y 4.5.3** se observan respectivamente el panel del programa de temperatura y el horno donde se calienta el reactor en forma de U.

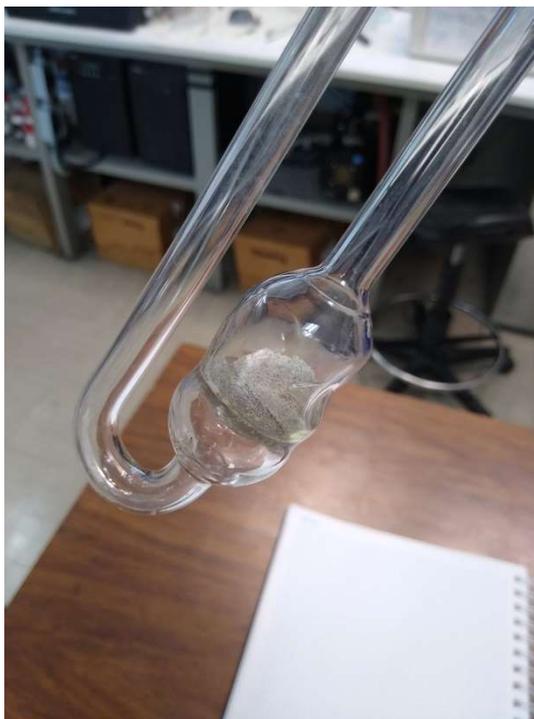


Figura 4.5.1 Reactor en forma de U utilizado en el tratamiento térmico.



Figura 4.5.2 Panel del programa de temperatura del tratamiento térmico.



Figura 4.5.3 Horno donde se coloca el reactor en forma de U para calentar las muestras.

Se inicia el proceso con una purga de N_2 durante 10 min a temperatura ambiente para liberar las impurezas que pueden estar presentes en el material, seguido de esto se hace pasar el flujo de la mezcla H_2/Ar o aire a razón de 1 ml por cada mg de muestra. Para comenzar el tratamiento térmico se prepara el programa de temperatura correspondiente, dependiendo de la temperatura a la cual será realizado, utilizando una rampa de calentamiento de $2^\circ C$ por minuto desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación. En diversos estudios se ha observado una relación directa entre la temperatura del tratamiento térmico con el tamaño de las nanopartículas metálicas formadas.^{18,31,48} Una vez alcanzada la temperatura de calcinación se mantiene la muestra en estas condiciones durante dos horas. Posteriormente se procede a apagar el calentamiento esperando el enfriamiento de la muestra por debajo de $70^\circ C$. Posteriormente se purga durante 10 min con N_2 , se pulveriza con un mortero de ágata y, por último, se guarda en un desecador a vacío evitando su exposición a la luz. En la **figura 4.5.4** se representa esquemáticamente el proceso seguido en el tratamiento térmico de las muestras.

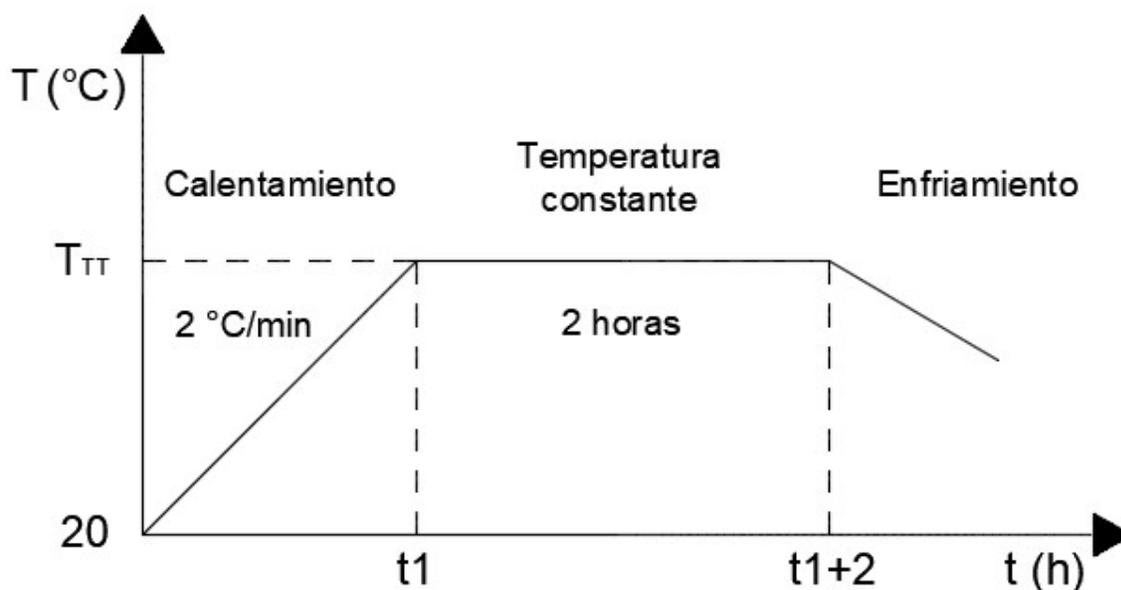


Figura 4.5.4 Representación del proceso de tratamiento térmico de los materiales.

T_{TT} : Temperatura de tratamiento térmico.

4.6 Sistema de reacción para la producción de hidrógeno

Una vez obtenidos los materiales después del tratamiento térmico, se procedió a realizar las pruebas de reacción. Para realizar las pruebas de reacción se utilizó un fotoreactor con un volumen de 200 ml y una mezcla agua-metanol 90:10 relación volumen. Para que el volumen del medio de reacción fuera 200 ml se emplearon 180 ml de agua y 20 ml de metanol. En todas las pruebas se trabajó con la cantidad de 100 mg de fotocatalizador independientemente de los materiales en cuestión. El fotoreactor utilizado consta de un acoplamiento para que la lámpara de irradiación pueda ser montada. Se utilizó una lámpara de Hg de luz UV con una longitud de onda de 254 nm y una intensidad de $4400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

El reactor fue conectado por medio de mangueras a una bomba peristáltica la cual favoreció el envío de los gases obtenidos hacia el cromatógrafo de gases, previamente calibrado con diferentes flujos de hidrógeno. Entre el reactor y la bomba peristáltica se colocó una trampa para recolectar vapor de agua evitando así su llegada al cromatógrafo de gases.

En la **figura 4.6.1** se puede observar el reactor utilizado para realizar las pruebas de fotocatalisis.

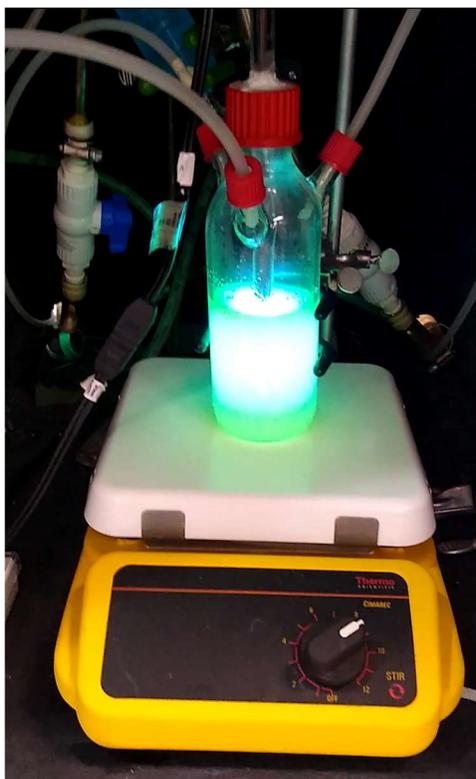


Figura 4.6.1 Reactor fotocatalítico de producción de hidrógeno en operación.

El proceso seguido para hacer uso del sistema de reacción una vez preparada la solución en el reactor con el fotocatalizador se presenta a continuación:

1. Se agita uniformemente la solución para dispersar el fotocatalizador. En este paso se utilizó un agitador en forma de cruz, la intención es que el fotocatalizador este disperso en el medio y no se asiente o se encuentre solo de forma local en el reactor.
2. Se presuriza el sistema con N₂ a 10 psi para descartar la existencia de fugas, se monitorea durante 10 min que la presión no baje; en caso contrario, se deben apretar las conexiones y reajustar la presión a 10 psi.
3. Al verificar que no hay fugas, se procede a purgar de oxígeno el sistema, para lo cual es necesario sumergir en la solución la entrada de N₂ comprobando que exista burbujeo. De esta forma se crea un circuito que libera el flujo de gas de purga hacia el ambiente. Este proceso de burbujeo se realiza durante 30 min.
4. Una vez terminada la etapa de la purga se procede a revisar una vez más que no existan fugas de la misma forma como se describió en el paso 2 de esta secuencia.
5. Mientras pasan los 10 min de la segunda prueba de presión, el siguiente paso es ajustar las condiciones en las que se requiere recopilar la información en el cromatógrafo de gases.
6. Posteriormente, se prende la lámpara de irradiación y se da inicio a la secuencia del programa del cromatógrafo. Durante 6 h se monitorea la reacción y el funcionamiento del sistema, además de la temperatura de inyección al cromatógrafo, la cual no debe ser mayor de 30 °C.
7. Una vez terminado el tiempo de reacción se apaga el programa y se procede a retirar las partes del sistema, desmontando el equipo de reacción.

En la **figura 4.6.2** se puede observar el cromatógrafo utilizado y, a su lado el compartimento negro donde se acomodó el reactor, evitando así interferencias en la experimentación por parte de fuentes externas de luz.



Figura 4.6.2 Sistema de reacción fotocatalítica de producción de hidrógeno.

4.7 Secuencia general de la parte experimental

En este punto se presenta la secuencia general que se tomó para desarrollar la investigación de los materiales con la intención de incrementar lo más posible la producción de hidrógeno obtenida de la reacción fotocatalítica. Cada paso se analizó para determinar la dirección del trabajo, considerando los criterios que se presentan a continuación:

1. Síntesis de los materiales monometálicos de Rh, Au y Sn con una carga metálica de 0.24% mol depositados sobre TiO_2 , calcinados en atmósfera de aire y de H_2 a 300 °C para ser evaluados en el sistema de producción de hidrógeno.
2. Preparación de los materiales bimetálicos de Rh-Au/ TiO_2 y Rh-Sn/ TiO_2 tratados térmicamente únicamente en H_2 y su evaluación en el sistema de reacción fotocatalítica.
3. Debido a que el fotocatalizador con el que se tuvo la mayor producción de hidrógeno fue el de Rh/ TiO_2 tratado térmicamente en atmósfera de H_2 , se procedió a modificar la carga del metal (0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1% molar).
4. Ajustado el valor de la carga metálica de Rh en el catalizador el siguiente paso fue establecer las condiciones del tratamiento térmico modificando la temperatura del proceso en los valores de 200, 300, 400 y 500 °C.
5. Posteriormente se prepararon las muestras para realizar las correspondientes técnicas de caracterización: EDS, TPR, UV-Visible DRS, TEM y XPS.

4.8 Detalle de los equipos utilizados en las Técnicas de Caracterización

4.8.1 Espectroscopia por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

El lugar donde se realizó el análisis de EDS de las muestras de este trabajo fue en la Facultad de Química, UNAM en el Edificio H “Mario Molina”, en la Unidad de Servicios y Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII).

En este lugar se realizó el análisis de EDS haciendo uso del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). En la **tabla 4.8.1.1** se presentan las características del SEM que se utilizó y en la **figura 4.8.1.1** se puede observar este equipo.

Tabla 4.8.1.1 Características del equipo SEM con el que se realizaron los análisis de EDS.

Marca y modelo	JEOL JSM-5900-LV
Resolución	3.0-5.0 nm
Voltaje de aceleración	0.3 a 3 kV (pasos de 100V), 3 a 30 kV (pasos de 1 kV)
Amplificación	18x-300,000x
Cañón	Termoiónico W
Microanálisis (EDS)	Oxford ISIS (Detector)
Bajo vacío	10 a 270 Pa



Figura 4.8.1.1 Equipo SEM utilizado en el análisis de EDS de los materiales.

4.8.2 Espectroscopia Ultravioleta-Visible por Reflectancia Difusa (UV-Vis DRS)

La obtención de los espectros UV-Vis DRS se obtuvieron en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), UNAM en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE). En este lugar se hizo uso del Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 Agilent Technologies®, equipado con un aditamento Praying Mantis® para medir polvos por reflectancia difusa. El equipo fue ajustado para emitir fotones en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm. La técnica empleada en el Espectrofotómetro Cary 5000 fue la referida a reflectancia difusa, debido a que todas las muestras fueron sólidos. El espectro de referencia fue tomado con una muestra de politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón).

En la **figura 4.8.2.1** se muestra el equipo utilizado para realizar este análisis.



Figura 4.8.2.1 Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000 utilizado en la obtención de los espectros de UV-Visible.

4.8.3 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El análisis microscópico de los fotocatalizadores se realizó en el Instituto de Física de la UNAM, en el Laboratorio Central de Microscopia (LCM). Las sesiones se llevaron a cabo en el Microscopio Electrónico de Transmisión de esta entidad, el cual es un modelo JEOL TEM JEM2010 FEG equipado con una unidad HAADF (High Angle Annular Dark Field) o contraste Z. En este microscopio también es posible obtener imágenes de alta resolución HRTEM; el voltaje de aceleración utilizado fue de 200 kV.

En la **figura 4.8.3.1** se muestra el TEM utilizado para realizar las micrografías de los materiales.

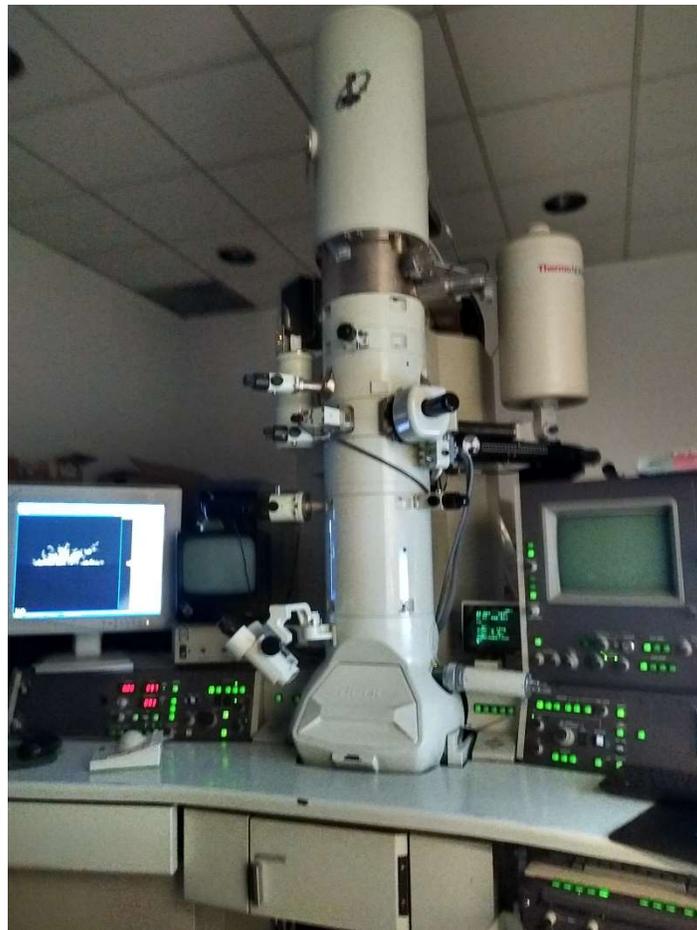


Figura 4.8.3.1 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) del Instituto de Física, UNAM.

4.8.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Los análisis de TPR se realizaron en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), UNAM, en el Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA). El sistema utilizado fue un reactor de lecho catalítico donde se coloca la muestra en una chaqueta de calentamiento. En la **figura 4.8.4.1** se muestra el sistema utilizado, acondicionado con el programa de temperatura y un detector de conductividad térmica (TCD).

La técnica se llevó a cabo mediante un flujo constante de una mezcla de gases de 50 ml/min de gas acarreador argón y 50 ml/min de H₂/Ar al 10% de H₂. Se programó un aumento gradual en la temperatura desde 25 °C hasta 500 °C, con la intención de observar los espectros de reducción de las partículas metálicas y determinar la temperatura a la cual se obtienen los picos relacionados directamente con el consumo de hidrógeno propio de la reacción de reducción.



Figura 4.8.4.1 Equipo utilizado en los análisis de TPR.

4.8.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Los análisis de XPS se realizaron en el Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS UAEM-UNAM. La técnica se llevó a cabo en un equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), JEOL JPS-9200, con la cual se detectó el estado químico de los elementos presentes en las muestras correspondientes al sistema monometálico de Rh/TiO₂.

En la **figura 4.8.5.1** se presenta el equipo en el que fueron realizados estos análisis de XPS.



Figura 4.8.5.1. Equipo utilizado en los análisis de XPS.

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de reacción fotocatalítica en la producción de hidrógeno, los análisis de las diferentes técnicas de caracterización empleadas y la discusión de lo anterior en conjunto, buscando establecer relaciones que permitan comprender el comportamiento de los materiales sintetizados.

Cabe destacar que todas las pruebas de reacción se realizaron en presencia de metanol como agente de sacrificio, utilizando un volumen de reacción de 200 ml. compuesto por 180 ml. de agua y 20 ml. de metanol, cada una de ellas con 100 mg de fotocatalizador.

5.1 Resultados de producción de hidrógeno en las diferentes pruebas de reacción

5.1.1 Producción de hidrógeno del TiO₂

Inicialmente se revisó el desempeño del TiO₂ tratado térmicamente en ambas atmósferas; aire e H₂, a 300 °C. Los resultados de esta prueba se presentan en la **figura 5.1.1.1** donde se aprecia un ligero incremento en la producción de hidrógeno cuando el TiO₂ es tratado en atmosfera reductora, al término de las 6 h de reacción la producción fue de 96 μmol.

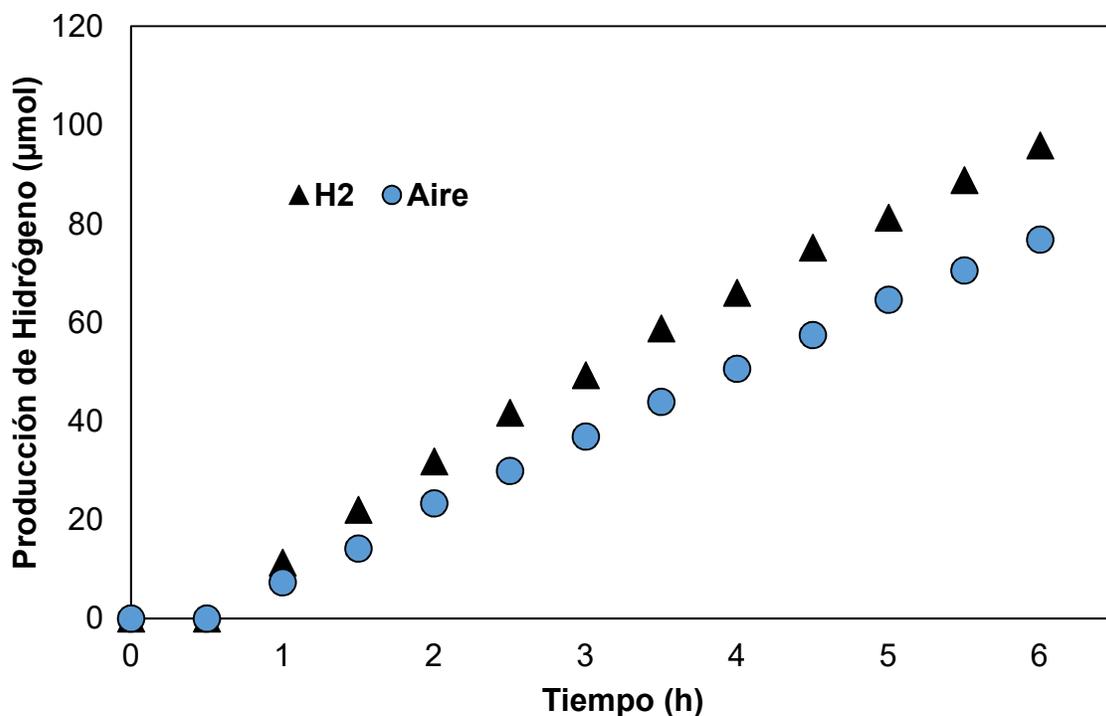


Figura 5.1.1.1 Producción de hidrógeno con TiO₂ como fotocatalizador tratado térmicamente a 300 °C.

La **figura 5.1.1.1** se empleó como un punto de partida para evidenciar el cambio en la producción de hidrógeno de los diferentes materiales comparados con el rendimiento del TiO₂ por sí solo. Recordando que las nanopartículas depositadas sobre el TiO₂ funcionan como promotores;^{32,33} los metales son depositados con la intención de mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO₂.

Resultados para esta reacción utilizando TiO₂ P25 en condiciones similares a las utilizadas en este trabajo fueron obtenidos por Oros, et. al. (2013),¹⁸ donde se reporta una producción de H₂ de 17 µmol h⁻¹ g⁻¹. En el presente trabajo se tiene una producción de 160 µmol h⁻¹ g⁻¹ de H₂, la cual es mayor por el hecho de que el TiO₂ P25 que se utilizó en la reacción fue tratado térmicamente con H₂ a 300 °C, mientras que en el trabajo de Oros se utilizó este material sin tratamiento previo.

5.1.2 Evaluación de los sistemas monometálicos

Los resultados correspondientes a los metales Rh, Au y Sn depositados en TiO₂ tratados térmicamente en aire e H₂ se presentan en las **figuras 5.1.2.1 y 5.1.2.2** respectivamente.

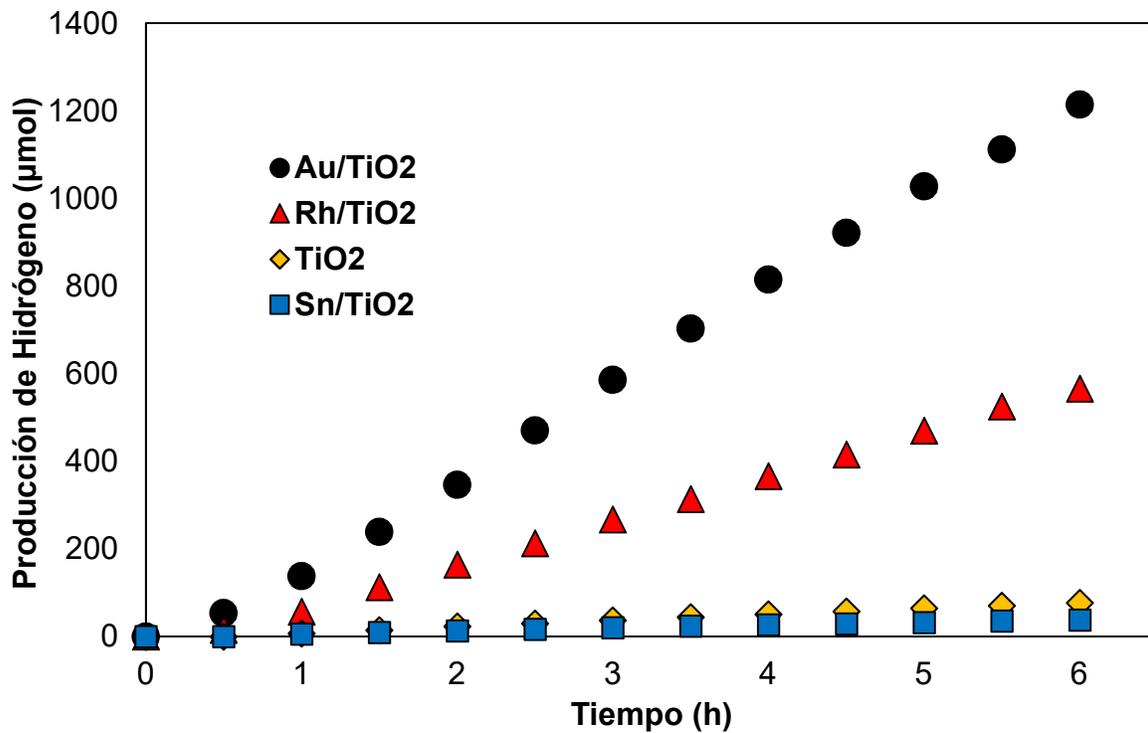


Figura 5.1.2.1 Producción de hidrógeno de los sistemas monometálicos 0.24% mol y el TiO₂ tratados térmicamente en aire a 300 °C.

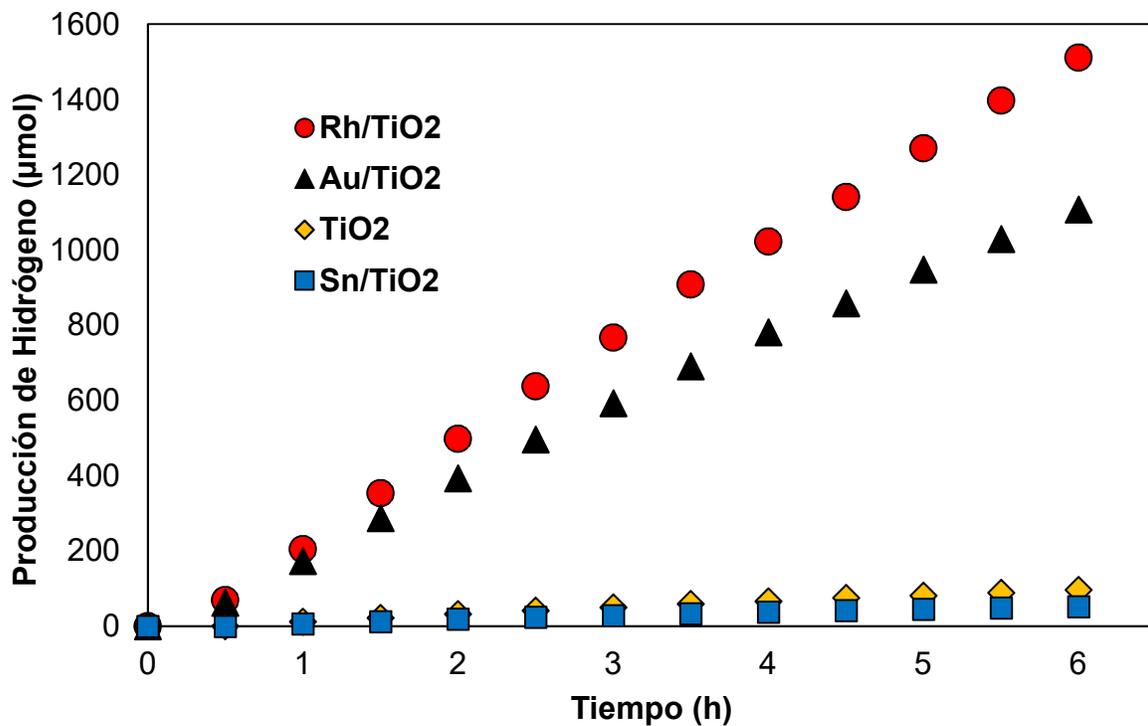


Figura 5.1.2.2 Producción de hidrógeno de los sistemas monometálicos 0.24% mol y el TiO₂ tratados térmicamente en H₂ a 300 °C.

En la **figura 5.1.2.1** podemos observar que el fotocatalizador de Au tratado en atmósfera de aire presenta la mayor producción de hidrógeno siendo esta cantidad de 1214 micromoles al término de las 6 horas de reacción. Este trabajo se desarrolló con la intención de crear materiales que produjeran una cantidad de hidrógeno mayor a la que se obtiene con los fotocatalizadores de oro.

En la **figura 5.1.2.2** se observan resultados destacables donde el fotocatalizador de Rh tratado con H_2 tiene la mayor producción de hidrógeno siendo ésta de 1511 micromoles, considerablemente mayor que cuando es tratado en aire (565 micromoles), incluso rebasando la obtenida por el oro. En el trabajo de Yamaguti & Sato,⁶⁷ se reporta una producción de H_2 para este sistema de Rh/TiO₂ de 449 $\mu\text{mol h}^{-1}$, equivalente a 2694 μmol en 6 horas, en donde el medio de reacción que emplearon fue vapor de agua a diferencia de este trabajo que se realizó con agua en forma líquida; ellos mencionan que las moléculas de agua en la fase vapor son adsorbidas por el fotocatalizador, con lo cual la ruptura de la molécula de agua y la difusión de los iones H^+ hacia los sitios de reducción se favorece incrementando la producción de hidrógeno. Aunque se aprecia que la producción de hidrógeno incrementa utilizando vapor de agua como medio de reacción, esto tiene que considerarse de forma global teniendo en cuenta la cantidad de energía que hay que emplear para llevar el agua líquida a la fase vapor. Cabe destacar en este punto que la producción de hidrógeno de los materiales de Au disminuye cuando son tratados en atmósfera reductora al contrario de lo que sucede con los fotocatalizadores de Rh. En el trabajo de Boccuzzi, et. al.,⁶⁸ mediante FTIR fue observado para Au/TiO₂ reducido a 300 °C en H_2 , una banda de absorción de CO diferente al estado metálico Au^0 , la cual mencionan es debido al exceso de carga transferida del soporte reducido hacia clusters pequeños de Au, en donde esta transferencia se vuelve considerable, ejerciéndose sobre ellos un campo electrostático. Esto podría formar centros de recombinación del par electrón-hueco lo que explicaría la disminución de la producción de hidrógeno cuando el Au/TiO₂ es tratado térmicamente en atmósfera reductora en comparación a cuando es tratado en aire.

De igual forma se observa que los materiales de Sn no favorecen esta reacción. Cuando son tratados térmicamente en aire e H_2 la producción es de 38 y 52 micromoles respectivamente, estando por debajo incluso de lo que se obtiene con el TiO₂ sin promotores. El depósito de nanopartículas de Sn sobre la superficie del TiO₂ inhibe la reacción fotocatalítica de producción de hidrógeno, la razón de esto puede ser que el estaño este generando centros de recombinación del par electrón-hueco adicionales, mientras que el depósito de Rh tratado en atmósfera reductora potencializa su producción considerablemente.

5.1.3 Modificación de la carga metálica de Rh sobre TiO₂

Debido a que el fotocatalizador de Rh/TiO₂ tratado en atmósfera reductora fue el que proporcionó la mayor producción de hidrógeno, las pruebas posteriores se basaron en este sistema buscando las condiciones a las cuales su operación en la reacción fotocatalítica podía intensificarse.

La modificación en la carga metálica de Rh empleada tuvo como resultado directo la variación en la cantidad de hidrógeno producida. Las cargas metálicas utilizadas fueron de 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 y 1% mol. En la **figura 5.1.3.1** se pueden apreciar los resultados obtenidos trabajando con estas cargas metálicas agregando también la carga metálica de 0.24% mol con la que se iniciaron las pruebas.

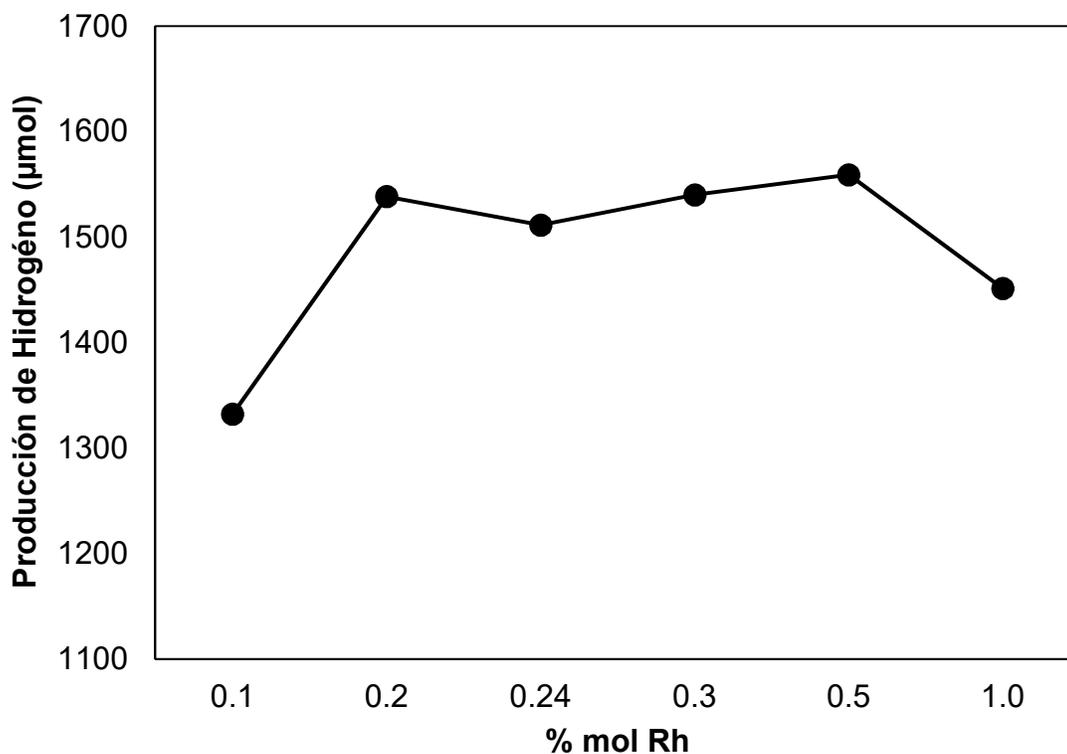


Figura 5.1.3.1 Producción de hidrógeno con diferentes cargas metálicas de Rh tratado térmicamente a 300 °C en H₂.

Se observa en la figura anterior una meseta en la producción de hidrógeno entre 0.2 y 0.5% mol donde las diferencias no son significativas y puede apreciarse en los extremos de 0.1 y 1% mol que la producción decrece en forma considerable. Se tienen valores de producción de 1538, 1540 y 1559 micromoles de H₂, para las cargas de 0.2, 0.3 y 0.5% mol respectivamente. En este punto la decisión para

seguir con las pruebas fue tomada con base en la similitud de rendimiento entre los materiales, así que se optó por continuar con el valor intermedio de 0.3% mol como carga metálica de Rh.

5.1.4 Evaluación de los sistemas bimetálicos

Una vez observado que los materiales de Rh tratados térmicamente en atmósfera reductora resultaron ser los de mayor rendimiento en la producción de hidrógeno, se prepararon fotocatalizadores bimetálicos de Rh-Au y Rh-Sn depositados sobre TiO_2 . La intención de esas síntesis fue reemplazar cantidades específicas de Rh por el otro metal para reducir así su presencia en el sistema, buscando incrementar aún más la producción de hidrógeno o conservando su valor con respecto al obtenido por los sistemas monometálicos de Rh. En trabajos previos se ha observado que la combinación de dos metales en algunos casos presenta un efecto promotor.

En la **figura 5.1.4.1** se presentan los resultados de estos fotocatalizadores bimetálicos preparados con la base de 0.3% mol de metal depositado sobre TiO_2 . Se añade el resultado correspondiente al sistema monometálico de Rh para visualizar su comparación directa.

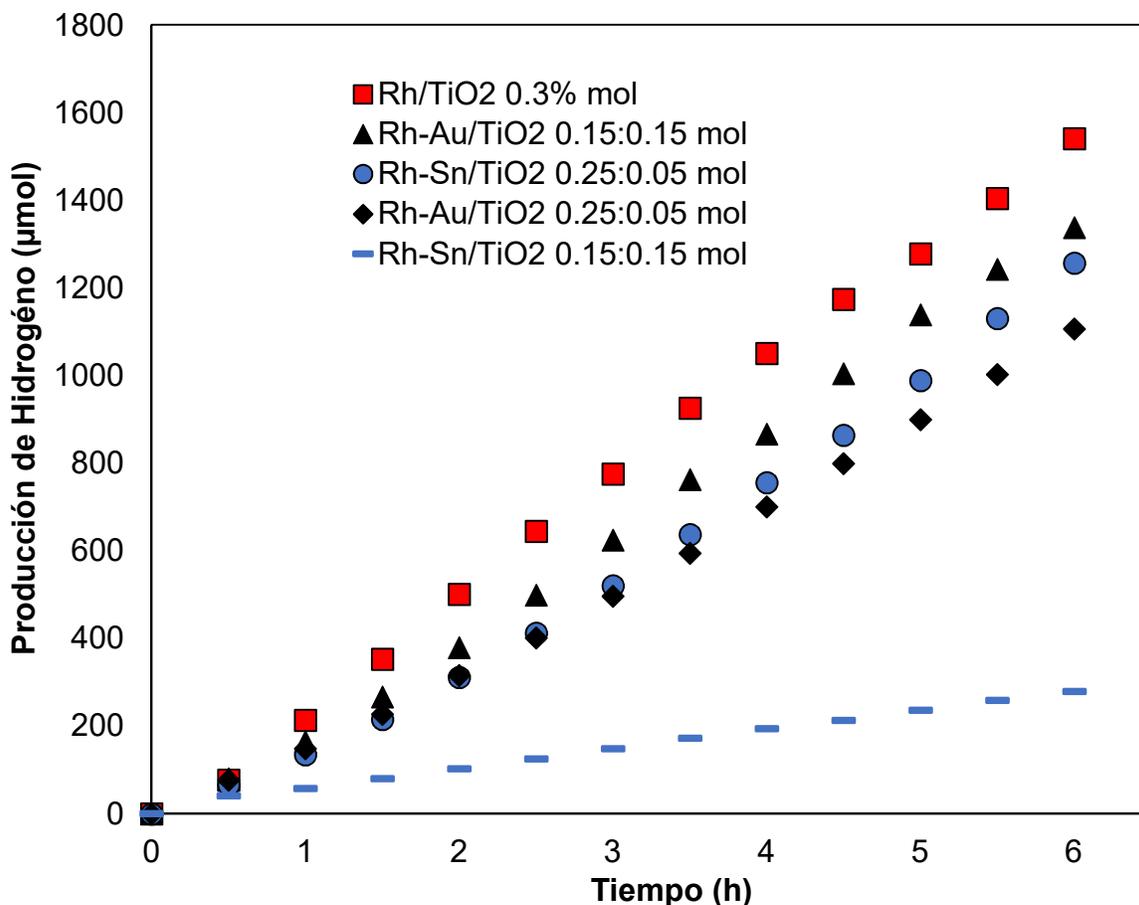


Figura 5.1.4.1 Producción de hidrógeno de los sistemas bimetallicos Rh-Au y Rh-Sn depositados sobre TiO₂ tratados térmicamente a 300 °C en H₂.

En esta etapa no fue percibido un efecto sinérgico o promotor en ninguna de las combinaciones, la interacción entre ellos no resultó en un incremento en la producción de hidrógeno. El fotocatalizador que muestra mayor desempeño en la reacción sigue siendo el sistema de Rh/TiO₂. Las pruebas con sistemas bimetallicos no presentaron resultados satisfactorios y se continuó con la búsqueda de mejoras para el monometálico de Rh.

En estudios previos,^{42,43} se ha reportado que en sistemas bimetallicos donde se combina un metal del grupo VIII con otro del grupo Ib, se presenta la acumulación de uno sobre la superficie del otro. El elemento del cual su calor de sublimación es menor es el que se acumula en la superficie del otro metal, siendo el componente del grupo IB el que presenta esta característica. De igual forma, es posible establecer esto en función de la energía de superficie de los elementos, las nanopartículas del metal con la mayor energía de superficie tienden a ser cubiertas por aquellas de menor energía de superficie.⁵⁶ En este trabajo el Au del cual se ha

encontrado una energía de superficie de 1.5 J/m^2 ,⁴⁴ estaría acumulándose en la superficie del Rh limitando su participación en la reacción, esta acumulación superficial de nanopartículas de Au sobre Rh ha sido observada por Kukovecz et al. (2011).⁴⁵

Lo mismo puede estar ocurriendo con la combinación donde se involucra el Sn del cual ha sido reportada una energía de superficie de 0.685 J/m^2 ,⁴⁶ mientras que para el rodio se han encontrado valores entre 2.47 y 2.6 J/m^2 .^{47,57} Esto explicaría por qué el uso de estos metales en los sistemas bimetálicos no mejora el desempeño del Rh.

5.1.5 Modificación de la temperatura del tratamiento térmico

Se evaluó la producción de hidrógeno en función de la temperatura de tratamiento térmico a la cual las muestras de Rh monometálico 0.3% mol fueron tratadas en atmosfera reductora. En la **figura 5.1.5.1** se presentan los resultados correspondientes a esta etapa, en donde se observa un pico de producción de hidrógeno correspondiente a la cantidad de 1993 micromoles a $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

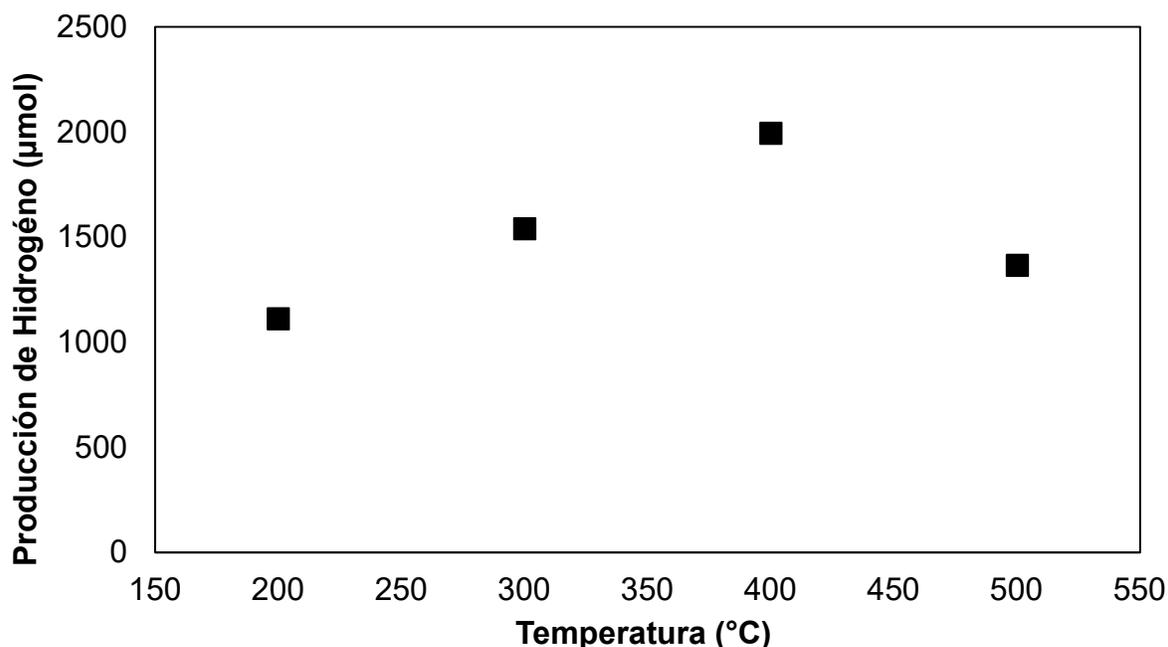


Figura 5.1.5.1 Relación entre la temperatura de tratamiento térmico con H_2 del sistema 0.3% mol Rh/TiO₂ y la reacción de producción de hidrógeno.

En la **tabla 5.1.5.1** se muestra el resumen de la producción de hidrógeno que se obtuvo con cada uno de los sistemas analizados, con un tiempo de reacción de 6 horas y la cantidad de 100 mg de fotocatalizador.

Tabla 5.1.5.1 Desempeño de los diferentes materiales fotocatalíticos evaluados en la reacción de producción de hidrógeno.

Muestra	Carga metálica (%mol)	Tratamiento térmico en aire (°C)	Tratamiento térmico en H₂ (°C)	Producción de H₂ (μmol)
TiO₂	-	300	-	77
TiO₂	-	-	300	96
Sn/TiO₂	0.24	300	-	38
Sn/TiO₂	0.24	-	300	52
Au/TiO₂	0.24	300	-	1214
Au/TiO₂	0.24	-	300	1108
Rh/TiO₂	0.24	300	-	565
Rh/TiO₂	0.24	-	300	1511
Rh-Sn/TiO₂	0.15:0.15	-	300	279
Rh-Au/TiO₂	0.15:0.15	-	300	1337
Rh-Sn/TiO₂	0.25:0.05	-	300	1256
Rh-Au/TiO₂	0.25:0.05	-	300	1106
Rh/TiO₂	0.1	-	300	1332
Rh/TiO₂	0.2	-	300	1538
Rh/TiO₂	0.3	-	200	1112
Rh/TiO₂	0.3	-	300	1540
Rh/TiO₂	0.3	-	400	1993
Rh/TiO₂	0.3	-	500	1365
Rh/TiO₂	0.5	-	300	1559
Rh/TiO₂	1.0	-	300	1451

5.2 Resultados de la caracterización a los materiales

5.2.1 EDS

Las muestras analizadas corresponden a los sistemas monometálicos, bimetálicos y la serie de materiales de Rh a diferentes cargas de metal.

En la **tabla 5.2.1.1** se muestran los resultados correspondientes al análisis de los materiales seleccionados. En ellos podemos apreciar que los metales son depositados completamente, con ligeras variaciones por debajo o por encima del valor esperado. Estas variaciones no son representativas de modo que no alteran los resultados, excepto en la que se obtuvo un 108% de depósito del metal, lo cual puede explicarse como una consecuencia en la manipulación de la solución de Rh que se preparó, al ser el valor de 0.1% mol el más pequeño con el que se trabajó, la posibilidad de haber incorporado un volumen mayor en la síntesis sería la razón, considerando que el cálculo teórico de volumen necesaria fue de 0.23 ml.

Tabla 5.2.1.1 Resultados de EDS cargas metálicas depositadas de los metales sobre TiO₂.

Muestra	Tratamiento térmico H ₂ (°C)	% peso		% mol		% depósito
		teórico	real	teórico	real	
Au/TiO ₂	300	0.6	0.58	0.245	0.24	96.7
Sn/TiO ₂	300	0.36	0.36	0.245	0.24	99.6
Rh/TiO ₂	300	0.128	0.14	0.1	0.11	108.0
Rh/TiO ₂	300	0.257	0.24	0.2	0.19	93.5
Rh/TiO ₂	300	0.386	0.37	0.3	0.29	96.7
Rh/TiO ₂	300	0.644	0.64	0.5	0.49	99.6
Rh/TiO ₂	400	1.287	1.28	1	0.99	99.3
Rh-Sn/TiO ₂	300	0.19 Rh; 0.22 Sn	0.19 Rh; 0.21 Sn	0.15 Rh; 0.15 Sn	0.15 Rh; 0.14 Sn	102% Rh, 95% Sn
Rh-Au/TiO ₂	300	0.19 Rh; 0.37 Au	0.19 Rh; 0.37 Au	0.15 Rh; 0.15 Au	0.15 Rh; 0.15 Au	101% Rh, 99% Au

De los resultados anteriores se puede observar que el método de síntesis DPU es satisfactorio para el depósito de los precursores metálicos. En el caso del Au y el Sn el trabajo de Maturano (2016),³⁴ ha presentado resultados similares, reportando un depósito completo de estos metales por medio del método de DPU. El porcentaje de depósito es muy cercano al teórico, las ocasiones en donde fue mayor se puede

atribuir al uso de cantidades pequeñas de material sintetizado, de modo que la posibilidad de incluir un leve exceso de material durante el proceso de pesado fue probable. Además, las variaciones observadas están dentro del límite del error de la técnica de entre 3 y 5%, exceptuando el caso de 108% de depósito como se mencionó anteriormente.

5.2.2 UV-Visible DRS

Los espectros de UV-Visible por Reflectancia Difusa se realizaron con la finalidad de observar el rango de longitudes de onda de absorción de los materiales más representativos y calcular su valor de banda prohibida, resultados con los cuales se pretende evaluar la influencia de las nanopartículas metálicas en el fotocatalizador, observando la variación de la banda prohibida con respecto al del TiO₂ y posibles corrimientos hacia una activación de los materiales cercana a longitudes de onda en el rango de la luz visible.

El cálculo del valor de banda prohibida se realizó utilizando el método de Kubelka Munk utilizando la función:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R,$$

siendo R la reflectancia y $F(R)$ es proporcional a el coeficiente de absorción (α) en la ecuación de Tauc:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/n}$$

donde:

α = Coeficiente de absorción

h = Constante de Planck

ν = Frecuencia

E_g = Valor de banda prohibida

n = Tipo de transición

En el caso de la fase Rutilo se presenta una transición directa en 3.06 eV y una indirecta en 3.1 eV, la fase anatasa presenta una transición indirecta en 3.2 eV.⁴⁹ Los valores de $F(R)$ fueron utilizados de forma equivalente al coeficiente de absorción en la ecuación de Tauc presentada anteriormente con $n=2$ considerando solo la transición indirecta de la fase anatasa al encontrarse en mayor proporción en relación aproximada de 4:1 con rutilo en el TiO₂ P25.³⁵

El gráfico correspondiente que relaciona el espectro de reflectancia difusa y la ecuación de Tauc se obtuvo graficando $[h\nu F(R)]^{1/2}$ vs $h\nu$. De aquí se obtuvo el valor

de banda prohibida en el ajuste de la parte lineal de la curva del gráfico, siendo determinado en la intersección con el eje de la energía del fotón ($h\nu$).

A continuación, se presentan los espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores analizados; así como, sus correspondientes gráficos de Tauc con los cuales se calculó el valor de banda prohibida.

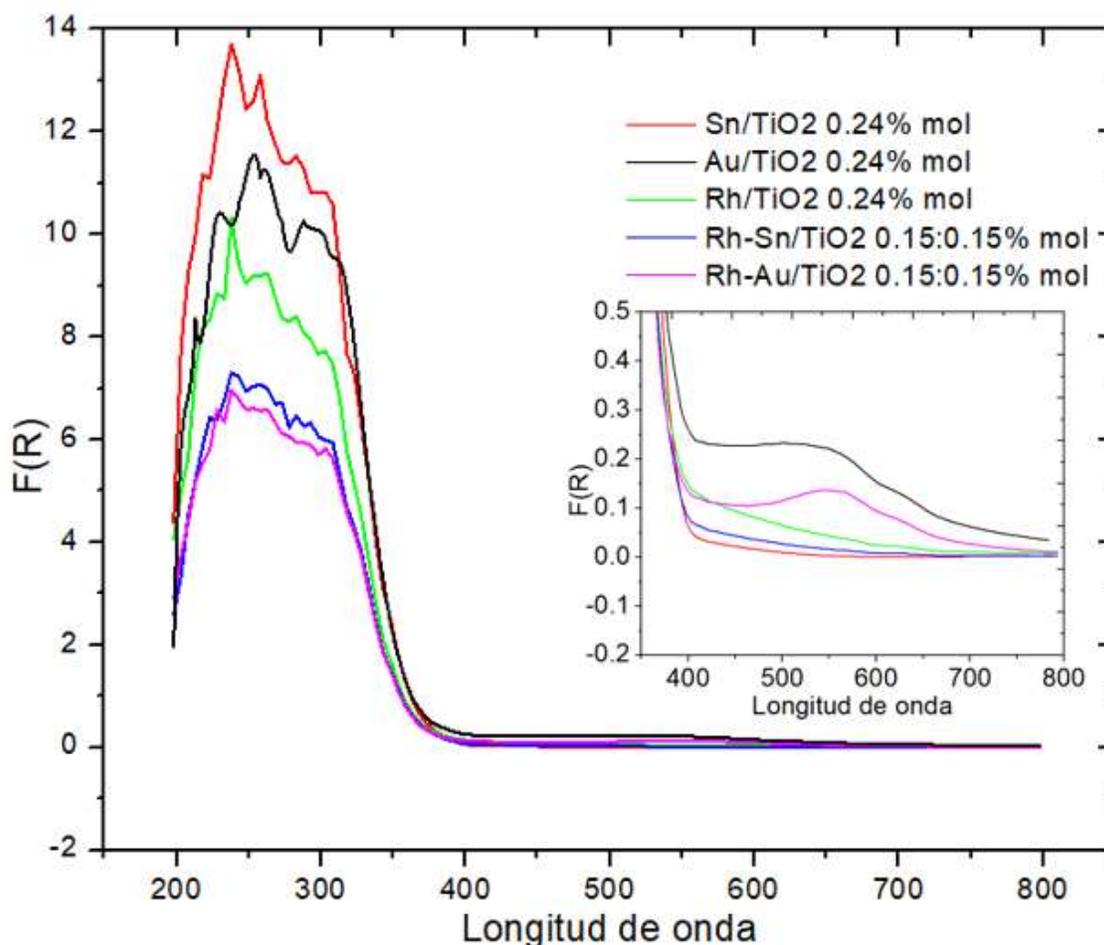


Figura 5.2.2.1 Comparativo de espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores monometálicos y bimetálicos tratados térmicamente en H₂ a 300 °C.

El umbral de absorción observado por parte de los materiales se encuentra en el rango de luz UV, no observando respuesta en el rango de la luz visible, como sucede con el TiO₂.⁴¹ Las síntesis no desplazan este rango de absorción hacia la luz visible debido a que no hay modificaciones estructurales en la red del TiO₂, las únicas modificaciones realizadas fueron de manera superficial con el depósito de las nanopartículas de los metales. En el recuadro se presenta un acercamiento en el rango de 400 a 800 nm donde se aprecia el plasmón característico de las

nanopartículas de Au en los sistemas que lo contienen. Lo mencionado anteriormente permite establecer que el valor de banda prohibida de los materiales será el mismo o muy parecido al correspondiente del TiO_2 (3.0-3.2 eV).

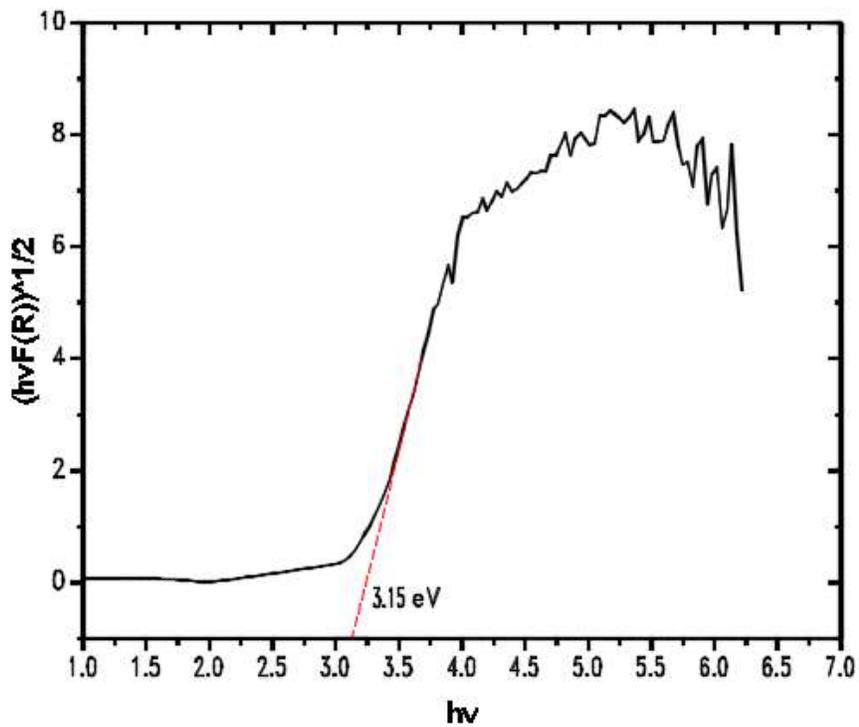


Figura 5.2.2.2 Gráfico de Tauc para determinar el valor de banda prohibida de 0.24% mol Sn/ TiO_2 tratado térmicamente en H_2 a 300°C.

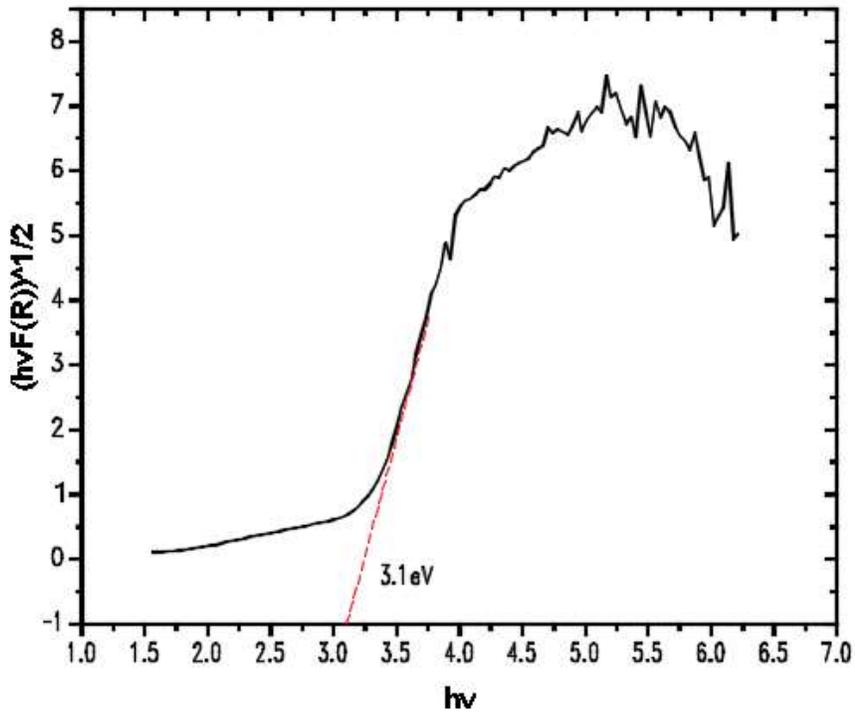


Figura 5.2.2.3 Gráfico de Tauc para determinar el valor de banda prohibida de 0.24% mol Rh/TiO₂ tratado térmicamente en H₂ a 300°C.

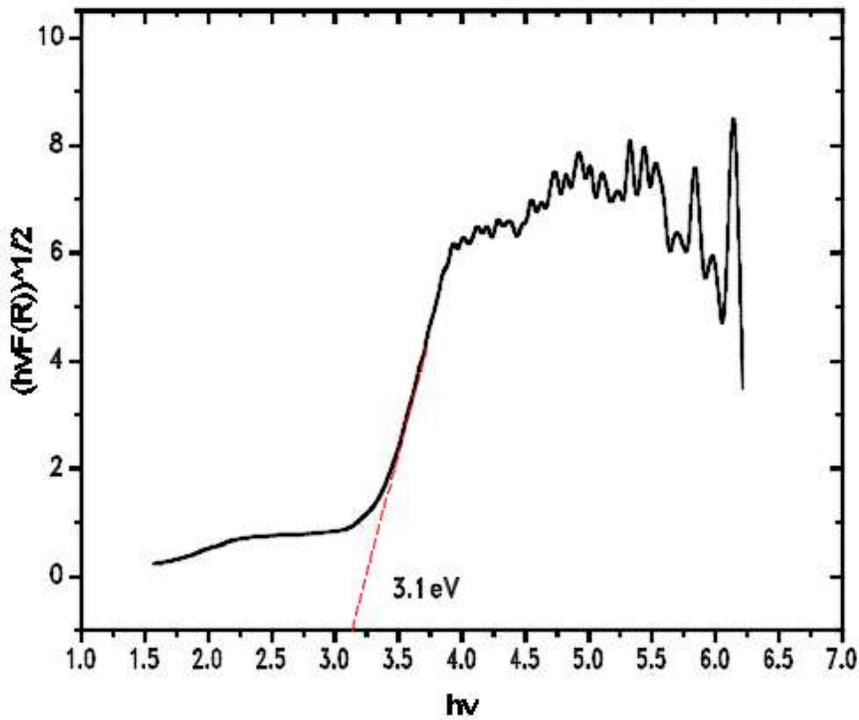


Figura 5.2.2.4 Gráfico de Tauc para determinar el valor de banda prohibida de 0.24% mol Au/TiO₂ tratado térmicamente en H₂ a 300°C.

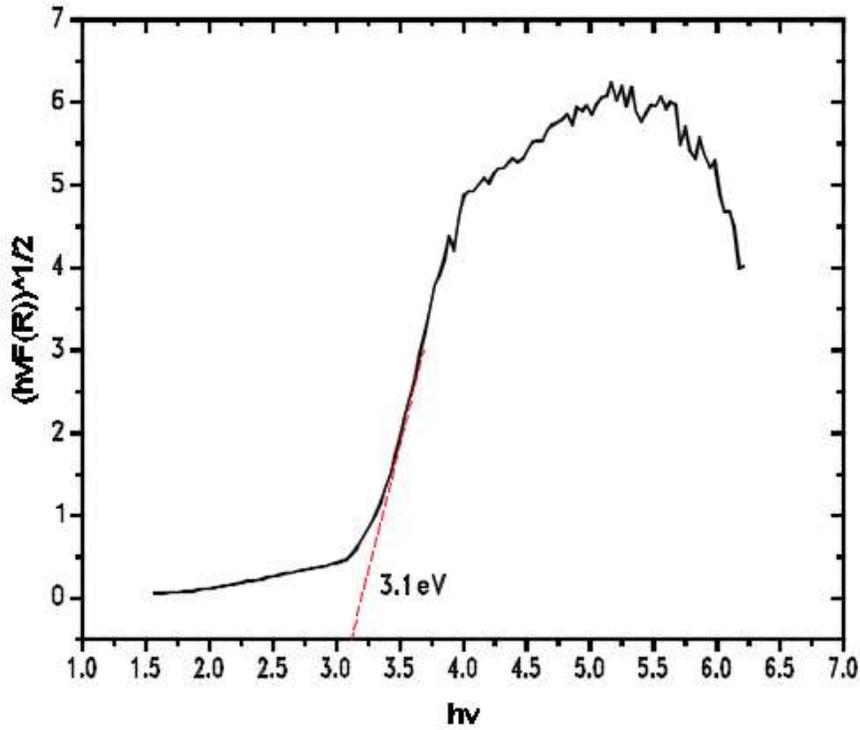


Figura 5.2.2.5 Gráfico de Tauc para determinar el valor de banda prohibida de 0.15:0.15% mol Rh-Sn/TiO₂ tratado térmicamente en H₂ a 300°C.

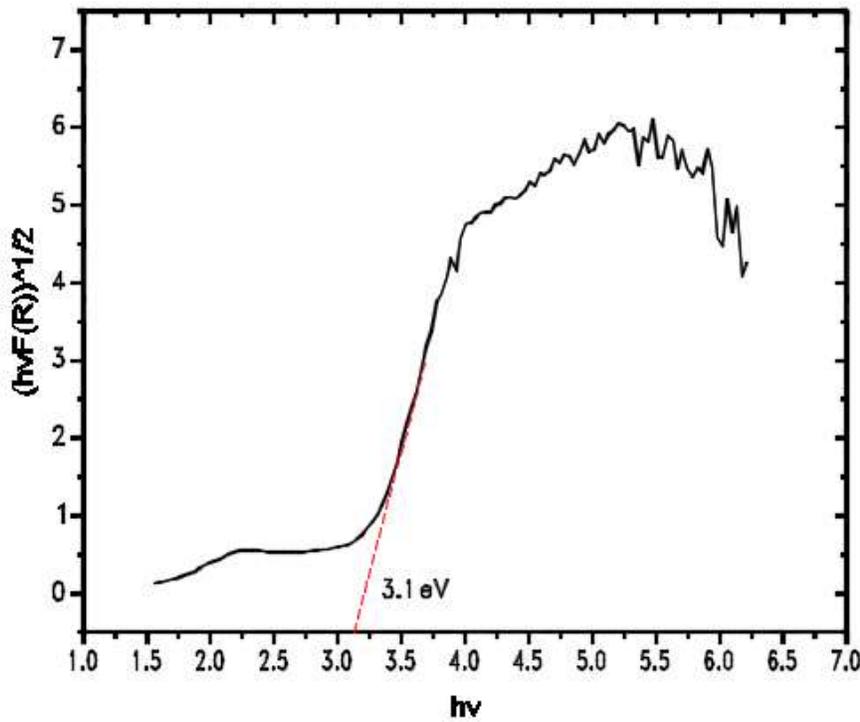


Figura 5.2.2.6 Gráfico de Tauc para determinar el valor de banda prohibida de 0.15:0.15% mol Rh-Au/TiO₂ tratado térmicamente en H₂ a 300°C.

Aunque no se observa una variación considerable en las figuras mostradas anteriormente, se presentan como evidencia de que las nanopartículas metálicas y bimetálicas depositadas en la superficie del semiconductor no alteran su valor de band gap independientemente de los metales empleados. Esto debido a que las nanopartículas metálicas no afectan la estructura del TiO_2 , únicamente están presentes en su superficie.

En las **figuras 5.2.2.4 y 5.2.2.6** se puede apreciar ligeramente el plasmón correspondiente a las nanopartículas de Au como un pico a 2.25 eV, indicando la presencia de este metal en la superficie del TiO_2 .

De igual forma se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa y los gráficos de Tauc de los fotocatalizadores con diferente carga metálica de Rh, en los cuales no se aprecian diferencias significantes entre ellos.

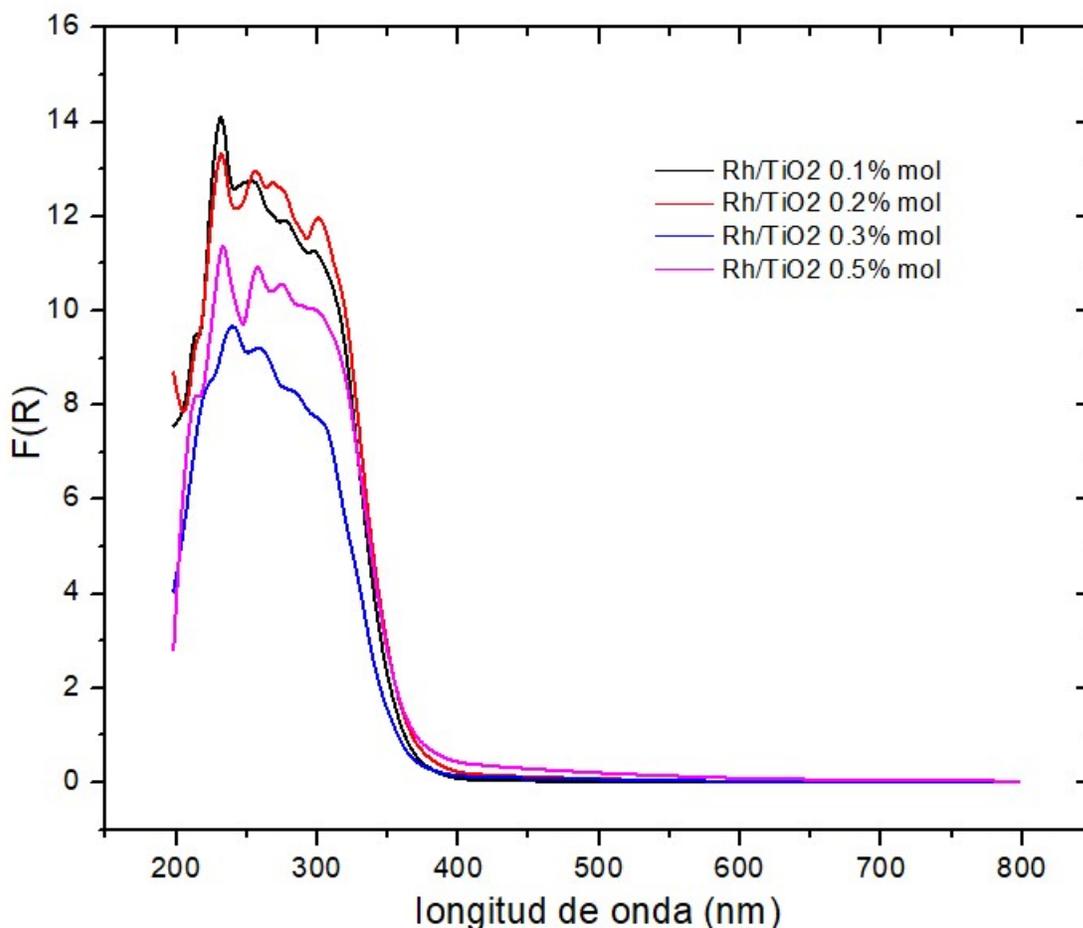


Figura 5.2.2.7 Comparativo de espectros de reflectancia difusa de los fotocatalizadores con diferente carga metálica de Rh tratados térmicamente en H_2 a 300°C .

En la **figura 5.2.2.7** se observa que la absorción de los materiales de Rh independientemente de la carga de metal contenida se da en el rango de la luz UV. La modificación del TiO₂ sigue siendo superficial más no estructural por lo tanto estos rangos de absorción continúan de la misma forma y el valor de band gap tampoco cambia en función de la carga metálica de Rh.

En la **tabla 5.2.2.1** se resume la información obtenida de los espectros de reflectancia difusa y las muestras analizadas junto con su valor correspondiente de band gap.

Tabla 5.2.2.1 Valores de banda prohibida de los materiales fotocatalíticos tratados térmicamente a 300 °C en H₂.

Muestra	Carga metálica (% mol)	Banda prohibida (eV)
Sn/TiO₂	0.24	3.15
Au/TiO₂	0.24	3.10
Rh/TiO₂	0.24	3.10
Rh-Sn/TiO₂	0.15:0.15	3.10
Rh-Au/TiO₂	0.15:0.15	3.10
Rh/TiO₂	0.1	3.15
Rh/TiO₂	0.2	3.10
Rh/TiO₂	0.3	3.10
Rh/TiO₂	0.5	3.10

Los valores corresponden a lo esperado, valores de banda prohibida característicos del TiO₂ y los espectros de reflectancia difusa muestran únicamente plasmones en los materiales que contienen Au, no se observa plasmón para el Rh ni el Sn. Los espectros de absorción se presentan en el rango de la luz UV y no existe corrimiento considerable hacia longitudes de onda mayores ni menores conforme se modifica la cantidad metálica de Rh depositada sobre el TiO₂.

En el caso de los catalizadores bimetálicos tampoco son apreciables desviaciones representativas para indicar alguna característica destacable o interacción entre los metales que modifiquen las propiedades de absorción de luz del TiO₂.

5.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Los análisis de TEM se realizaron para conocer el tamaño y la forma de las nanopartículas y observar la distribución que tienen ellas en el TiO₂.

Se presentan las imágenes de los materiales más representativos y el gráfico correspondiente a la distribución de tamaño de partícula de ellos. Las muestras presentadas corresponden al material monometálico de Au, al monometálico de Rh y al bimetálico entre estos metales.

En la **figura 5.2.3.1** se observa la distribución del tamaño de partícula correspondiente al fotocatalizador de Au/TiO₂ al 0.6% peso, donde se aprecian tamaños de entre 3 y 4 nm en su mayoría.

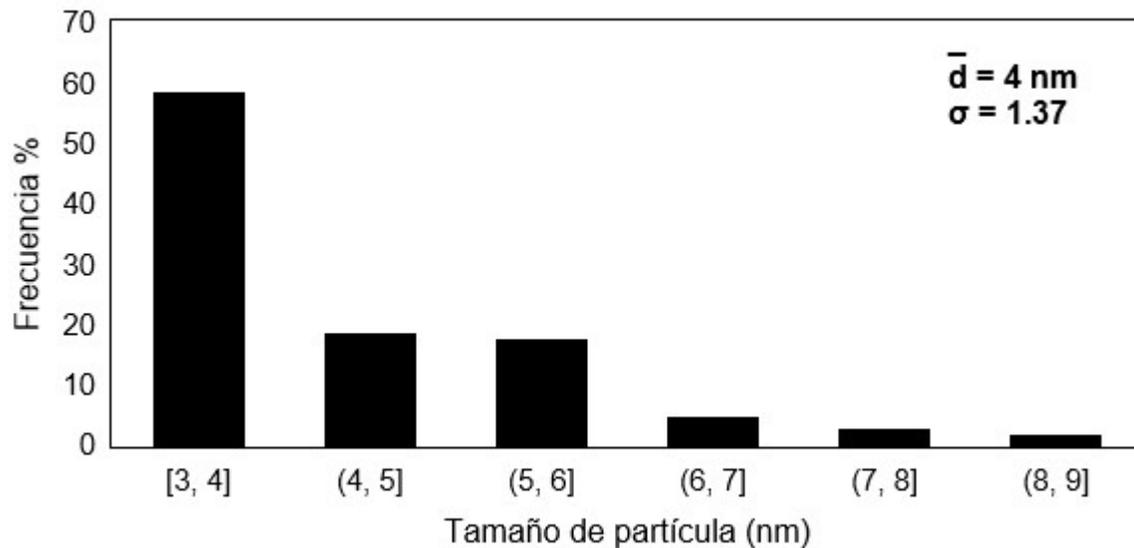


Figura 5.2.3.1 Distribución de tamaño de partícula 0.6% peso Au/TiO₂.

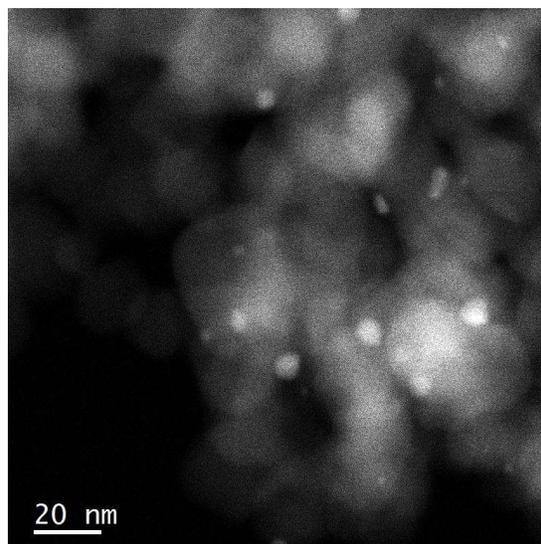
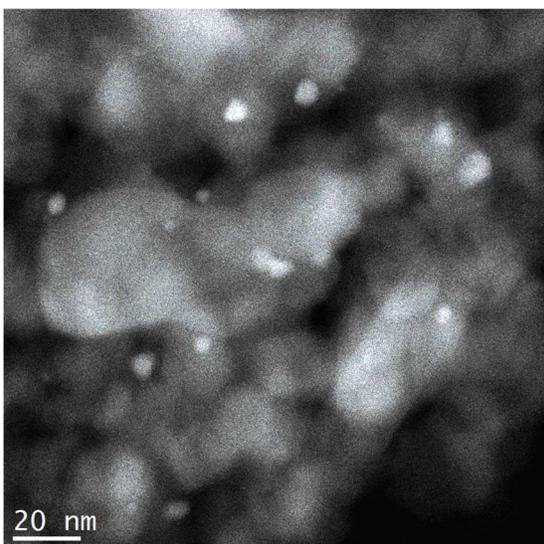


Figura 5.2.3.2 Imágenes TEM de contraste Z de la muestra 0.6% peso Au/TiO₂

En las imágenes de la **figura 5.2.3.2** se aprecia por contraste la distribución de las nanopartículas de Au sobre el TiO₂. Se puede notar una buena dispersión, no hay aglomeración y los tamaños observados concuerdan con el análisis de DRS de este material en el que se observó el plasmón característico que presentan las nanopartículas de oro en tamaños cercanos a los 5 nm. Resultados similares a los obtenidos en este material han sido reportados por Hinojosa, y col. (2016).³⁶

En la **figura 5.2.3.3** se presenta la distribución de tamaño del material de Rh/TiO₂ al 1% mol. El tamaño de partícula en los materiales de Rh fue en mayor frecuencia de 1 nm incluso menor, observándose también tamaños de 2 y 3 nm. Al contar con tamaños de nanopartículas muy pequeños y cargas metálicas muy bajas se optó por realizar el análisis TEM a la muestra con la mayor carga de metal, correspondiente a 1% mol de Rh.

En la **figura 5.2.3.4** se presentan las imágenes de contraste Z y HRTEM de este material.

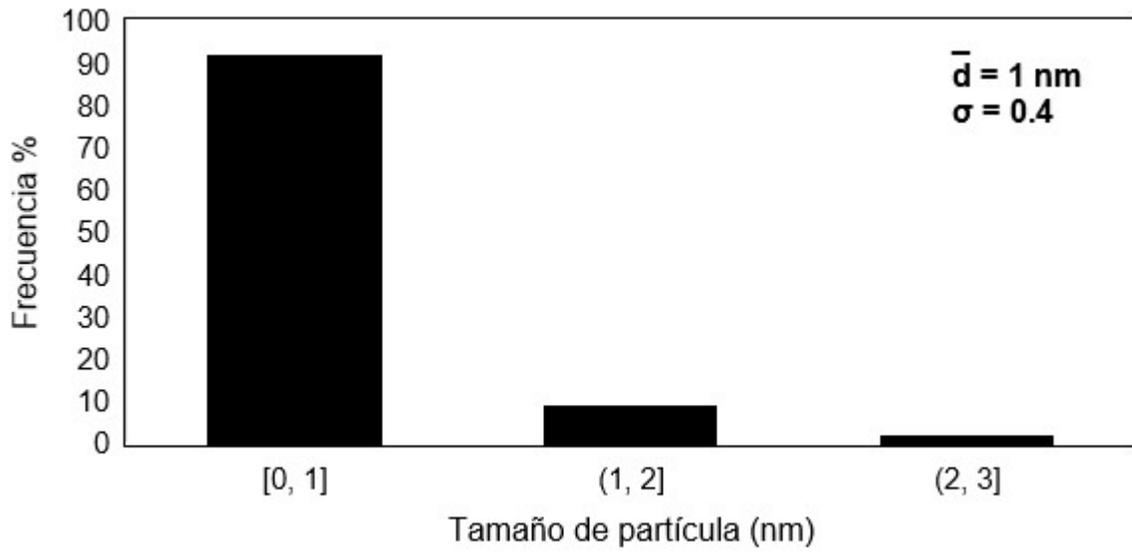


Figura 5.2.3.3 Distribución de tamaño de partícula 1% mol Rh/TiO₂.

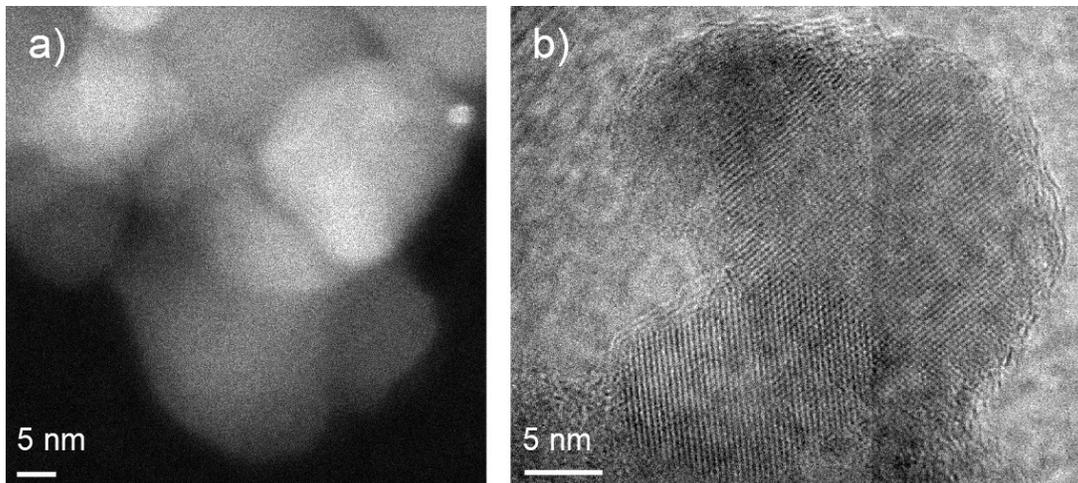


Figura 5.2.3.4 Imágenes TEM de la muestra 1% mol Rh/TiO₂. a) Contraste Z y b) HRTEM.

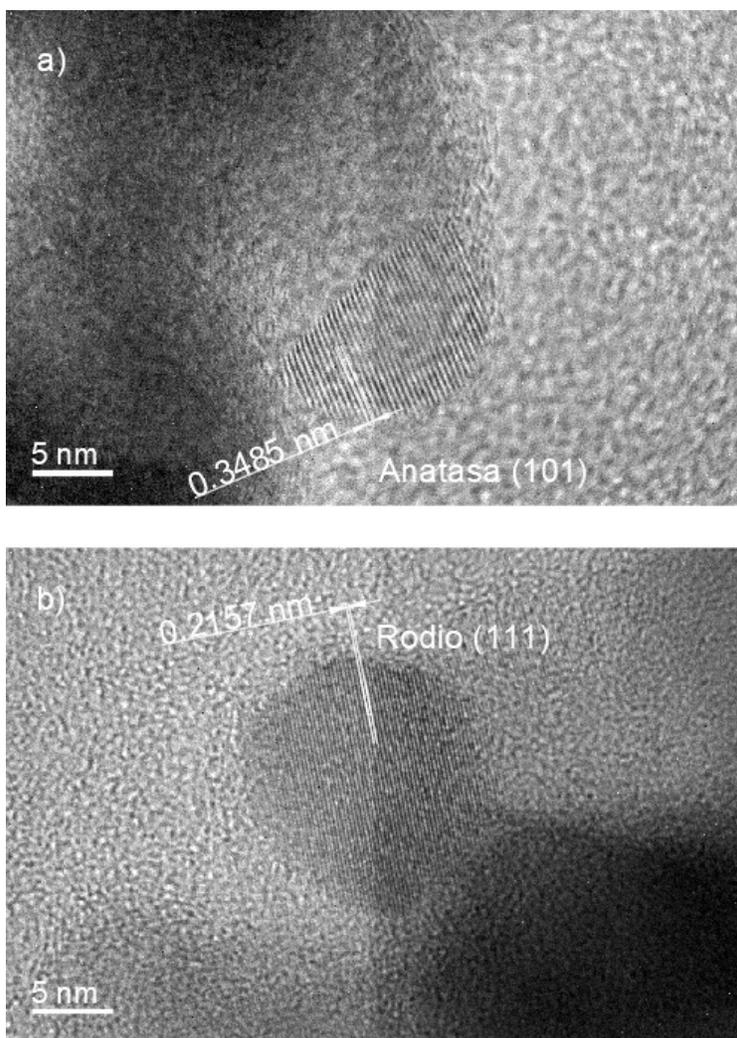


Figura 5.2.3.5 Imágenes HRTEM de la muestra 1% mol Rh/TiO₂. a) Fase anatasa (101) y b) Rh (111).

En la **figura 5.2.3.5a** se presentan las distancias del plano cristalino (101) correspondiente a la fase anatasa del TiO₂. El valor reportado de referencia para este plano es de 0.35 nm.³⁷ En la **figura 5.2.3.5b** la distancia interplanar de 0.2157 nm corresponde al rodio (111), el cual tiene un valor de referencia de 0.2196.³⁸

En la **figura 5.2.3.6** se presenta la distribución de tamaño de partícula del sistema bimetálico Rh-Au/TiO₂ observándose de igual forma tamaños de partícula pequeños, mayoritariamente entre 1 y 2 nm, seguido en menor frecuencia con tamaños de 3 y 4 nm.

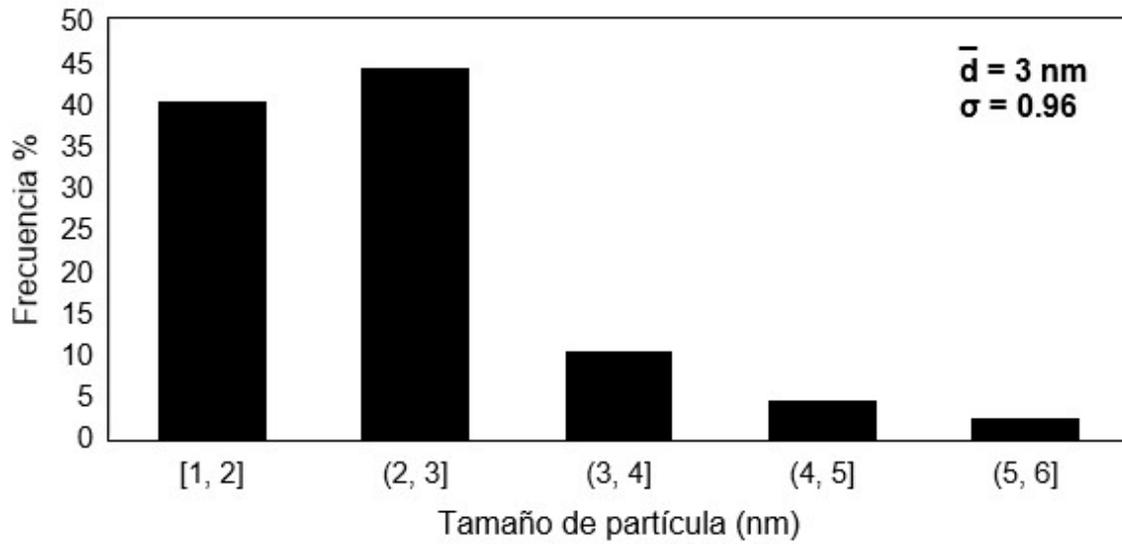


Figura 5.2.3.6 Distribución de tamaño de partícula 0.15:0.15% mol Rh-Au/TiO₂.

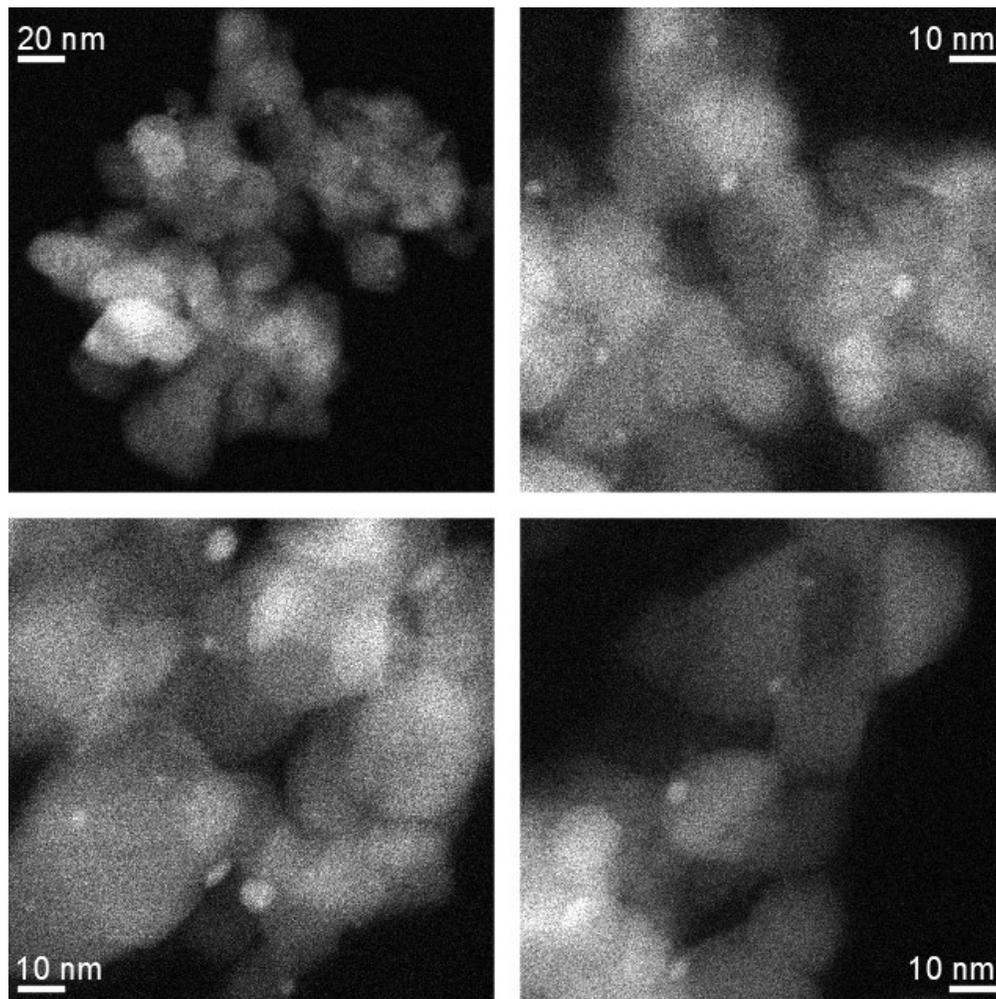


Figura 5.2.3.7 Imágenes TEM de contraste Z de la muestra 0.15:0.15% mol Rh-Au/TiO₂.

En la **figura 5.2.3.7** se observan las imágenes del sistema bimetálico, donde se aprecian partículas aisladas y dispersas sobre la superficie del TiO_2 . El contraste que se observa no es tan notable como en los materiales de Au monometálico, por lo que tentativamente podría suponerse la formación de una aleación entre estos metales. La investigación de Zhang et al.,³⁸ sugiere la formación de una aleación entre estos metales, midiendo las distancias cristalinas observadas en imágenes HRTEM, observando que éstas no corresponden a las reportadas para el Rh ni para el Au de manera individual. Sin embargo, sería necesario realizar caracterizaciones más específicas de la muestra para poder asegurarlo.

5.2.4 TPR

De manera complementaria se realizaron las pruebas de TPR para observar la temperatura a la cual se reducen las especies presentes resultantes de la síntesis de los fotocatalizadores. Asimismo, con la intención de analizar la existencia de uno o más picos de reducción. Los gráficos mostrados resumen el valor de temperatura a la cual se presentaron estas reducciones. Las magnitudes y el tamaño de los picos no son proporcionales a la cantidad de fotocatalizador tratado, esto se debe a que la carga metálica entre estos materiales no fue equivalente. Además, en el material bimetálico de Rh-Au se utilizó la cantidad de 100 mg, el doble con respecto a las otras dos muestras caracterizadas con esta técnica, con la intención de definir los picos de reducción con mayor claridad.

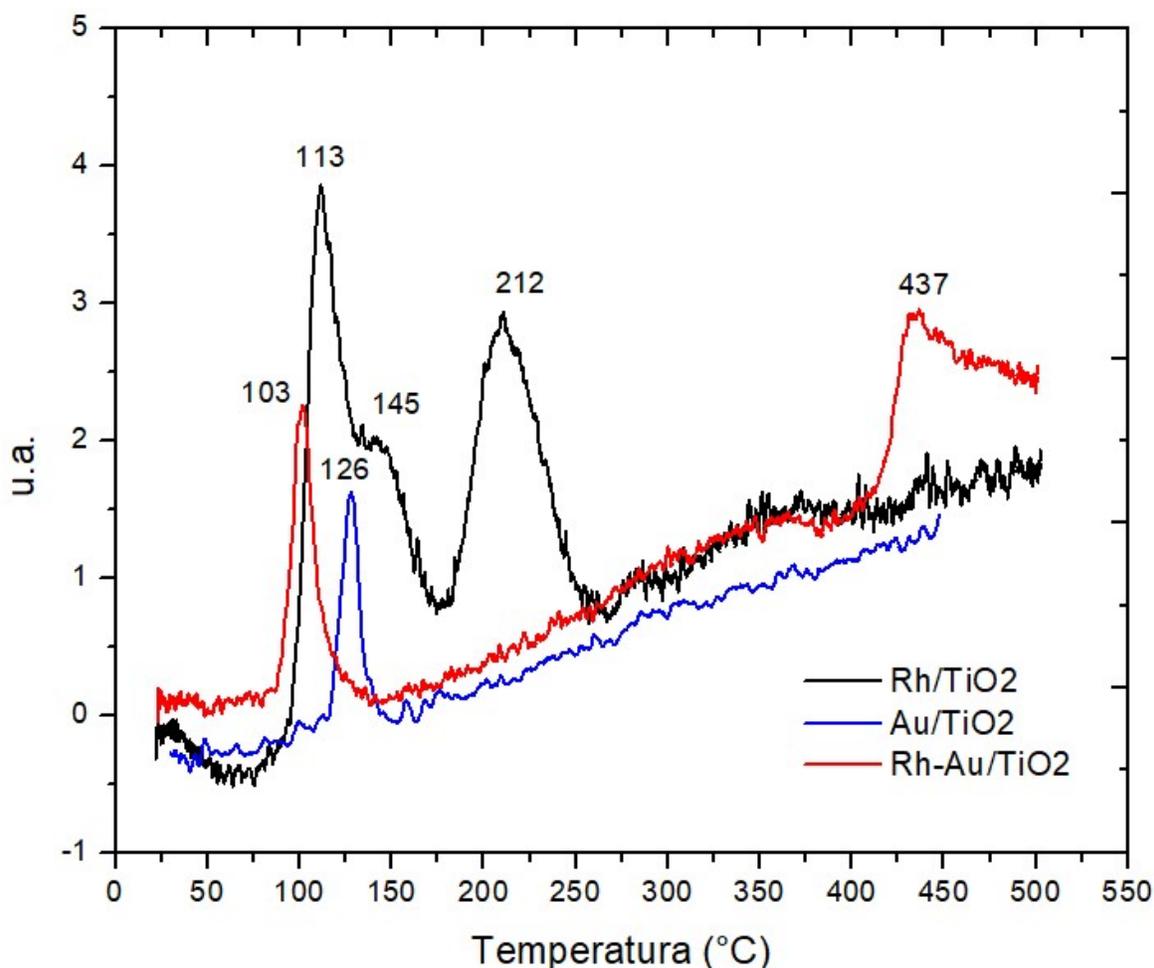


Figura 5.2.4.1 Comparativo de los análisis TPR de las muestras monometálicas de Rh y Au con el bimetalico Rh-Au.

La temperatura de reducción del sistema Au/TiO₂ se presenta en 126°C lo que corresponde a los datos reportados en la literatura.³⁹ A temperaturas mayores a esta en el tratamiento térmico puede entonces asegurarse que se están formando las nanopartículas de Au metálico.

En el caso del sistema Rh/TiO₂ se presentaron dos picos evidentes de reducción, el primero a 113 °C, el segundo a 212 °C y un hombro cercano al primer pico el cual puede interpretarse como otro punto de reducción a la temperatura de 145°C. El primer pico de reducción del Rh ha sido observado en el sistema de Rh/SiO₂,⁴⁰ sin embargo, el segundo pico no se presenta, lo que muestra la interacción entre el Rh y el TiO₂.

El fotocatalizador bimetalico fue analizado observando dos picos de reducción, el primero a 103 °C, el cual corresponde a una temperatura menor con respecto a

ambos sistemas monometálicos, lo que indica la interacción que hay entre el Rh y el Au, en el trabajo de Zhang, et. al.,³⁸ se ha menciona que debido que el Rh presenta un potencial de ionización mayor que el del Au, 9.22 eV y 7.46 eV respectivamente, se presenta una transferencia de carga del Rh hacia el Au cargándolo de forma negativa, lo cual observan mediante XPS, esto puede interpretarse como una reducción parcial de las partículas de Au por parte del Rh y, por ello la reducción del Au se vería catalizada a una menor temperatura, recordando que el Au estaría cubriendo la superficie de las nanopartículas de Rh. El segundo a 437 °C el cual puede corresponder a la reducción del TiO₂ catalizada por las partículas bimetalicas. El perfil del sistema bimetalico Rh-Au es muy parecido al monometalico de Au lo que indicaría que las nanopartículas de Rh estarían siendo cubiertas por el Au.

Un perfil similar de TPR para este sistema bimetalico relación 1:1 fue reportado por Nuñez y Rouco⁴², donde se observa un pico de reducción de las partículas bimetalicas por encima de 110 °C; la diferencia con respecto a este trabajo (103 °C) puede atribuirse al precursor de rodio utilizado, Nuñez y Rouco emplearon RhCl₃, donde mencionan que el cloro está presente en los complejos de rodio que se forman durante la síntesis en la superficie del soporte. En este trabajo se utilizó Rh(NO₃)₃ como precursor, las especies de nitratos presentes en la síntesis serian retiradas en los lavados que se le da a los materiales y el rodio estaría presente en forma de óxido en la superficie del soporte. Esto indicaría que la presencia de Cl en los complejos de Rh contribuye al incremento en la temperatura de reducción de las nanopartículas bimetalicas.

5.2.5 XPS

Se realizó el análisis XPS con la finalidad de observar la influencia del tratamiento térmico en las muestras de Rh/TiO₂. Los materiales analizados por esta técnica fueron aquellos tratados térmicamente a 200, 300, 400 y 500 °C en atmósfera reductora de H₂.

En la **figura 5.2.5.1** se presentan los espectros de Ti 2p en función de la temperatura, se observan tres dobletes, los cuales son atribuidos a una distribución de estados de oxidación para el titanio de Ti⁺², Ti⁺³ y Ti⁺⁴, este último correspondiente al TiO₂.

En la **tabla 5.2.5.1** se establecen los valores observados de energía de enlace para las especies de Ti, así como el porcentaje correspondiente a cada una de ellas. La distribución de especies de Ti con diferentes estados de oxidación puede atribuirse a la reducción de los materiales con H₂ como se menciona en el trabajo de Baranova et. al.,⁵⁸ donde se atribuye esta reducción a la liberación de oxígeno de la red del TiO₂. Esta liberación se menciona genera dos electrones, uno de ellos reduce el Ti⁺⁴ a Ti⁺³, mientras que el otro contribuye al incremento en la concentración de electrones libres en la superficie. Adicionalmente, en este mismo trabajo se menciona la formación de subóxidos en la forma de TiO_x.

Esta reducción de Ti⁺⁴ a Ti⁺³, que favorece la presencia de electrones libres en la superficie del TiO₂, sería la razón por la cual la producción de hidrógeno resultó ser mayor cuando el TiO₂ por si solo fue tratado térmicamente en atmósfera de hidrógeno en comparación a cuando se trató térmicamente en aire, la producción de hidrógeno fue de 96 y 77 μmol respectivamente.

Los datos tomados de la literatura como referencia del orbital Ti 2p 3/2 para las especies presentadas en la **tabla 5.2.5.1** fueron los correspondientes a 455.1 eV para TiO,⁵⁹ 456.8 eV para Ti₂O₃⁶⁰ y 458.7 eV para TiO₂,⁶¹ apreciando una relación directa entre el grado de oxidación del titanio y el valor de energía de enlace. El corrimiento observado de energías de enlace con respecto a las referencias utilizadas puede ser atribuido a la formación de subóxidos de TiO_x como se había mencionado anteriormente.

Se ha observado la influencia que tiene la temperatura de tratamiento del TiO₂ en la cristalización y la composición de sus fases. A temperaturas superiores a 500 °C se ha reportado la formación preferente de la fase rutilo utilizando TiO₂ P25.³⁷ A 400 y 500 °C se estaría favoreciendo la cristalinidad de la fase anatasa del TiO₂, en la **figura 5.2.5.1** se puede apreciar esto en función de la temperatura. El pico correspondiente a Ti⁺⁴ presenta un corrimiento desde 457.4 eV a 200 °C hasta el valor de referencia para la fase anatasa de TiO₂ de 458.7 eV a 400 °C,

manteniéndose con el mismo valor a 500 °C. La diferencia entre los espectros de estas dos últimas temperaturas se aprecia mínima, con ello se observa el efecto de la temperatura en la cristalinidad de la fase anatasa del TiO₂, a 400 y 500 °C la cristalinidad del TiO₂ se vio mejorada.

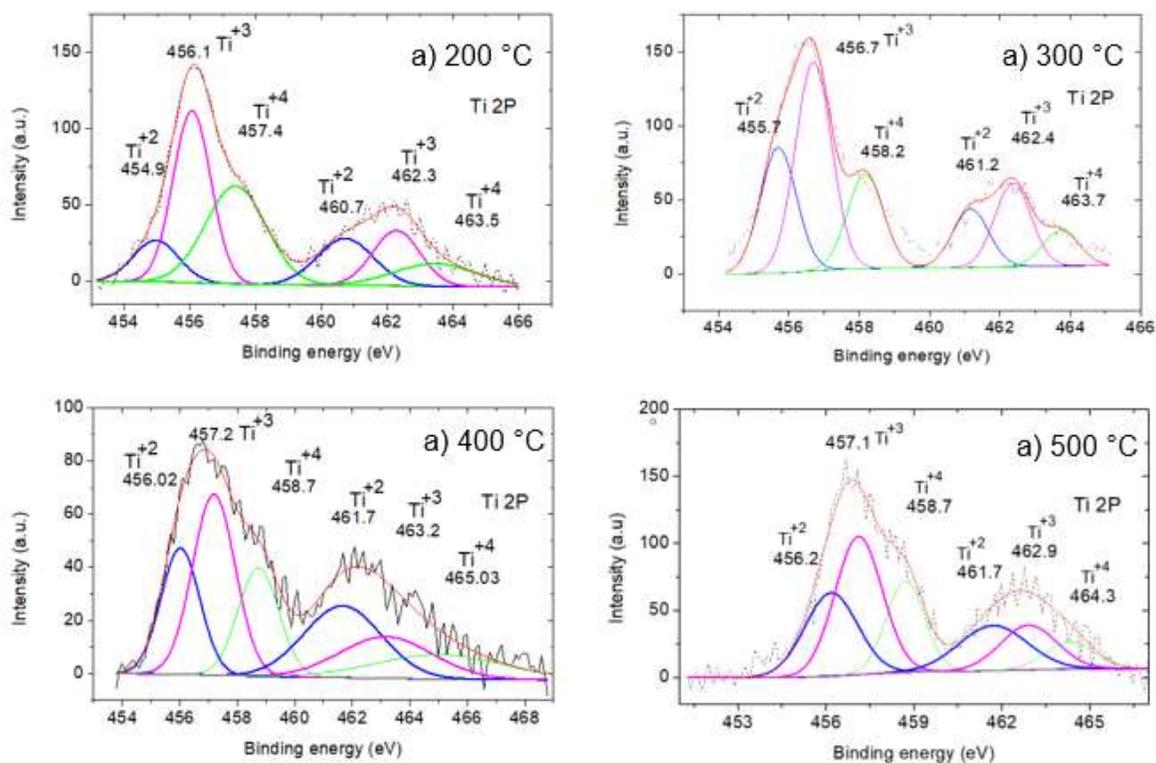


Figura 5.2.5.1 Espectros XPS Ti 2p en función de la temperatura de tratamiento térmico a) 200 °C, b) 300 °C, c) 400 °C y d) 500 °C.

Tabla 5.2.5.1 Energías de enlace y porcentaje correspondiente de las especies de Ti observadas en los espectros de XPS Ti 2p en función de la temperatura.

		Rh/TiO ₂ 200°C		Rh/TiO ₂ 300°C		Rh/TiO ₂ 400°C		Rh/TiO ₂ 500°C	
Especie	Estado	BE(eV)	%	BE(eV)	%	BE(eV)	%	BE(eV)	%
TiO	+2	454.9	8.7	455.7	20.6	456.0	16.7	456.2	20.6
Ti ₂ O ₃	+3	456.1	30.5	456.7	34.5	457.2	26.3	457.1	30.7
TiO ₂	+4	457.4	27.7	458.2	15.6	458.7	15.1	458.7	16.4
TiO	+2	460.7	12.3	461.2	9.6	461.7	18.9	461.7	14.4
Ti ₂ O ₃	+3	462.3	12.3	462.4	13.8	463.2	13.0	462.9	11.8
TiO ₂	+4	463.5	8.5	463.7	5.8	465.0	10.1	464.3	6.2

Se presentan de igual forma en la **figura 5.2.5.2** los espectros de Rh 3d en función de la temperatura y en la **tabla 5.2.5.2** se establecen los valores de energía de enlace para los orbitales Rh 3d 5/2 y Rh 3d 3/2.

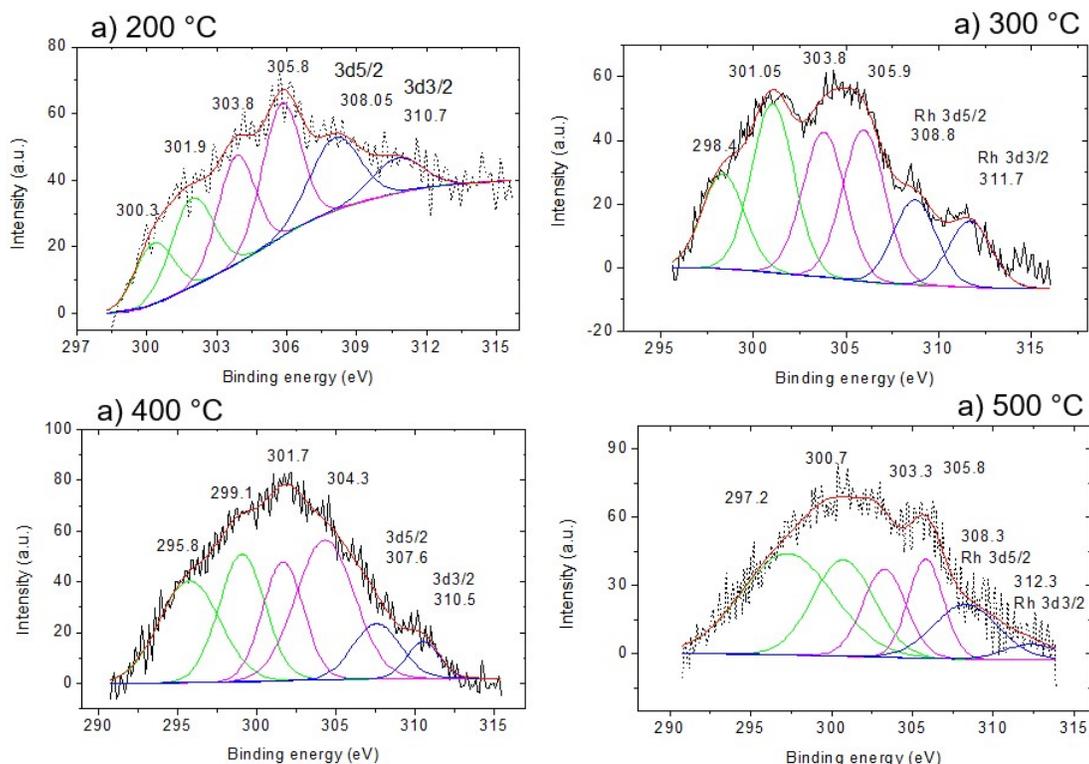


Figura 5.2.5.2 Espectros XPS Rh 3d en función de la temperatura de tratamiento térmico a) 200 °C, b) 300 °C, c) 400 °C y d) 500 °C.

Tabla 5.2.5.2 Energías de enlace y porcentaje correspondiente de las especies de Rh observadas en los espectros de XPS Rh 3d en función de la temperatura.

	Rh/TiO ₂ 200 °C		Rh/TiO ₂ 300 °C		Rh/TiO ₂ 400 °C		Rh/TiO ₂ 500 °C	
	BE (eV)	%						
Rh 3d	300.3	11.3	298.4	13.22	295.8	21.33	297.2	34.76
Rh 3d	301.9	18.21	301.05	23.76	299.1	20.32	300.7	22.18
Rh 3d	303.8	19.63	303.8	20.41	301.7	16.82	303.3	14.27
Rh 3d	305.8	24.08	305.9	21.33	304.3	28.35	305.8	13.04
Rh 3d 5/2	308.05	17.42	308.8	12.02	307.6	9.02	308.3	13.16
Rh 3d 3/2	310.7	9.36	311.7	9.26	310.5	4.16	312.3	2.54

Se observa la influencia de la temperatura de tratamiento térmico en la formación de diferentes especies de rodio. Se han reportado en la literatura especializada valores de 307.1 eV correspondientes al estado metálico del Rh, mientras que en el sistema de Rh/TiO₂ reducido se tiene un ligero incremento a 307.5 eV en el espectro Rh 3d_{5/2} como referencia para el estado metálico.⁶¹ Este incremento de energía es atribuido a la interacción entre el Rh y el TiO₂, este sistema ha sido estudiado por presentar el fenómeno de *strong metal-support interaction* (SMSI).^{62,65} Se ha observado SMSI en Rh/TiO₂ reducido en H₂ a 500 °C, con la característica de que a esta temperatura el soporte estaría cubriendo la superficie de las partículas metálicas de Rh.⁶³ Esta interacción presenta ciertas características, entre ellas, la formación de aleaciones o compuestos intermetálicos entre el metal y el soporte, el cubrimiento de los clusters del metal con óxidos provenientes de dicho soporte y la transferencia directa de carga entre ellos. En la **figura 5.2.3.4b** de HRTEM de 1% mol Rh/TiO₂ la cual fue reducida a 400 °C diera la impresión de que se estuviese presentando este fenómeno de forma parcial y los planos cristalinos del TiO₂ estuvieran cubriendo las nanopartículas de Rh; una observación similar fue efectuada por Tang et. al.,⁶⁵ en nanopartículas de Au sobre TiO₂ donde de igual forma, mediante HRTEM se observó al metal cubierto por el TiO₂.

En la **figura 5.2.5.2c** correspondiente a la reducción de Rh/TiO₂ a 400 °C se observa el valor de 307.6 eV para el pico de Rh 3d_{5/2}, lo que correspondería a la formación de las nanopartículas de Rh y el correspondiente incremento de 0.5 eV con respecto al valor de Rh no soportado (307.1 eV), lo que sería indicativo de la interacción entre el Rh y el TiO₂. En los espectros de la **figura 5.2.5.2a, 5.2.5.2b y 5.2.5.2d**, que corresponden a las muestras reducidas a 200, 300 y 500 °C, los picos de Rh 3d_{5/2} se observan en 308.05, 308.8 y 308.3 eV respectivamente, esto correspondería a estados oxidados de rodio; se han reportado valores para Rh⁺³ de la especie Rh₂O₃ a 308.3 eV.⁶⁴ Por lo tanto, al igual que con el Ti se observa una relación directa ascendente entre el estado de oxidación del rodio y su valor de energía de enlace.

La reducción de las especies de Rh sobre TiO₂ podría estarse presentando de su estado de oxidación de Rh⁺³ como Rh₂O₃ a Rh metálico. La reducción a 200 y 300 °C estaría presentándose de forma incompleta, mientras que a 400 °C se estaría obteniendo la reducción completa del rodio a su estado metálico. Esta temperatura de reducción de 400 °C es con la cual el sistema Rh/TiO₂ presenta la mayor producción de hidrógeno en la reacción fotocatalítica, lo que estaría contribuyendo a establecer que el estado metálico de las nanopartículas de Rh favorece la producción de hidrógeno.

La disminución en la producción de hidrógeno con los fotocatalizadores tratados a 500 °C puede ser atribuido a la presencia del estado oxidado del Rh y la disminución o desaparición del estado metálico, como se observa en la **figura 5.2.5.2d**. Esto puede ser provocado por el fenómeno de SMSI mencionado anteriormente, el cual

ha sido observado a esta temperatura. El cubrimiento en la superficie de las nanopartículas de Rh por especies de TiO_x podría estar limitando la reacción.

En los espectros de Rh 3d de la **figura 5.2.5.2** también se presentan picos de energías de enlace no correspondientes a los de Rh 3d_{5/2} ni Rh 3d_{3/2}, los cuales pueden ser interpretados como mediciones de electrones Auger y electrones liberados como consecuencia de la relajación de los orbitales en el proceso de fotoemisión. Se han reportado transiciones Auger para el Rh de M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5} con valores de 301.4 eV.⁶⁶ Las interpretaciones de los espectros de XPS se deben tomar con reserva y considerando posibles variaciones entre lo observado y lo reportado en la literatura, esto debido a la relación señal a ruido inherente al análisis.

5.3 Análisis de Resultados

Como resultado de la comparación de los metales utilizados en la reacción de producción de hidrógeno el rodio fue el elemento con el que se obtuvo un mejor desempeño. La comparación directa de las estructuras electrónicas de cada uno de los metales nos brinda información acerca de la razón que explicaría esto. Por un lado, la estructura electrónica del rodio es $[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$, donde se presenta el nivel 4d con vacancias, mientras que en el caso del Sn ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$) y el Au ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$) este nivel de energía se encuentra lleno, lo que estaría limitando su transferencia electrónica. En investigaciones anteriores se ha mencionado que algunos metales con orbitales d parcialmente llenos introducen niveles de energía en el band gap del semiconductor.^{53,54}

Desde el punto de vista de función trabajo de los metales, el Rh presenta un valor de 4.98 eV en su forma policristalina,⁵² también han sido reportados valores de 5.2 eV para el Rh (111) y 5.07 eV para el Rh (100),⁵⁰ mientras que el valor correspondiente para el Au es 4.9 eV⁵¹ y 4.42 eV para el Sn⁵². Se ha observado que existe una relación entre el rendimiento de producción fotocatalítica de producción de hidrógeno y el valor de función trabajo del metal utilizado; entre más alto es este valor el desempeño fotocatalítico mejora.²¹

La función trabajo para ambas fases cristalinas (111) y (100) de Rh es mayor que la del Au y también que la del Sn, mientras que el valor de función trabajo del Rh policristalino es menor que el reportado por el Au. En el análisis TEM se obtuvieron imágenes correspondientes a nanopartículas de Rh (111), presentado en la **figura 5.2.3.5b**, por lo cual, es posible inferir que las nanopartículas de Rh se encuentran expuestas preferiblemente en el plano cristalino (111), lo que explicaría su mayor desempeño fotocatalítico relacionado con el valor de su función trabajo. La razón por la cual con el Sn/TiO₂ incluso se obtuvo una menor cantidad de hidrógeno que

con el TiO_2 por si solo podría ser atribuida a la formación de centros de recombinación del par electrón-hueco adicionales.

Por otro lado, han sido reportados distintos estados de oxidación del Rh, lo que demuestra su habilidad para formar vacancias y también para oxidarse y reducirse. En el trabajo de Huang et. al. (2018),²¹ se han reportado estados de oxidación para el Rh de +3 y +4.

Las vacancias que presenta el Rh en su nivel de energía 4d y la exposición de planos cristalinos de Rh (111), son percibidas como las razones por las cuales este metal presenta un mayor rendimiento en la reacción en comparación con el Sn y el Au, utilizados en este trabajo.

Se observó que las nanopartículas metálicas de Rh depositadas sobre TiO_2 son esenciales en la reacción de producción de hidrógeno, por lo que las condiciones de síntesis y tratamiento térmico empleadas son fundamentales para asegurar la formación de éstas. A condiciones de temperatura de 400 °C se observó por medio de TPR la reducción completa de los precursores a rodio metálico; a temperaturas menores en el tratamiento térmico estaría obteniéndose una reducción incompleta. Este mismo razonamiento fue observado en el análisis de XPS, en donde se apreció un pico correspondiente al estado metálico del rodio a la temperatura de 400 °C, lo que confirma la reducción completa de las especies de Rh a esta temperatura y corrobora el hecho de que las nanopartículas metálicas de rodio favorecen la producción de hidrógeno. Por otro lado, a temperaturas mayores las nanopartículas se pueden aglomerar incrementando su tamaño. La formación de nanopartículas grandes reduce el área superficial del Rh y los sitios donde pueden ser transferidos los electrones fotogenerados.

En el análisis TEM se apreció en promedio tamaños de partícula de Rh de 1 nm lo que permitió establecer que el método de DPU resultó satisfactorio para depositar por completo los precursores y conseguir una buena dispersión del metal sobre el TiO_2 . Por medio del razonamiento de la dispersión del Rh en la superficie del semiconductor y el aumento en el área superficial que se consigue con partículas muy pequeñas, se puede proponer que los electrones fotogenerados son transferidos hacia las partículas de Rh y a los niveles energéticos que este brinda al sistema, siendo estos los sitios donde se lleva a cabo la reacción de reducción de H^+ que produce el hidrógeno.

La carga metálica de 0.3% mol de Rh depositado sobre la superficie de TiO_2 se estableció como el límite al cual la reacción se favorece; valores inferiores a 0.2 % mol de Rh llevan hacia producciones de hidrógeno menores, habiendo una menor cantidad de sitios donde puede llevarse a cabo la transferencia de electrones, mientras que con cargas metálicas mayores a 0.5 % mol es posible que la cantidad

de sitios de Rh sea mayor, aunque esto no signifique que la reacción se vea favorecida, debido a que al cubrir demasiado la superficie del semiconductor con el metal se puede interferir con la interacción que éste tiene con la luz, creando un efecto sombra y, por lo tanto, con la formación de los pares electrón-hueco. En este aspecto de poco sirve tener una gran cantidad de sitios de Rh aumentando su carga metálica, si la cantidad de electrones que se están generando en el semiconductor se ve limitada. Si bien entre 0.2 y 0.5 % mol de Rh no hay una diferencia apreciable en la producción de H₂, se eligió la carga de 0.3 % mol para evitar cargas muy bajas de metal que dificultaran la caracterización de los materiales, ya que en algunas técnicas de caracterización las cargas muy bajas de metal generan una relación señal a ruido inadecuada. Si bien en este sentido la carga más alta (0.5 % mol) hubiera sido la deseable, se evitó trabajar con ella, debido a los altos costos del Rh.

El análisis de UV-Vis DRS permitió establecer que el depósito superficial de las nanopartículas metálicas no afectó el valor del band gap del TiO₂, debido a que no se está modificando su estructura. Los valores calculados fueron de 3.10 y 3.15 eV, correspondientes a lo esperado para el TiO₂⁵⁵. Además, mediante esta técnica se observó que la absorción de los materiales sintetizados se da únicamente en el rango de la luz UV.

En el caso de los sistemas bimetálicos se esperaba un efecto sinérgico o promotor entre los metales, sin embargo, esto no fue observado. La principal razón se atribuyó a un efecto core-shell, donde la superficie de las nanopartículas de Rh es cubierta por el Au y el Sn. Lo anterior ha sido reportado para el sistema Rh-Au,⁴⁵ mientras que en el caso del bimetálico Rh-Sn no se encontró evidencia de esto. Sin embargo, es posible mencionarlo por el hecho de que el calor de sublimación del Sn es menor que el del Rh, esta relación se menciona en el trabajo de Rouco (1981),⁴³ como indicativo de que el elemento del cual su calor de sublimación es menor es el que tiende a cubrir la superficie del otro. El perfil TPR del sistema bimetálico Rh-Au/TiO₂ (**figura 5.2.4.1**) es muy similar al monometálico de Au, lo que estaría confirmando el bloqueo de las nanopartículas de Rh.

Al estar las nanopartículas de Au y Sn bloqueando la superficie del Rh, la transferencia de los electrones hacia este último se ve limitada o anulada, de modo que éstos tienen que regresar hacia los huecos de donde fueron desprendidos, favoreciendo de esta forma la recombinación de las especies portadoras de carga. De esta forma, el desempeño de los fotocatalizadores bimetálicos disminuye y, por lo tanto, la producción de hidrógeno que se obtiene con ellos.

Una de las premisas con las cuales se explica que el tratamiento térmico con atmósfera reductora presente mejores resultados en comparación con una atmósfera oxidante, es la formación de especies con diferentes estados de oxidación, inclusive en el caso de TiO₂. La reducción no se estaría dando

únicamente en lo correspondiente a los precursores metálicos para formar las nanopartículas metálicas de rodio o de los otros metales, sino que el TiO_2 también se estaría reduciendo generando vacancias de oxígeno, como se ha mencionado en el trabajo de Islas (2018),⁴⁹ lo que favorece la producción de hidrógeno. Esto se observó de manera directa en la comparación del TiO_2 tratado térmicamente en ambas atmósferas obteniendo un mayor rendimiento con el que fue tratado en H_2 (**figura 5.1.1.1**).

La transferencia electrónica se ve favorecida por la presencia de especies con diferentes estados de oxidación, lo que se presenta cuando estas son tratadas térmicamente en atmósfera reductora, el análisis TPR del sistema Rh/TiO_2 representa esta reducción (**figura 5.2.4.1**) correspondiente a las especies con diferente estado de oxidación que se presentan durante el tratamiento térmico. También se observa la interacción entre el Au y el Rh al desplazar el pico de reducción que se presenta para ambos elementos de forma monometálica hacia una temperatura menor.

CONCLUSIONES

Se observó que el método de DPU es satisfactorio para depositar los metales sobre la superficie del TiO_2 y conseguir una buena dispersión. La evaluación fotocatalítica de los sistemas monometálicos de Rh, Au y Sn sobre TiO_2 comparados en condiciones de síntesis similares dio como resultado una mayor producción de hidrógeno en presencia de Rh.

El fotocatalizador de Rh/ TiO_2 con una carga metálica de 0.3% mol tratado térmicamente a 400 °C en atmósfera de H_2 fue el que registró la mayor producción de hidrógeno, siendo ésta de 1993 micromoles después de 6 horas. A 400 °C el Rh se encuentra totalmente reducido. El ajuste de la carga metálica de rodio permitió evitar su acumulación en la superficie del TiO_2 , de modo que su interacción con la luz no se viera interferida por el exceso de metal. Las partículas de Rh sintetizadas (1 nm en promedio), expusieron principalmente el plano cristalino (111) sobre la superficie del TiO_2 . Este plano presenta un valor de función trabajo de 5.2 eV, el cual es mayor que los correspondientes al Au, Sn, Rh (100) y rodio policristalino. La función trabajo del metal es una medida de la capacidad que éste tiene para retener los electrones fotogenerados que le ha transferido el semiconductor, lo que inhibiría la recombinación del par electrón-hueco. Se encontró una relación directa entre este valor y el desempeño fotocatalítico de los metales utilizados; entre mayor fue la función trabajo del metal mayor fue la producción de hidrógeno observada.

Se cree que la producción de hidrógeno se realiza en la superficie de las nanopartículas metálicas de Rh, siendo allí donde se localizan los electrones fotogenerados. Se mostró que el estado metálico del rodio es el que más favorece la reacción. La función del TiO_2 es suministrar los electrones al Rh y la función del Rh es almacenarlos para reducir la especie H^+ en H_2 . La estructura electrónica del Rh ($[\text{Kr}] 4d^8 5s^1$) con su nivel d parcialmente lleno favorece la inclusión de estos electrones y su aprovechamiento en la reacción fotocatalítica.

En los sistemas bimetálicos Rh-Au/ TiO_2 y Rh-Sn/ TiO_2 se propuso que las partículas de Au y Sn se acumulan en la superficie del Rh, limitando su participación en la reacción, por lo cual no se observó un efecto promotor al incluir estos elementos en los materiales de rodio.

Los valores de banda prohibida calculados para todos los materiales fotocatalíticos fueron de 3.10 y 3.15 eV, correspondiente a las fases anatasa y rutilo del TiO_2 . Por lo que el depósito superficial de nanopartículas metálicas no afecta la estructura del semiconductor ni su band gap. El rango de absorción de todos los materiales fue en el de la luz UV.

REFERENCIAS

1. Zanella, Delannoy y Louis, (2005). Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea, *App. Cat., A: General* 291, 62-72.
2. Atkins, P., (2006). *Química Física*, 8ª ed., Oxford University Press, USA, pag. 57.
3. Lee, W., (2019). Hydrogen, *Encyclopaedia Britannica, Inc.*, URL: <https://www.britannica.com/science/hydrogen>.
4. Dawood, Anda y Shafiullah, (2020). Hydrogen production for energy: An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 3847-3869.
5. Heat Values of various fuels, (2018), World Nuclear Association. URL: <https://world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>.
6. J. Plotnikov, (1910). *Textbook of Photochemistry*, Verlag von Wilhelm Knapp, Berlín, p. 72.
7. M. Landau, (1913). Le phénomène de la photocatalyse, *Compt. Rend.* 156, 1894-1896.
8. Steven, L., (2013). *New and Future Developments in Catalysis. Solar Photocatalysis*, The University of Connecticut, Elsevier, pag. 2.
9. König, Burkhard, (2013). *Chemical Photocatalysis*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG. Berlin/Boston, pag. 216.
10. Mapatac, L., (2016). *Principles of Photochemistry*, 1st ed., Delve Publishing.
11. Fujishima, A., Honda, K., (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238, pag 37-38.
12. Steven, L., (2013). *New and Future Developments in Catalysis. Solar Photocatalysis*, The University of Connecticut, Elsevier, pag. 4.
13. Xiao, et. al., (2020). The role and mechanism of cocatalysts in photocatalytic water splitting to produce hydrogen, *Chinese Journal of Catalysis* 41, 642-671.
14. Khan, et., al., (2014). Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanism to enhance photocatalytic activity, *Catal. Sci. Technol.*
15. Sadanandam G., et. al., (2013). Cobalt doped TiO₂: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 9655-9664.

16. Ibrahim, Umar. (2014). Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, págs. 8-10.
17. Hernández, Medina, I., (2015). Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, págs. 1-2.
18. Oros, S., Zanella, R., López, R., et. al., (2013). Photocatalytic hydrogen production by water/methanol decomposition using Au/TiO₂ prepared by deposition-precipitation with urea, Journal of Hazardous Materials 263P, págs. 5, 7.
19. Siva, N., et. al., (2020). Synthesis, structural, optical and photocatalytic behavior of Sn doped ZnO nanoparticles, Materials Science & Engineering B 253, 114497, 1-9.
20. Rani, B., et. al., (2019). Sn doped α -Fe₂O₃ (Sn=0,10,20,30 wt%) photoanodes for photoelectrochemical water splitting applications, Renewable energy 133, 566-574.
21. Huang, J., et. al., (2018). Efficient photocatalytic hydrogen production over Rh and Nb codoped TiO₂ nanorods, Chemical Engineering Journal 337, pág. 283.
22. Xie, Lü, Liu, Shu, H., (2009). Brookite titania photocatalytic nanomaterials: Synthesis, properties, and applications, Pure Appl. Chem., 81, pág. 2407.
23. Kho, et. al., (2010). Photocatalytic H₂ Evolution over TiO₂ Nanoparticles. The Synergistic Effect of Anatase and Rutile, J. Phys. Chem. C, 114, 2821-2829.
24. Zanella R., Giorgio S., Henry R., Louis C., (2002). Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂, J. Phys. Chem. B 106, pág. 7634.
25. Wang Y., et. al., (1999). Characterization of Rh-based catalysts with EPR, TPR, IR and XPS, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 149, pág. 56.
26. Hernández, Medina, I., (2015). Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, pág. 120.
27. Min J., Spence J., (2017). Advanced Transmission Electron Microscopy Imaging and Diffraction in Nanoscience, Springer Science + Business Media New York, pág. 7.
28. Hernández, Medina I., (2015). Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, pág. 113.
29. Vázquez V., (2015). Propiedades estructurales y electrónicas de MgB₂, ZrB₂ y ZrB₁₂ por difracción de rayos X y espectroscopias de electrones (XPS y UPS), Tesis para obtener el título de Físico, UNAM, pág. 17.

30. Barrio, C.E., et. al., (2016). Photocatalytic hydrogen production over titania modified by Gold-Metal (palladium, nickel and cobalt) catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy* 41, 23287-23300.
31. Zanella, R., Louis, C., (2005). Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO₂ samples, *Catalysis Today* 107-108, 768-777.
32. Wang, Q., et. al., (2014). CuS, NiS as co-catalyst for enhanced photocatalytic hydrogen evolution over TiO₂, *International Journal of Hydrogen energy* 39, 13421-13428.
33. Miyoshi, A., Nishioka, S., Maeda, K., (2018). Water Splitting on Rutile TiO₂-Based Photocatalysts, *Chem. Eur. J.* 24, 1-17.
34. Maturano, V., (2016). Síntesis y caracterización del sistema Au-Sn aplicado en la reacción de oxidación de CO, Tesis para optar por el grado de Maestro en Ciencias, CCADET, UNAM.
35. Wold, A., (1993). Photocatalytic Properties of TiO₂, *Chemistry of Materials* 5, 280-283.
36. Hinojosa, M., Hernández, A., Zanella, R., Rodríguez, V., (2016). Renewable hydrogen harvest process by hydrazine as scavenging electron donor using gold TiO₂ photocatalysts, *Catalysis Today* 266, 2-8.
37. Wang, G., et. al., (2012). Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ (P25) via Calcination Treatment, *International Journal of Photoenergy*, Volume 2012, 9 pages.
38. Zhang, H., et. al., (2016). Preparation and catalytic activities for H₂O₂ decomposition of Rh/Au bimetallic nanoparticles, *Materials Research Bulletin* 79, 29-35.
39. Gómez-Cortés, A., Díaz, G., Zanella, R., Ramírez, H., Santiago, P., & Saniger, J. M. (2009). Au-Ir/TiO₂ Prepared by Deposition Precipitation with Urea: Improved Activity and Stability in CO Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(22), 9710–9720.
40. Wang, Y., et. al., (1999). Characterization of Rh-based catalysts with EPR, TPR, IR and XPS, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 149, 51-61.
41. Pawar M., Topcu, S., Gouma, P., (2018). A Brief Overview of TiO₂ Photocatalyst for Organic Dye Remediation: Case Study of Reaction Mechanisms Involved in Ce-TiO₂ Photocatalysts System, *Hindawi, Journal of Nanomaterials*, Volume 2018, pág 1.
42. Nuñez, M., Rouco, J., (1987). Support Effects on Metal-Metal Interaction in Rh-Au Bimetallic Catalysts, *Journal of Catalysis* 111, 41-49.
43. Rouco, J., Haller, L., (1981). Ethane Hydrogenolysis on Silica-Supported Rh-Ag Catalysts, *Journal of Catalysis* 72, 246-254.
44. Skriver, H., Rosengaard, N., (1992). Surface energy and work function of elemental metals, *Physical Review B*, 46(11), 7157-7168.

45. Kukovecz, Á., et. al., (2011). Probing the interaction of Au, Rh and bimetallic Au-Rh clusters with the TiO₂ nanowire and nanotube support, *Surface Science* 605, 1048-1055.
46. Jones, H., (1971). *The Surface Energy of Solids Metals*, The Metals and Metallurgy Trust., 15-18.
47. Aqra, F., Ayyad, A., (2011). Surface energies of metals in both liquid and solid states, *Applied Surface Science* 257, 6372-6379.
48. Shimizu, K., et. al., (2012). Quantitative determination of average rhodium oxidation state by a simple XANES analysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112, 509-514.
49. Islas, S., (2018). Respuesta plasmónica de nanoestructuras de Au/TiO₂: influencia del ambiente químico, Tesis para optar por el grado de Doctor en Ciencias, CCADET, UNAM, pág. 86.
50. Petrii, O., Safonova, T., (2013). Zero charge potentials and work function of rhodium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 688, 336-348.
51. Eastman, D., (1970). Photoelectric Work Functions of Transition, Rare-Earth, and Noble Metals, *Physical Review B Solid State, Third Series*, Vol. 2, No. 1, 1-2.
52. "Electron Work Function of the Elements", in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th Edition (Internet Version 2009), David R. Lide, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
53. Kudo, A., Miseki, Y., (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38, 253-278.
54. Gao, L., et. al., (2017). Passivation of defect states in anatase TiO₂ hollow spheres with Mg doping: Realizing efficient photocatalytic overall water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental* 202, 127-133.
55. Galinska, A., Walendziewski, J., (2005). Photocatalytic Water Splitting over Pt-TiO₂ in the Presence of sacrificial Reagents, *Energy & Fuels* 19, 1143-1147.
56. Koten, M., Mukherjee, P., Shield. J., (2015). Core-Shell Nanoparticles Driven by Surface Energy Differences in the Co-Ag, W-Fe, and Mo-Co Systems, *Part. Part. Syst. Charact.* 32, 848-853.
57. Vitos, L., Ruban, V., Skriver, H., Kollár, J., (1998). The surface energy of metals, *Surface Science* 411, 186-202.
58. Baranova, E., Fóti, G., Comninellis, C., (2003). Promotion of Rh catalyst interfaced with TiO₂, *Electrochemistry Communications* 6, 170-175.
59. Óvári, L., Kiss, J., (2006). Growth of Rh nanoclusters on TiO₂(110): XPS and LEIS studies, *Applied Surface Science* 252, 8624-8629.
60. NIST XPS Database (2020). Url: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
61. Simagina, V., et. al., (2008). Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds, *Catalysis Today* 138, 253-259.
62. Andêra, V., (1991). Investigation of the Rh/TiO₂ system by XPS and XAES, *Applied Surface Science* 51, 1-8.

63. Tauster, S., Fung, S., Garten, R., (1978). Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂, *Journal of the American Chemical Society* 100:1, 170-175.
64. Blomberg, S., et. al., (2012). Structure of the Rh₂O₃ (0001) surface, *Surface Science* 606, 1416-1421.
65. Tang, H., et. al., (2017). Classical strong metal-support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide, *Science Advances* 3(10), 1-8.
66. Powell, C., (2012). Recommended Auger parameters for 42 elemental solids, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 185, 1-3.
67. Yamaguti, K. & Sato, S., (1985). Photolysis of Water over Metallized Powdered Titanium Dioxide, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 81, 1237-1246.
68. Boccuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., (2000). FTIR study of the electronic effects of CO adsorbed on gold nanoparticles supported on titania, *Surface Science* 454-456, 942-946.