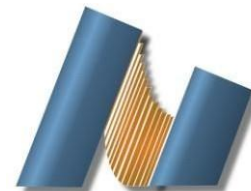




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA



LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA

Eje de Nanocatálisis Ambiental

**Obtención de materiales nanocompositos de Pd/xCeO₂-TiO₂ (x=cubos,
varillas o poliedros) para la producción de H₂ por fotocátalisis**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

PRESENTA:

Ciceli Escobar López

DIRECTOR DE TESIS:

DR. URIEL CAUDILLO FLORES

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA

FEBRERO DE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ciceli Escobar López". The signature is stylized and written in a cursive-like font.

Ciceli Escobar López

Dedicatorias

Este trabajo fue fruto del esfuerzo de muchas personas que al final se condensa en las siguientes páginas, por esto lo quiero dedicar a (*inserte biblia*):

Mi persona favorita, mi hermanita Melissa (“la Vieja Loca”) Valentina Mendoza López, quien hizo un gran y valiente esfuerzo aguantando cuatro largos años lejos de su hermana y a quien espero inspirar para que siempre piense en maneras de mejorar el mundo, no con un granito, sino con un puño de arena.

Mi mami, Celina López Farias, quien ha sido mi compañera de vida y travesías por un buen tiempo y me ha dado todo lo que tenía a su alcance para permitirme crecer como una persona independiente (ya casi). Además de que es una de mis más grandes inspiraciones por su arduo esfuerzo para sacarnos adelante, desde mis primeros días a la fecha. Te amo.

Mi papi, David Alfonso Mendoza Santillán, quien me ha apoyado más allá de lo que le correspondía en un inicio y me ha enseñado desde poner un plafón y un zapatero chueco hasta pensar por mí misma con criterio. A él le debo plantarme la idea de dirigirme al área de la nanotecnología y de las energías renovables.

Al Sr. José Luis Felipe López Aparicio y la Sra. Teresa Farias Álvarez, mis segundos padres que siempre me han apoyado de formas inimaginables; por aconsejarme, sostenerme y estar presentes en cada paso importante de mi vida. Siempre están en mi corazón y valoro cada palabra y acción que hacen por nuestra familia.

Al resto de la familia López Farias, a mi tía Ruth y mi abuelita Guille por siempre estar al pendiente de mí y darme ánimos para cumplir las metas que me propongo.

A las compañeras de laboratorio Ale y Rosa por enseñarme, por ayudarme a aprender y por pasar muchas tardes conmigo tomando muestras del reactor, lavando y moliendo materiales, entre otras cosas.

A los amigos que hice en este ranchito que perduraron a pesar de los problemas, con los que disfrutamos muchos atardeceres (y amaneceres) en la playa, jugamos varios partidos, tomamos... muchas decisiones, descubrimos sabores y vistas, vimos películas, bailamos, cocinamos,

estudiamos, en fin, vivimos la vida foránea universitaria y la sobrevivimos: Abril, Román, Alex, Alvizo, Bolio, Abdiel.

A las que conocí hace tiempo y la distancia no rompió la amistad (siempre las recuerdo con cariño): Hadita, Male, Isa, *Ángeles*.

A ABIH por darme de comer y llevarme al CNYN. También por llegar a mi vida y darme muchos momentos de felicidad y aprendizaje, por apoyarme en los momentos oscuros y por luchar conmigo por más momentos de luz.

Agradecimientos

Agradezco infinitamente a las personas a quienes dedico esta tesis, porque sin ustedes mi vida no sería lo que es ahora y no estaría donde estoy. También agradezco:

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser parte de mi formación desde la preparatoria y ofrecerme varias oportunidades que me permitieron desarrollar mi gusto por la ciencia.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología y sus profesores por contribuir al desarrollo de conocimiento y habilidades *interdisciplinarias*.

Al Dr. Uriel Caudillo Flores por aceptarme en su grupo y adentrarme al mundo de la fotocatalisis. También por corregirme pacientemente.

Al departamento de Nanocatálisis Ambiental por darme acceso a equipos e instalaciones para poder desarrollar este proyecto.

A los desarrolladores de Mendeley y Scopus por crear estas maravillosas herramientas que me facilitaron mucho el proceso de investigación.

Al trinomio al cuadrado perfecto, porque sí se puede aplicar en la vida y sin él no estaría aquí.

A quien esté leyendo esta tesis porque le interesó el tema.

Y finalmente a mí, porque llegar a completar esta tesis implicó muchas desveladas, crisis, aprendizajes y obstáculos que me tocó afrontar por mi cuenta (y muchos otros más que enfrenté con ayuda).

“Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM <<CV100121 150822>>. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida”.

Resumen

El hidrógeno ha sido uno de los materiales más destacados como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles debido a que su uso no genera emisiones que afectan la salud y al medio ambiente, y tiene una mayor densidad energética por unidad de masa. Sin embargo, la mayoría de las formas actuales de obtener H_2 no son sostenibles ya que utilizan combustibles fósiles como materia prima. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea puede jugar un papel importante en la generación de combustibles.

La titania (TiO_2) es el material fotocatalítico por excelencia debido a su bajo costo, baja toxicidad, alta disponibilidad y versatilidad en todos los procesos de reacción de oxidación y reducción, particularmente en la producción de hidrógeno; sin embargo, este es uno de los materiales que, por sí mismo, es susceptible al fenómeno de recombinación de pares electrón-hueco (e^-h^+), proceso que suele competir con la transferencia de carga de las especies adsorbidas. La introducción de materiales como la ceria (CeO_2) pueden reducir el efecto de recombinación de pares e^-h^+ al combinar sus propiedades con la titania.

Además, se han observado diferentes eficiencias catalíticas de la ceria en función de su morfología. Por ello, este trabajo se centrará en proponer el método de síntesis de un nanomaterial compuesto a base de titania y ceria con diferentes morfologías, que permita la producción de H_2 por fotocatalisis. Los resultados de la caracterización indican la síntesis de diferentes morfologías de ceria (cubos, varillas y poliedros) sobre nanopartículas de titania. Los resultados de la producción de hidrógeno indican que la morfología de la ceria influye de manera positiva con tendencia de mejora, respecto al material de referencia, de la siguiente manera:

Varillas > poliedros > cubos.

Palabras clave: Producción de hidrógeno, fotocatalisis heterogénea, óxido de titanio, óxido de cerio, decorado con Pd.

Tabla de contenido

DEDICATORIAS.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	III
RESUMEN.....	I
TABLA DE CONTENIDO	II
LISTA DE FIGURAS	V
LISTAS DE TABLAS	VII
SIGLAS Y ABREVIATURAS.....	VIII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
Planteamiento del problema.....	1
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO.....	4
Obtención del H ₂	4
Fotocatálisis Heterogénea.....	7
Producción de H ₂ a partir de H ₂ O.....	9
H ₂ por fotorreformado de alcoholes.....	11
Dióxido de titanio o titania	13
Materiales cocatalizadores	14

Materiales nanocompositos CeO ₂ -TiO ₂	15
Métodos de síntesis	17
Nanocompositos	17
Cocatalizadores.....	18
Justificación.....	20
Hipótesis.....	21
Objetivos	21
CAPÍTULO III. DISEÑO DE INVESTIGACIÓN	22
Síntesis hidrotermal de nanocristales de CeO ₂	22
a) Nanocubos de CeO ₂ :.....	23
b) Nanovarillas de CeO ₂ :	23
(c) Nanopoliedros de CeO ₂ :.....	24
Síntesis del nanocomposito de CeO ₂ -TiO ₂ por microemulsión inversa	24
Decorado con Pd	26
Caracterización.....	27
Difracción de Rayos X.....	27
Espectroscopía de UV-Vis.....	28
Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	29
Determinación de la textura por fisorción de N ₂ (BET)	29
Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL)	29

Actividad fotocatalítica para la producción de H ₂	30
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	32
Difracción de Rayos X.....	32
Área superficial específica BET	35
Espectroscopía UV-Vis	36
HR-TEM	40
Actividad fotocatalítica en la producción de H ₂	45
Fotoluminiscencia (PL)	46
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	49
CAPÍTULO VI. ALCANCES Y TRABAJO A FUTURO	50
REFERENCIAS.....	51

Lista de figuras

Figura 1. Mecanismo general de acción de la FH. ³⁸	8
Figura 2. Mecanismo de la ruptura fotocatalítica del agua para la producción de H ₂ . ^{34,41}	10
Figura 3. Esquema de la reacción de la oxidación fotocatalítica de metanol en la superficie de un fotocatalizador.	12
Figura 4. Redes de Bravais del A) rutilo (tetragonal simple), B) anatasa (tetragonal centrada en el cuerpo) y C) brookita (ortorrómbico).....	13
Figura 5. Estructura cristalina cúbica centrada en las caras.	16
Figura 6. Síntesis hidrotérmica de los nanocristales de CeO ₂ : 1) preparación de la solución de Ce·(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O, 2), adición de NaOH (6M), 3) colocación del autoclave en el horno durante 25 horas, 4)lavado, secado y molido del material y 5) obtención de los materiales de ceria.	23
Figura 7. Síntesis del nanocomposito de CeO ₂ -TiO ₂ por microemulsión inversa.	26
Figura 8. Decorado con Pd.	27
Figura 9. Fotorreactor para la producción de H ₂ . a) Lámpara de Hg, b) filtros de agua, c) filtros dicróicos (280-400 nm), d) Suspensión del catalizador en CH ₃ OH-H ₂ O, e) flujo de Ar, f) salida de gases y g) espectrómetro de masas.....	30
Figura 10. Nanocompositos obtenidos.	32
Figura 11. Difractogramas de rayos X de los nanocristales de CeO ₂ con diferentes morfologías: Nanocubos, nanovarillas y nanopoliedros.....	33
Figura 12. Difractogramas de rayos X del Pd/TiO ₂ y de los nanocompositos de Pd/CeO ₂ -TiO ₂ con diferentes morfologías: Nanocubos, nanovarillas y nanopoliedros.	34
Figura 13. Espectros de absorbancia de los cristales de CeO ₂ con diferentes morfologías: Nanocubos, nanovarillas y nanopoliedros.....	37
Figura 14. Gráfico de Tauc hecho a partir de la corrección de Kubelka-Munk del para determinar la banda prohibida de los cristales de CeO ₂	38
Figura 15. Espectros de UV-Vis de los nanocompositos de Pd/CeO ₂ -TiO ₂ con diferentes morfologías de CeO ₂ : Nanocubos, nanovarillas y nanopoliedros.....	39
Figura 16. Gráfico de Tauc hecho a partir de la corrección de Kubelka-Munk del para determinar la banda prohibida de los nanocompositos sintetizados.....	40

Figura 17. Imágenes obtenidas de los diferentes materiales de CeO ₂ a bajas y altas magnificaciones: Nanocubos con A) y B), nanovarillas C) y D) y nanopoliedros E) y F).	41
Figura 18. Histograma de la distribución de tamaños de los cristales de xCeO ₂ : A) Aristas de cCeO ₂ , B) diámetro de pCeO ₂ , C) largo de vCeO ₂ y D) diámetro de vCeO ₂	42
Figura 19. Distancias interplanares obtenidas a partir del análisis de imágenes de HR-TEM de los cristales de xCeO ₂ : A) x=cubos, B) x=varillas, C) x=poliedros.	43
<i>Figura 20. Nanocompositos de Pd/xCeO₂-TiO₂: A) x=cubos, B) x=varillas y C) x=poliedros. ...</i>	44
Figura 21. Cantidad de H ₂ producido bajo radiación UV y visible durante la evaluación fotocatalítica de los nanocompositos.....	45
Figura 22. Espectros de fotoluminiscencia en el rango A) UV y B) visible de los nanocompositos (Pd/xCeO ₂ -TiO ₂) y el material de referencia.	47

Listas de tablas

Tabla 1. Panorama general de los métodos de producción de H ₂ de acuerdo con el tipo de fuente primaria y materia prima utilizada. Adaptado de Bautista J. A. (2018). ^{29,31-33}	4
Tabla 2. Porcentaje en peso y relaciones de los reactivos para preparar 1g de CeO ₂ -TiO ₂	25
Tabla 3. Resultados obtenidos del análisis de Fisorción de N ₂	36

Siglas y abreviaturas

ER: Energía renovable

UV: Espectro UV

NH₃: Amoniac

SCR: Reducción catalítica selectiva

CO₂: Dióxido de carbono

O₂: Oxígeno (molecular)

POAs: Procesos de Oxidación Avanzada

e⁻-h⁺: Par electrón-hueco (radicales libres)

BV: Banda de valencia

VC: Banda de conducción

H₂: Hidrógeno (molecular)

CH₃OH: Metanol

H₂O: Agua

OH⁻: Ion hidróxido

•OH: Radical hidroxilo

TiO₂: Dióxido de titanio (titania)

CeO₂: Dióxido de cerio (ceria)

Pd: Paladio

Pt: Platino

cCeO₂: Nanocubos de ceria

vCeO₂: Nanovarillas de ceria

pCeO₂: Nanopoliedros de ceria

Pd/cCeO₂-TiO₂: Nanocomposito de nanocubos de ceria sobre titania con decorado de paladio

Pd/vCeO₂-TiO₂: Nanocomposito de nanovarillas de ceria sobre titania con decorado de paladio

Pd/pCeO₂-TiO₂: Nanocomposito de nanopoliedros de ceria sobre titania con decorado de paladio

XRD: Difracción de rayos X

HR-TEM: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

UV-Vis: Espectrometría de luz ultravioleta a visible

BET: Método de Brauner-Emmet-Teller

PL: Fotoluminiscencia

FH: Fotocatálisis heterogénea

EA: Especies aceptoras de electrones

ED: Especies donantes de electrones

Capítulo I. Introducción

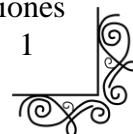
“Los científicos pueden plantear los problemas que afectarán al medio ambiente con base en la evidencia disponible. Pero su solución no es responsabilidad de los científicos, es de toda la sociedad”. -Mario Molina

Planteamiento del problema

Desde mediados del siglo XIX, el sistema energético está basado en el consumo de combustibles fósiles; sin embargo, esta fuente de energía es finita y genera emisiones de gases tales como dióxido de carbono, monóxido de carbono y otros que han contribuido, desde entonces, a potenciar el efecto invernadero y sus consecuencias (la lluvia ácida, la contaminación del aire, del suelo y del agua). Lo anterior ha generado un problema considerable, por lo cual es importante investigar nuevas fuentes energéticas que sean abundantes, renovables y limpias.¹⁻⁵

El uso de energías renovables (ER) en países en vías de desarrollo como México puede significar diversas ventajas como la independencia energética, el aprovechamiento de recursos nacionales, la reglamentación y el establecimiento de compromisos ambientales, entre otros. En consecuencia, es necesario replantear la dependencia del consumo de combustibles fósiles como el petróleo y el gas natural en su transición energética.⁶

Las energías limpias son fuentes de energía y procesos de generación de electricidad con emisiones que se limitan a los umbrales establecidos en las disposiciones legales (con una tasa de emisiones no mayor a 100 kg/MWh).⁷ Por otro lado, las energías renovables son aquellas cuya fuente reside en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles a ser transformados en energía que se regenera naturalmente; por ello, se encuentran disponibles de forma continua y su uso no libera emisiones contaminantes.⁸ Aunado a lo anterior, es importante contemplar que la situación geográfica de México está favorecida a nivel mundial en recursos solares; sin embargo, se desaprovecha su potencial de energía solar. Lo anterior puede deberse a las condiciones



regulatorias vigentes y a una consecuente falta de inversión en infraestructura para utilizar dicha fuente renovable.^{9,10}

Un claro ejemplo de una fuente de energía limpia es el hidrógeno (H_2), ya que este presenta una combustión limpia y puede funcionar para almacenar energía. Del mismo modo, posee una mayor densidad energética por unidad de masa (120 MJ/kg) comparado con los combustibles fósiles convencionales (55.5 MJ/kg del metano y 46 MJ/kg de la gasolina). No obstante, este combustible debe ser producido por medio de diferentes vías debido a que se encuentra combinado con otros elementos y es necesario separarlo para su uso como fuente de energía. Asimismo, la mayoría de las vías actuales de obtención de H_2 son insostenibles, ya que utilizan como materia prima combustibles fósiles.¹¹ Por ejemplo, una de las vías más utilizada para producir H_2 a nivel industrial es la electrolítica, sin embargo, requiere de una gran cantidad de energía eléctrica que proviene, generalmente, de la quema de combustibles fósiles.¹²

Por otra parte, la fotocatalisis heterogénea (FH) se presenta como una alternativa viable y sostenible para la producción de H_2 , ya que permite generar este vector energético a partir del uso de luz solar, biomoléculas y un material semiconductor que actúa como fotocatalizador. Actualmente, dentro de las principales limitantes de la fotocatalisis para la producción de H_2 están: la baja actividad de los semiconductores con luz visible y la rápida recombinación de los pares electrón-hueco (e^-h^+), lo cual disminuye la velocidad de reacción (que está asociada directamente con el fotocatalizador). Debido a esto, sigue siendo un reto escalar esta tecnología a nivel industrial.¹³

Dentro de los distintos fotocatalizadores que pueden ser utilizados en este proceso ($g-C_3N_4$, perovskitas, ZnO , Bi_2O_3 , TiO_2 y CeO_2)^{11,13-16}, la titania (TiO_2) ha sido de los más estudiados debido al buen desempeño que ha mostrado en las distintas reacciones fotocatalíticas donde ha sido utilizado, entre ellas la evolución fotocatalítica de H_2 . Sin embargo, la titania es susceptible a sufrir el fenómeno de la recombinación de los pares e^-h^+ . Este es uno de los factores determinantes en la actividad fotocatalítica y cualquier elemento que dificulte esta recombinación mejorará su actividad. Se ha demostrado que la adición de metales, no metales o combinaciones con otros

óxidos metálicos en la superficie de la titania permite disminuir la recombinación de pares e^-h^+ , puesto que estas impurezas superficiales actúan como trampa de electrones, incluso posibilitan la absorción de fotones de menores energías.¹⁷⁻²³ En este sentido, diferentes estudios demuestran que la ceria (CeO_2) puede reducir considerablemente el efecto de la recombinación de los pares e^-h^+ al conjuntar sus propiedades con la titania, incrementando la respuesta fotocatalítica respecto a los óxidos puros.^{13,24} Aunado a lo anterior, estudios recientes demuestran la dependencia de la morfología de la ceria con su eficiencia catalítica.^{13,25-27} Considerando lo anterior, este trabajo se enfocará en proponer un método de síntesis de un nanomaterial compuesto (nanocomposito) a base de titania y ceria con diferentes morfologías, el cual permita la producción de H_2 por fotocátalisis. De esta forma, se podrá considerar como una alternativa viable para la obtención sostenible de H_2 .

Capítulo II. Antecedentes y Marco teórico

Obtención del H₂

La importancia del desarrollo de nuevas técnicas de obtención de H₂ radica en su alta eficiencia energética (debido a la facilidad de convertirlo directamente en electricidad), su menor dependencia de electricidad comparado con otros combustibles (es posible obtenerlo mediante fuentes de energía primaria y renovables) y la ausencia de emisiones de CO₂ y otros gases de efecto invernadero.^{28,29} Actualmente, existen distintos procesos para producir H₂; sin embargo, los métodos que se utilizan principalmente en la industria (reformado y gasificación) son responsables de la emisión anual de 830 Mt de CO₂, el cual es uno de los principales agentes del efecto invernadero. Aunado a lo anterior, se espera que para 2040 exista un aumento de la demanda energética global de entre un 25% y un 30%.³⁰

Tabla 1. Panorama general de los métodos de producción de H₂ de acuerdo con el tipo de fuente primaria y materia prima utilizada. Adaptado de Bautista J. A. (2018).^{29,31-33}

Método	Fuente de energía	Materia prima	En qué consiste
Electrólisis	Eléctrica	Agua	Ocurre a partir de una corriente eléctrica que induce reacciones de óxido-reducción (redox): Los cationes en el cátodo capturan los e ⁻ (reducción) y se liberan por los aniones en el ánodo (oxidación).
Descomposición por arco de plasma		Combustible fósil	El gas natural fluye a través de un arco de plasma ionizado y se disocia en H ₂ y negro de carbono por la excitación de e ⁻ .
Termólisis	Térmica	Agua	Se lleva a cabo a 2500 K donde la reacción es reversible por lo que se somete a un enfriamiento rápido para obtener el H ₂ .
Procesos termoquímicos			Se lleva a cabo a temperaturas superiores a 2500 °C donde ocurre la disociación de la molécula de H ₂ O con energía solar en un solo paso. Sin embargo, puede presentarse la recombinación del H ₂ y O ₂ .

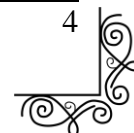


Tabla 1. Panorama general de los métodos de producción de H₂ de acuerdo con el tipo de fuente primaria y materia prima utilizada. Adaptado de Bautista J. A. (2018).^{29,31-33}

Conversión de biomasa			Conversión termoquímica de la materia orgánica entre 350-650 °C y en ausencia de oxígeno. Produce gases, hidrocarburos condensables y un residuo carbonoso denominado char.
Gasificación		Biomasa	Oxidación parcial donde la biomasa se calienta a temperaturas por encima de 750° C con vapor de H ₂ O. Esto genera un gas constituido por H ₂ , CO y CH ₄ . El CH ₄ se transforma en H ₂ y CO ₂ a partir del reformado por vapor.
Reformado			La biomasa se procesa para hacer combustibles líquidos renovables, como bioetanol o bioaceite que pueden reaccionar a altas temperaturas con vapor de H ₂ O para producir H ₂ cerca de su punto de uso.
Fermentación oscura	Bioquímico	Biomasa	Obtención de H ₂ a partir de compuestos orgánicos en ausencia de luz, mediante la acción de un consorcio de bacterias, en condiciones anóxicas.
Electrólisis de alta temperatura		Agua	Electrólisis donde el vapor se disocia en H ₂ y O ₂ a temperaturas entre 700 y 1000° C. Se considera más eficiente que el convencional a temperatura ambiente, ya que la eficiencia incrementa con el aumento de temperatura.
Ciclos termoquímicos	Eléctrico/Térmico		En un reactor de Generación IV, que trabaja a temperaturas superiores a 800 °C es posible obtener H ₂ y O ₂ mediante una serie de reacciones endotérmicas y exotérmicas, que producen la descomposición del H ₂ O.
Gasificación de carbón		Carbón	Proceso que transforma el carbón desde su estado sólido, en un combustible gaseoso conocido como gas de síntesis.
Reformado de combustibles fósiles		Hidrocarburos, CH ₄ y H ₂ O	Reacción entre un hidrocarburo, generalmente CH ₄ , y vapor de H ₂ O que a partir de una serie de reacciones químicas dan como resultado H ₂ y CO ₂ . Requiere gran cantidad de energía, por lo que es empleado para la producción a gran escala.

Tabla 1. Panorama general de los métodos de producción de H₂ de acuerdo con el tipo de fuente primaria y materia prima utilizada. Adaptado de Bautista J. A. (2018).^{29,31-33}

Biofotólisis		Biomasa + Agua	Consiste en la exposición de microalgas o cianobacterias a la luz del sol para transformar el H ₂ O en H ₂ y O ₂ . Tiene bajo ritmo de producción.
Fotofermentación	Fotónico/Bioquímico	Ácidos orgánicos	Se basa en la capacidad de bacterias fotoheterotróficas para convertir los ácidos orgánicos (acético, láctico y butírico) a H ₂ y CO ₂ , bajo condiciones anaerobias y luz.
Fotosíntesis artificial			Tecnología que busca imitar la fotosíntesis natural de las plantas con el fin de producir H ₂ , utilizando la luz del sol.
Fotoelectrólisis	Eléctrica/Fotónica	Agua	El sistema fotovoltaico se combina con un catalizador, que actúa como electrolizador y descompone el H ₂ O en H ₂ y O ₂ directamente desde la superficie de la célula. Este método permite eliminar el costo del electrolizador e incrementar la eficiencia del sistema.
Electrólisis fotovoltaica		Agua	Generación directa de energía eléctrica a partir de la radiación solar. La energía de los fotones se cede a la superficie de un material semiconductor. La cantidad de energía eléctrica que genera un módulo de celdas fotovoltaicas depende del área expuesta a los rayos solares y la correcta orientación de los módulos.
Fotocatálisis (heterogénea)	Fotónico		Mediante una reacción fotoquímica se convierte la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador o sustrato de un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción. Durante el proceso tienen lugar reacciones tanto de oxidación como de reducción.
Método fotoelectroquímico			Consiste en emplear la energía eléctrica proveniente de un módulo fotovoltaico, para alimentar un electrolizador, con el objetivo de fomentar una reacción no espontánea y de esta forma obtener hidrógeno por electrólisis del H ₂ O.

Considerando que la obtención de H₂ debe producir el menor impacto ambiental, este debe generarse utilizando fuentes de energía y materiales que sean sostenibles y con un impacto en el

medio ambiente y en la salud mínimo o nulo; a lo anterior se le conoce como H₂ verde y puede ser generado a partir de fuentes de energía limpias (térmica, fotónica y bioquímica).³⁴

Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea puede ser una alternativa para la producción de H₂ verde, ya que no requiere directamente de consumo eléctrico (debido a que puede emplear materiales fotoactivos a la luz solar), las reacciones se llevan a temperatura ambiente y generalmente se llega a la mineralización completa de los compuestos; inclusive, bajo ciertas condiciones, es posible producir simultáneamente H₂ mediante la degradación de efluentes que son considerados contaminantes en otras industrias.³⁴

La FH forma parte de los denominados Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), los cuales se basan en la generación de intermediarios altamente reactivos, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), que son capaces de iniciar una secuencia de reacciones de óxido-reducción.³⁵ De manera general, este proceso se basa en la absorción de energía radiante (natural o artificial) por un sólido (semiconductor) que se encuentra en un medio de reacción (líquido o gas). En la interfaz hay una densidad local de carga inducida por los pares e^-h^+ generados, los cuales provocan un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. Los electrones excitados se transfieren a la especie reducible, a la vez que el catalizador acepta electrones de las especies oxidables que ocuparán los huecos; de esta forma, el flujo neto de los electrones es nulo, por lo que el catalizador permanece inalterado y permite que se lleven a cabo las reacciones en su superficie (ver Figura 1).^{36,37}

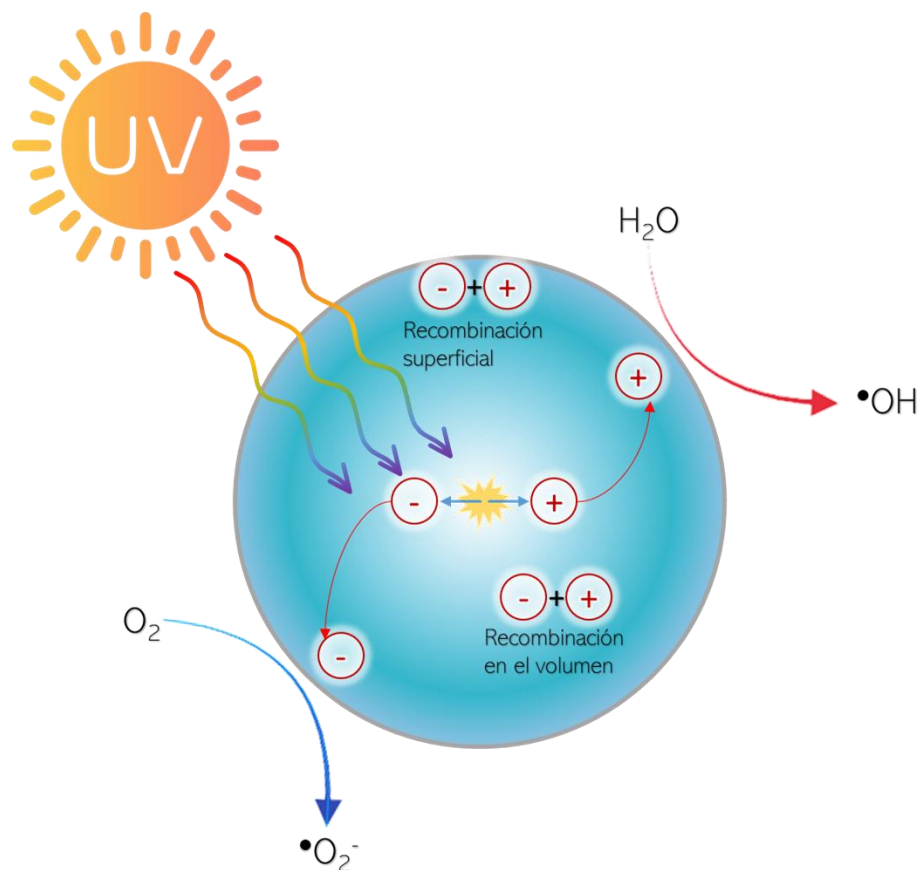


Figura 1. Mecanismo general de acción de la FH.³⁸

A continuación se desglosan las etapas de los fenómenos principales que ocurren en el proceso de fotocatalisis heterogénea tal como se muestra en la Figura 1:²⁹

1. Se inciden fotones sobre la superficie del catalizador.
2. Por cada fotón, con energía mayor o igual al ancho de la banda prohibida del semiconductor, se excita un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (formación del par e^-h^+).
3. Las cargas migran a la superficie del material.
4. Ocurren las reacciones químicas en la superficie de los materiales entre los portadores de carga con los agentes oxidantes y reductores, así como distintos tipos de compuestos (e. g. el agua).²⁹

5. Los electrones y los huecos también pueden recombinarse entre sí, sin llegar a participar en las reacciones químicas (una de las principales limitantes de la FH).

Producción de H₂ a partir de H₂O

Las principales ventajas que presenta la producción fotocatalítica de H₂ a partir de agua son: que su fuente de energía, al ser solar, es limpia e inagotable; y su materia prima, el agua, es un recurso renovable; además es ambientalmente segura y no genera subproductos contaminantes. Finalmente, la conversión fotoquímica de la energía solar se transforma en energía almacenable.^{34,39}

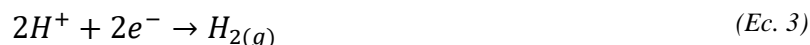
Durante la fotoproducción de H₂ a partir de H₂O, la luz irradiada excita los electrones en la BV del semiconductor, lo cual genera electrones libres en la BC y huecos en la BV (Ec. 1).



Los pares e⁻-h⁺ inducidos por la luz se separan y migran a la superficie del fotocatalizador y posteriormente forman parte de reacciones redox superficiales. Los huecos separan las moléculas de agua en oxígeno e iones de hidrógeno (Ec. 2).



Al mismo tiempo, los electrones generados reducen los iones de hidrógeno a hidrógeno molecular como se observa en la Figura 2 (Ec. 3).⁴⁰



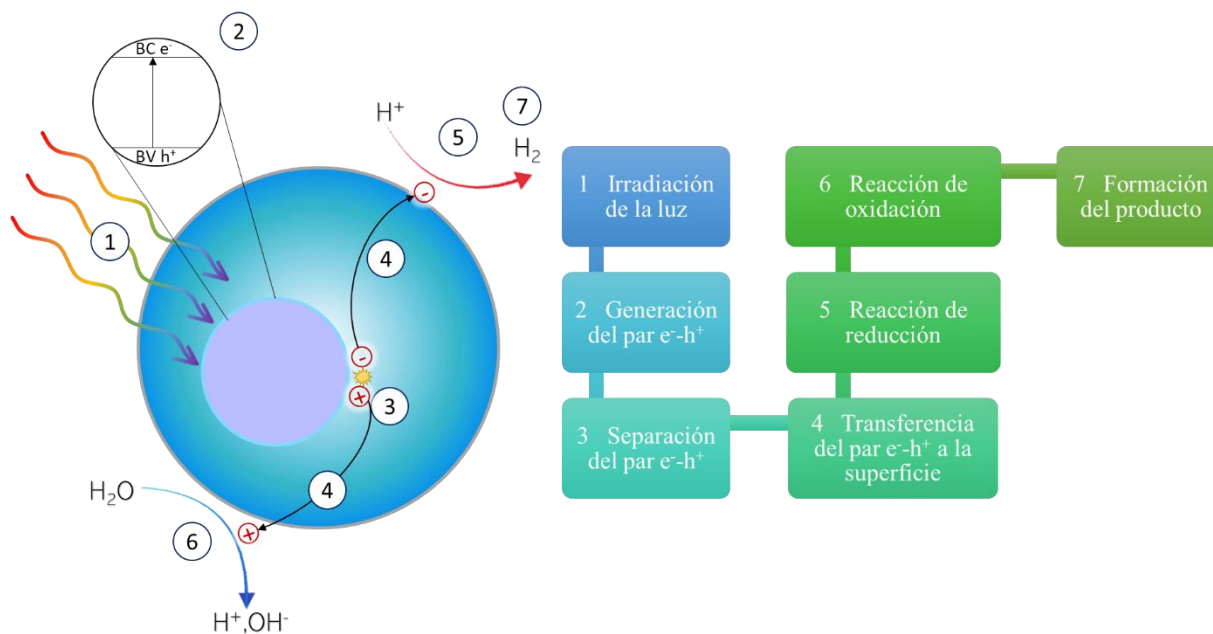


Figura 2. Mecanismo de la ruptura fotocatalítica del agua para la producción de H_2 .^{34,41}

Existen diversos materiales nanoestructurados que permiten llevar a cabo la separación de agua basados en complejos de metales nobles, organometálicos y catalizadores de óxidos metálicos.^{42–44} Aquellos que logran mantener la separación de los portadores de carga son los más eficientes, debido a que permiten que estos puedan migrar a la superficie del catalizador y así reaccionar con el H_2O , separándola en H_2 y O_2 .⁴⁵ Sin embargo, la separación directa del agua posee una baja eficiencia debido a la gran cantidad de energía que se requiere para la reacción. Además, se necesita que los fotones aporten una energía mayor que la energía libre de Gibbs de la reacción (237 kJ/mol), lo que implica una barrera termodinámica. Asimismo, este proceso se caracteriza por velocidades de producción de H_2 relativamente bajas, lo cual se debe principalmente a la rápida recombinación de los pares e^-h^+ .⁴⁰ Por lo anterior, en los últimos años se ha estudiado el uso de agentes de sacrificio (biomoléculas), que puedan ser oxidados a productos menos afines al H_2 , de modo que se evite la reacción de reducción del O_2 que compite con la reducción del H_2O , como lo son diversos alcoholes.^{34,41,46}

H₂ por fotorreformato de alcoholes

La generación de H₂ por fotorreformato en solución acuosa se basa en la capacidad de los llamados agentes de sacrificio para donar electrones a los huecos positivos formados en el fotocatalizador, que finalmente se oxidan a CO₂ u otros compuestos. Desde un punto de vista termodinámico, el fotorreformato puede considerarse un proceso más factible que la separación de agua debido a que los alcoholes utilizados en este proceso se oxidan más fácilmente que el agua. Dicho proceso es endotérmico, por lo cual requiere energía de entrada (solar) para producir H₂, pero la energía requerida es significativamente menor que la utilizada durante la división del agua en H₂ y O₂. Los agentes de sacrificio tienen dos funciones principales en la generación de H₂: por un lado, proporcionar anclajes para la quimisorción de alcoholes en fotocatalizadores, mientras que la segunda función es actuar como captadores de h⁺, los cuales son eficientes para desencadenar reacciones de fotorreformato.⁴⁰

A continuación se describen las etapas principales que se llevan a cabo en el reformato fotocatalítico de un alcohol una vez que la superficie del semiconductor es activada:

- 1) Absorción de luz y generación de e⁻-h⁺.



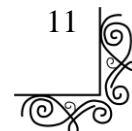
- 2) La adsorción de las especies aceptoras (EA) y donantes de electrones (ED), en los sitios de adsorción en la superficie del fotocatalizador.

- 3) La reacción de los portadores de carga fotoproducidos e⁻-h⁺ con EA o ED respectivamente, adsorbidas en la superficie del fotocatalizador:



- 4) La desorción de productos (o especies intermedias en un mecanismo de pasos múltiples) desde la superficie del fotocatalizador.⁴⁰

De los distintos alcoholes estudiados en la producción fotocatalítica de H₂, el metanol es el que tiene una estructura química más simple y presenta velocidades de producción de H₂ relativamente



altas comparadas con el resto de alcoholes debido a la cantidad de H enlazados al único C presente en la molécula.^{40,46-50}

A continuación se muestran los pasos elementales del fotorreformado del metanol en condiciones anaeróbicas, así como los productos y las especies intermedias detectadas:

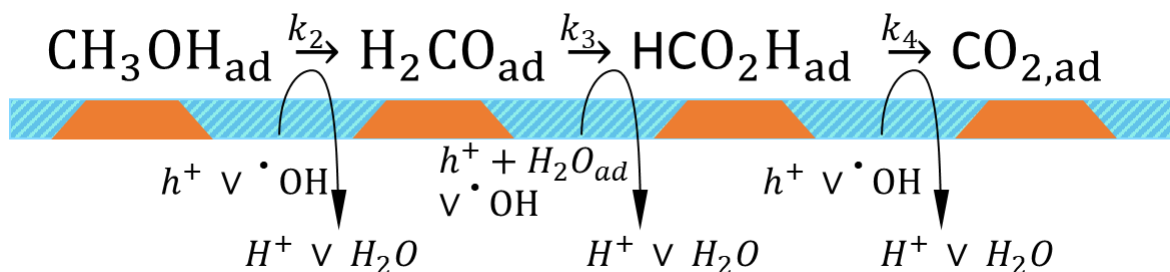


Figura 3. Esquema de la reacción de la oxidación fotocatalítica de metanol en la superficie de un fotocatalizador.

El metanol (que puede adsorberse como metanol o como anión metoxi) y el agua se adsorben competitivamente en la superficie del óxido. En primer lugar ocurrirá la adsorción del agua, esta reaccionará con los huecos de la BV formando protones y radicales $\bullet\text{OH}$ adsorbidos en la superficie del fotocatalizador, aunque también se puede dissociar el agua para dar un anión OH^- que capture al h^+ . De este modo, los h^+ o los $\bullet\text{OH}$ reaccionan con las especies orgánicas, en este caso con el metanol, produciendo formaldehído y H^+ o agua, respectivamente. Después continúan las etapas de oxidación de manera semejante: El formaldehído puede ser oxidado a ácido fórmico; y antes de desorberse, éste puede permanecer sobre la superficie como ácido o como formiato.⁴⁰ La formación de estas especies intermedias puede tener lugar por la interacción de las especies orgánicas con los h^+ , o con los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Como productos secundarios también aparecen normalmente el monóxido de carbono, el metano, el formiato de metilo, el dimetiléter, el ácido fórmico y el acetaldehído.^{20,48,51-54}

De los distintos semiconductores que existen en la naturaleza (ZnO , SrTiO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , GaN , Bi_2S_3 , CdS , ZnS , CeO_2), el dióxido de titanio (TiO_2) o titania es uno de los fotocatalizadores más estudiados y con el que se han obtenido resultados prometedores en el proceso de fotorreformado de alcoholes para producción de H_2 .⁵⁵

Dióxido de titanio o titania

El TiO_2 se ha convertido en el material semiconductor más utilizado debido a su bajo costo de producción, elevada disponibilidad, estabilidad y actividad significativa. Además, es un material que presenta resistencia a la fotocorrosión, estabilidad fotoquímica y alta eficiencia fotocatalítica respecto al resto. Es un óxido metálico de transición y un semiconductor de tipo n con cierto carácter iónico. Se puede considerar formado por iones Ti^{4+} ($3s^2 3p^6 3d^0$) y O_2^- ($2s^2 2p^6$). Por un lado, los orbitales 3d del Ti^{4+} contribuyen principalmente a la BC y los orbitales p del O_2^- a la BV del semiconductor. Por otro lado, las configuraciones d^0 o d^{10} en los metales de los óxidos semiconductores favorecen la producción fotocatalítica de H_2 .^{56,57} Aunado a lo anterior, cumple los tres criterios básicos para un fotocatalizador de producción de H_2 : (1) la banda de valencia del TiO_2 es más positiva que el par redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (+1.23 V vs ENH); (2) la banda de conducción del TiO_2 es más negativa que el par redox $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ (0 V vs ENH); y (3) el TiO_2 es resistente a la fotocorrosión durante la excitación UV y las foto-reacciones que generan H_2 .^{46,56}

El TiO_2 se presenta en la naturaleza, principalmente, como tres polimorfos cristalinos diferentes, con las mismas composiciones químicas, pero diferente estructura: rutilo, anatasa y brookita.⁵⁷ Los tres tipos están compuestos por octaedros de TiO_6 con diferentes distorsiones (ver Figura 4). Las características de los enlaces Ti-O juegan un papel muy importante en las propiedades estructurales y electrónicas de las diferentes fases de TiO_2 .

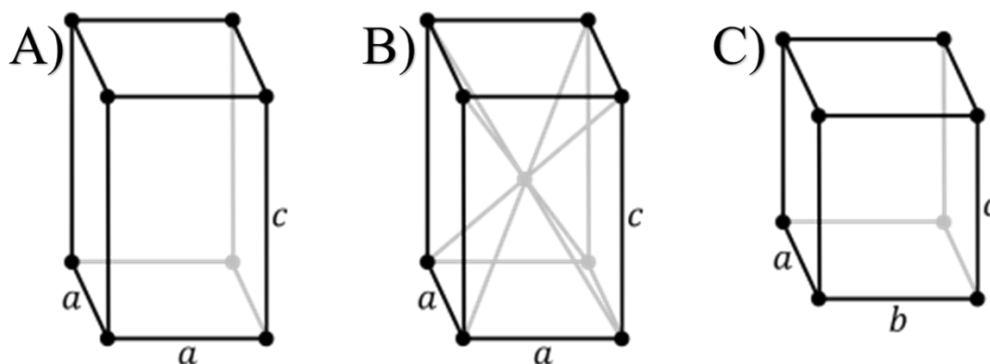
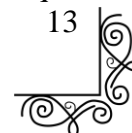


Figura 4. Redes de Bravais del A) rutilo (tetragonal simple), B) anatasa (tetragonal centrada en el cuerpo) y C) brookita (ortorrómbico).

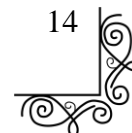
La fase de rutilo es la más estable, mientras que las otras dos fases son metaestables. Por otro lado, las fases más utilizadas en fotocatalisis heterogénea son anatasa y rutilo.^{56,58} Se ha propuesto que



el TiO_2 es más fotoactivo en forma de anatasa en comparación con el rutilo debido al mayor potencial de reducción de los electrones fotogenerados que resultan en la banda de conducción más negativa de la anatasa que la del rutilo. Además, esta fase presenta una alta estabilidad química, bajo coste y mayor actividad fotocatalítica. Cabe resaltar que el TiO_2 anatasa es un fotocatalizador comúnmente encontrado con tamaños de partícula nanométricos, típicamente alrededor de 10 nm, debido a que es la fase termodinámicamente estable en tamaños de cristal por debajo de 10- 15 nm. Lo anterior implica que el material tiene una mayor área superficial por unidad de volumen que el material en bulto, por lo que tiene disponible mayor superficie para reacciones.^{56,59} Sin embargo, una de las principales desventajas del TiO_2 es la rápida recombinación de los pares e^-h^+ , lo cual limita la velocidad de reacción y en consecuencia la eficiencia del proceso. Estos pares e^-h^+ fotogenerados son portadores libres con cargas opuestas que, en ausencia de un campo eléctrico, pueden experimentar el fenómeno de la recombinación, en el que los e^- regresan a la BV, donde se encuentran los h^+ , y liberan el exceso de energía en forma de calor. Este fenómeno es contraproducente para la fotocatalisis debido a que los portadores de carga generan las especies que llevan a cabo las reacciones químicas de oxidación y reducción que generan los productos finales, por lo tanto, la velocidad de reacción se ve afectada. Con la finalidad de disminuir o evitar este fenómeno, en los últimos años se han desarrollado diversas modificaciones tanto estructurales como superficiales en el TiO_2 . En el caso de las modificaciones superficiales, la adición de otro óxido semiconductor sobre la superficie de la titania (para formar un material nanocompuesto) permite suprimir parcialmente la recombinación de los e^-h^+ , actuando como trampas o aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material.³⁷

Materiales cocatalizadores

Uno de los mayores desafíos en la disociación fotocatalítica del agua es la rápida recombinación de cargas. Es conocido que la cantidad de H_2 producido depende de las propiedades del fotocatalizador, tanto estructurales como electrónicas, desde las etapas básicas como la absorción de fotones, separación y migración de cargas y las reacciones superficiales. La adición de partículas metálicas en el semiconductor permite que puedan actuar como “atractores” de electrones fotoexcitados, de modo que se reduce la probabilidad de recombinación en la región del



semiconductor y aumenta la eficiencia general del fotosistema. Debido a la carga negativa acumulada, las partículas metálicas reducirán fácilmente el agua a H_2 .^{34,60}

Se ha demostrado que en la producción fotocatalítica de H_2 para materiales a base de titania, el uso de un cocatalizador a base de metales nobles mejora significativamente la actividad en comparación con los sistemas semiconductores sin cocatalizador. El Pt es el cocatalizador de tipo metal noble más estudiado debido a su alta eficiencia.^{20,52,61,62} No obstante, se ha demostrado la utilidad del Pd debido a su función de trabajo ligeramente menor que la del Pt (entre mayor sea la diferencia entre la función de trabajo del metal y la del TiO_2 , mayor será la altura de la barrera de Schottky formada en la superficie del TiO_2) y la alta densidad de estados en la vecindad del nivel de Fermi. Se espera que la presencia del Pd, además del uso del metanol como agente de sacrificio, faciliten la generación fotocatalítica de H_2 .^{20,66,70,71}

Materiales nanocompositos CeO_2 - TiO_2

Los nanocompositos son materiales multifase, en los cuales al menos una de ellas tiene aditivos a la nanoescala (1-100 nm).^{65,66} Son sistemas de dos o más compuestos utilizados como refuerzo en un material que actúa como componente base. Estos conservan, al menos parcialmente o por regiones, las propiedades de sus constituyentes; donde el propósito de su diseño es lograr la combinación de propiedades más favorables en el material globalmente, a fin de mejorar algunas de sus características.⁶⁷⁻⁶⁹ En este sentido, los materiales nanocompositos óxido metálico-óxido metálico se emplean ampliamente en diversos campos de la catálisis, debido a los efectos positivos que surgen de las interacciones cooperativas entre los dos materiales; en el caso específico de la FH, la disminución de la recombinación de portadores de carga.⁷⁰ Debido a las limitaciones que tiene el TiO_2 como fotocatalizador, se han propuesto varios modelos de nanocompositos a base de titania con otros óxidos, dentro de los cuales el CeO_2 (ceria) aparece como un candidato de gran potencial debido a las distintas propiedades que posee.⁷¹

La ceria es un sólido cristalino de color blanco o amarillo pálido que presenta la estructura cristalina de la fluorita (ver Figura 5). En dicha estructura los cationes (Ce^{4+}) ocupan las posiciones

de una red cúbica centrada en las caras, mientras que los aniones (O^{2-}) ocupan las posiciones correspondientes a los huecos tetraédricos creados por los cationes. Así mismo, este material tiene una alta capacidad de transporte de oxígeno, lo que permite cambiar fácilmente entre los estados de oxidación y reducción (es decir, Ce^{3+} a Ce^{4+}).^{72,73}

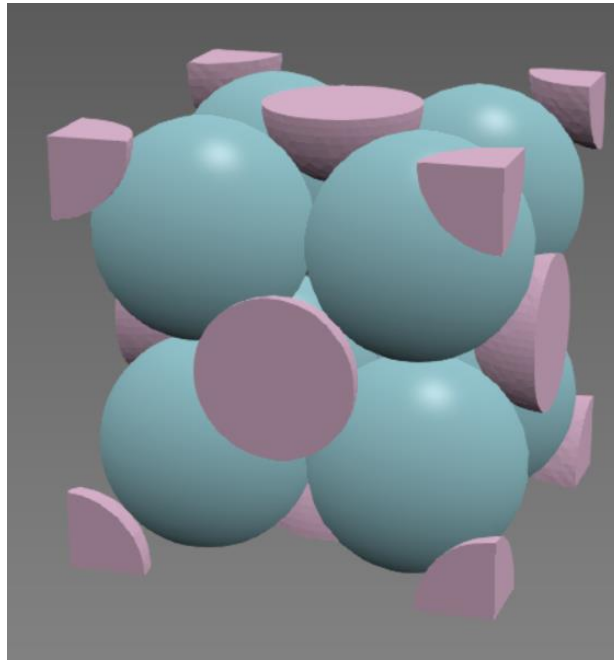
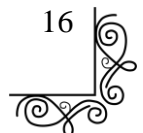


Figura 5. Estructura cristalina cúbica centrada en las caras.

Además de que puede llegar a ser activo bajo luz visible, el CeO_2 es un semiconductor de tipo p con posiciones de banda de valencia/conducción adecuadas, con respecto a la titanía anatasa, para promover la separación de cargas cuando está en contacto con la anatasa, lo cual ha sido demostrado en distintas investigaciones.⁷⁴⁻⁸⁰ En este sentido, diversas investigaciones han demostrado que la adición de pequeñas cantidades (2.5% p/p) de CeO_2 sobre TiO_2 permite mejorar la actividad fotocatalítica de los óxidos puros.^{21,71}

Con el fin de incrementar las propiedades fisicoquímicas del CeO_2 , en los últimos años se han desarrollado distintos trabajos de investigación dentro de los cuales se encuentra el crecimiento controlado de la morfología de este material. Se han registrado materiales de ceria con morfología de esferas, alambres, discos, placas, pirámides, torres, flores, cubos, varillas y poliedros, así como estructuras huecas, porosas, jerárquicas y monolíticas. Estas morfologías han demostrado



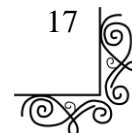
presentar una mejora en la actividad catalítica en las distintas reacciones donde han sido utilizadas.^{25,27,81-85}

Algunos de los métodos de síntesis más destacados en la literatura científica son el método hidrotermal, la coprecipitación, la microemulsión, la microemulsión inversa, la precipitación asistida por plantillas, el sol-gel, el sistema de secado por aspersión, la técnica de aspersión por plasma, el sistema de autoensamblaje, el método solvotermal, la descomposición térmica y la síntesis sonoquímica.⁸⁶⁻⁹¹ Algunos de ellos, requieren calcinaciones a altas temperaturas (400°C-500°C) lo cual eleva las emisiones del proceso de obtención de los materiales, así como el costo de los equipos que llegan a esas temperaturas.⁹²

Métodos de síntesis

Nanocompositos

Uno de los métodos que permite obtener nanoestructuras de ceria con control de morfología es el hidrotermal. En este método, un solvente (agua) y un precursor se calientan en un autoclave de acero inoxidable a temperaturas por encima de los 100°C para aumentar la presión (entre 1atm a 10,000 atm) y facilitar la interacción entre el solvente y el precursor durante la síntesis y de esa forma obtener nanoestructuras deseadas.⁹³ Es una de las técnicas más utilizadas para preparar este tipo de materiales debido a que no es necesario el uso de sustancias nocivas para llevar a cabo la reacción. Se sustenta en procesos químicos sencillos basados en precursores económicos, evita la acumulación de partículas y produce una distribución controlada del tamaño y la forma de los productos finales. Además, hay estudios que muestran que las partículas de ceria sintetizadas por el método hidrotermal son más estables que aquellas sintetizadas por otras técnicas.⁹⁴ Aunado a lo anterior, esta técnica es una ruta de síntesis rentable y respetuosa con el medio ambiente.^{27,82} La síntesis hidrotermal ha permitido obtener CeO₂ con diferentes morfologías tales como: flores, cubos, varillas, poliedros. Con base en los hallazgos anteriores, en el presente trabajo se propone emplear el método hidrotermal para la síntesis de distintas nanoformas de ceria (cubos, varillas y poliedros).^{27,82,95,96}



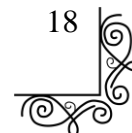
Por otra parte, existen investigaciones del uso del método de microemulsión inversa para sintetizar nanocompositos de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ donde se estima que el porcentaje en peso de ceria con el que se presenta una mejor actividad fotocatalítica es del 2.5%.^{21,97} Este método se lleva a cabo con la formación de un sistema ópticamente isotrópico y estable conformado por una fase acuosa, una fase orgánica y un tensioactivo. Si la concentración de agua es inferior a la concentración del agente orgánico, la estructura interna de la microemulsión será de gotas nanométricas de agua rodeadas de una capa de tensioactivo que les permitirá dispersarse en la fase orgánica (micelas inversas), de tal modo que se produce una microemulsión inversa. El tamaño de las diferentes gotas varía de 10 a 100 nm, dependiendo del tensioactivo utilizado y de la temperatura; por otro lado, el tamaño de gotas formadas podría influenciar el tamaño del núcleo, pero el tamaño final de la partícula puede ser controlado por la cobertura de las moléculas de tensioactivo.⁹⁸⁻¹⁰² Las ventajas del uso de esta técnica de síntesis son: que es de fácil preparación (ya que las micelas se forman espontáneamente a temperatura ambiente), que tiene estabilidad termodinámica, que generan partículas con alta cristalinidad y que permite la obtención de titania en su fase anatasa.¹⁰³⁻

105

Por lo anterior, este trabajo se enfocará en llevar a cabo la obtención de un nanomaterial compuesto (nanocomposito) a base de titania y ceria con diferentes morfologías, el cual permita la producción de H_2 por fotocatalisis. De esta forma, se podrá considerar como una alternativa viable para la obtención sostenible de H_2 .

Cocatalizadores

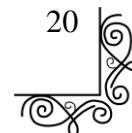
La reducción sonoquímica es un método muy utilizado para preparar nanomateriales.¹⁰⁶⁻¹¹⁰ En este método, la formación in situ de especies reductoras a través de la cavitación acústica y la agitación efectiva debido a las ondas de choque permite preparar nanopartículas.¹¹¹ Este método sonoquímico posee ventajas para la preparación de catalizadores porque no requiere postratamiento y permite inmovilizar nanopartículas metálicas sobre soportes en un solo paso a partir de los iones metálicos correspondientes. Por lo anterior, es un método muy utilizado para preparar fotocatalizadores de TiO_2 con nanopartículas metálicas soportadas en ellos.⁶¹



De esta manera, en el siguiente trabajo se propone la síntesis de un material nanocomposito basado en TiO_2 modificado con diferentes morfologías de CeO_2 y un decorado superficial de Pd, buscándose disminuir el proceso de recombinación, aumentar el intervalo de funcionamiento y dónde el cocatalizador además de disminuir la recombinación también ayude a mejorar la velocidad de reacción por afinidad de los electrones al metal.

Justificación

El presente proyecto se realizó con el fin de aportar una alternativa sostenible para la síntesis de un nanocomposito Pd/xCeO₂-TiO₂ que permita la generación de H₂ (como vector energético), a partir del fotorreformado de metanol y agua (CH₃OH-H₂O) en un proceso fotocatalítico. Asimismo, esta investigación podría contribuir a solucionar uno de los principales problemas en países en vías de desarrollo: la falta de fondos para desarrollar la infraestructura necesaria para la producción industrial de energías renovables; de esta manera, se podría facilitar la transición de fuentes de energía basadas en combustibles fósiles a energías limpias y renovables en naciones como México. Esta propuesta podría expandir el campo de investigación en el área de la fotocatalisis, con el fin de establecer soluciones que permitan disminuir los altos costos de infraestructura en la generación de energías limpias. De este modo, es posible beneficiar a la sociedad y al área de ciencia y tecnología para abrir áreas de investigación en fotocatalisis, relacionadas con la modificación de materiales compuestos que satisfagan las nuevas demandas energéticas de la sociedad actual.



Hipótesis

La obtención de materiales nanoestructurados de Pd/xCeO₂-TiO₂, con diferentes morfologías de la ceria, permitirá generar materiales nanocompositos que presenten mayor actividad fotocatalítica que la titania pura en la reacción de fotoproducción de H₂.

Objetivos

General

- El objetivo general de este trabajo es sintetizar y caracterizar materiales nanocompositos de Pd/CeO₂-TiO₂, con diferentes morfologías de CeO₂, así como evaluar su actividad fotocatalítica en el proceso de obtención de H₂ a partir del fotorreformado de metanol y agua bajo radiación UV y visible.

Específicos

- Sintetizar nanoceria por el método hidrotérmal, variando parámetros de la síntesis (temperatura y pH) para conseguir diferentes morfologías del óxido: nanocubos, nanovarillas o nanopoliedros.
- Sintetizar nanocompositos de CeO₂-TiO₂ (2.5% p/p de CeO₂) con diferentes morfologías de ceria mediante el método de microemulsión inversa.
- Depositar 1% p/p de Pd sobre los distintos nanocompositos sintetizados.
- Caracterizar los materiales fotocatalíticos obtenidos mediante distintas técnicas para conocer sus propiedades estructurales, ópticas, texturales y morfológicas.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los nanocompositos sintetizados en la reacción de fotoproducción de H₂ bajo irradiación UV y visible.



Capítulo III. Diseño de investigación

La síntesis y caracterización de los materiales se llevó a cabo desde inicios de enero de 2022 hasta mediados de junio de 2022 en las instalaciones del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México con sede en Ensenada, Baja California. Los laboratorios en los que se trabajó fueron los Laboratorios de Catálisis L12, L13 y L14, el Laboratorio de Materiales Avanzados y la Planta Piloto.

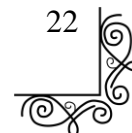
Los residuos de las síntesis se almacenaron en dos recipientes para su posterior tratamiento: en uno se colocaron los resultantes de los lavados de la síntesis de la ceria (agua desionizada con solución básica de NaOH) y en otro los resultantes de los lavados de la síntesis de los nanocompositos de CeO₂-TiO₂ (metanol con n-heptano, tritón, hexanol e isopropanol).

Síntesis hidrotermal de nanocristales de CeO₂

La síntesis de los nanocompositos se realizó en distintas etapas: En la primera etapa se llevó a cabo la obtención de las distintas morfologías de CeO₂ (cubos, varillas y poliedros) por el método hidrotermal siguiendo la metodología reportada por Yao X. y colaboradores en 2018¹³, para lo cual se utilizaron los siguientes materiales y reactivos.

Material y equipo: Un matraz aforado de 25 ml, un vaso de precipitados de 250 ml, una probeta de 10ml, una micropipeta de 1000μl, una balanza analítica, papel para pesar, una espátula, una autoclave de 50 ml, un crisol, un horno (Mettler, UF30), y una centrífuga (Hermle Labortechnik, Z 36 HK).

Reactivos: Agua desionizada, Ce·(NO₃)₃·6H₂O (Sigma Aldrich), NaOH (Sigma Aldrich), CH₃OH (Sigma Aldrich).



a) Nanocubos de CeO_2 :

La síntesis de los nanocubos de CeO_2 se inició con la preparación de una solución de 1.5M de $Ce \cdot (NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, a la cual se le adicionaron 8.75 ml de una solución de NaOH (6M). La suspensión obtenida se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos para posteriormente introducirla en un autoclave el cual fue colocado dentro de un horno a $180^\circ C$ durante 25 horas. Pasado el tratamiento hidrotermal, el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente. El material resultante fue sometido a un proceso de lavado y centrifugado durante varias etapas hasta llegar a pH neutro. En la última etapa el material se secó a $70^\circ C$ durante 12 horas y se molió hasta obtener un polvo fino (ver Figura 6).

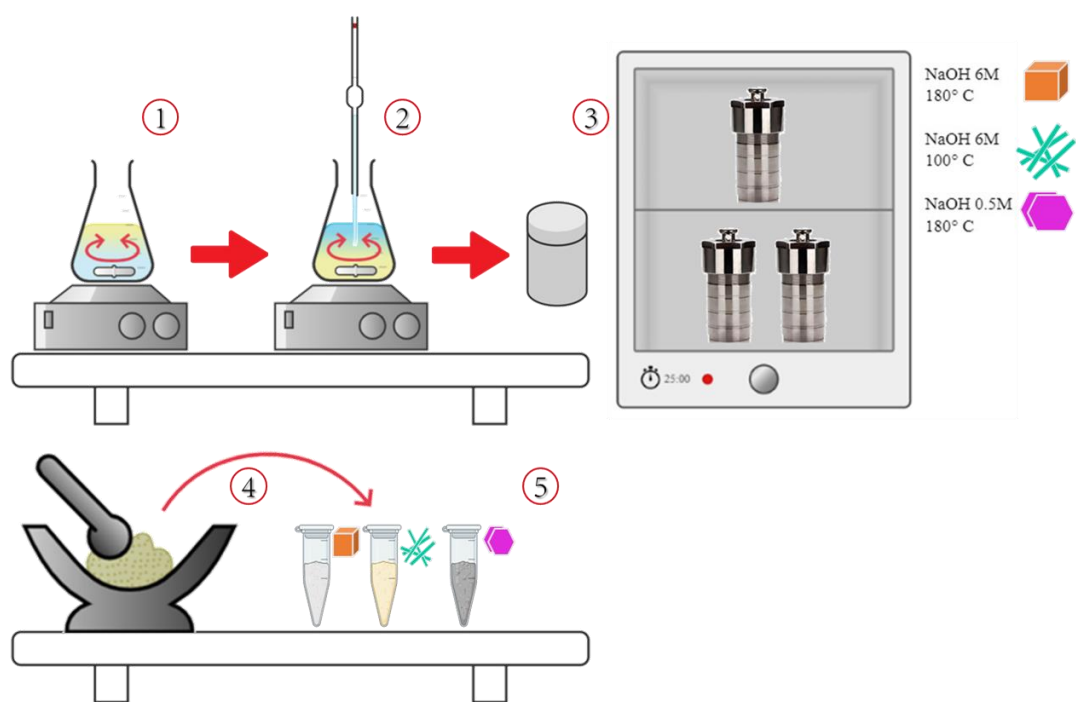


Figura 6. Síntesis hidrotermal de los nanocristales de CeO_2 : 1) preparación de la solución de $Ce \cdot (NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 2), adición de NaOH (6M), 3) colocación del autoclave en el horno durante 25 horas, 4)lavado, secado y molido del material y 5) obtención de los materiales de ceria.

b) Nanovarillas de CeO_2 :

La síntesis de las nanovarillas de CeO_2 se inició con la preparación de una solución de 1.5M de $Ce \cdot (NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, a la cual se le adicionaron 8.75 ml de una solución de NaOH (6M). La



suspensión obtenida se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos para posteriormente introducirla en un autoclave, el cual fue colocado dentro de un horno a 100° C durante 25 horas. Pasado el tratamiento hidrotermal, el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente. El material resultante fue sometido a un proceso de lavado y centrifugado durante varias etapas hasta llegar a pH neutro. En la última etapa el material se secó a 70° C durante 12 horas y se molió hasta obtener un polvo fino.

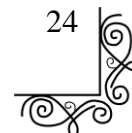
(c) Nanopoliedros de CeO₂:

Por último, la síntesis de los nanopoliedros de CeO₂ se inició con la preparación de una solución de 1.5M de Ce·(NO₃)₃·6H₂O, a la cual se le adicionaron 8.75 ml de una solución de NaOH (0.5M). La suspensión obtenida se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos para posteriormente introducirla en un autoclave el cual fue colocado dentro de un horno a 180° C durante 25 horas. Pasado el tratamiento hidrotermal, el autoclave se dejó enfriar a temperatura ambiente. El material resultante fue sometido a un proceso de lavado y centrifugado durante varias etapas hasta llegar a pH neutro. En la última etapa el material se secó a 70° C durante 12 horas y se molió hasta obtener un polvo fino.

Síntesis del nanocomposito de CeO₂-TiO₂ por microemulsión inversa

En la segunda etapa de la síntesis de los nanocompositos, se empleó la técnica de microemulsión inversa para la obtención de tres nanocompositos formados por titania y ceria al 2.5% p/p. Para lo anterior, se utilizaron los siguientes materiales y reactivos.

Materiales y equipo: Un matraz Erlenmeyer de 500 ml, una probeta de 1000 ml, una de 50 ml y una de 25 ml, una micropipeta de 1000 µl, una balanza analítica, papel para pesar, una espátula, un crisol, un horno (Mettler, UF30), una mufla (Thermo Scientific, FB1310M), una centrifuga (Hermle Labortechnik, Z 36 HK).



Reactivos: n-heptano (Sigma Aldrich), tritón (Sigma Aldrich), hexanol (Sigma Aldrich), agua desionizada, isopropanol (Sigma Aldrich), isopropóxido de titanio (Sigma Aldrich), metanol (Sigma Aldrich), nanoceria con morfología de: cubos, varillas o poliedros.

En un matraz con agitación constante se realizó una solución de n-heptano (medio orgánico), tritón (tensioactivo) y hexanol (co-tensioactivo) con las relaciones de la Tabla 2. Se dejó mezclar de 45 a 60 minutos para después añadir agua desionizada y dejar mezclando por una hora hasta obtener una mezcla homogénea. Pasado el tiempo, se añadió gota a gota una solución de isopropanol con isopropóxido de titanio (precursor) y se dejó mezclar durante 4 horas.

Tabla 2. Porcentaje en peso y relaciones de los reactivos para preparar 1g de CeO₂-TiO₂

Fase orgánica	Cantidad
n-heptano	70% v/v
tritón	15% v/v
hexanol	15% v/v
Fase acuosa	
H ₂ O	25 ml
Precursor de TiO ₂	
Ti(i-PrO) ₄ : i-PrOH	2:3

Se añadió gota a gota una solución de ceria al 2.5% p/p con 5ml de agua desionizada a la mezcla y se dejó en agitación de 20 horas. Finalmente, se lavó 4 veces con agua desionizada a 12000 rpm a 5° C por cinco minutos, se secó a 100° C por 12 horas y se calcinó a 500° C por 2 horas (ver Figura 7).

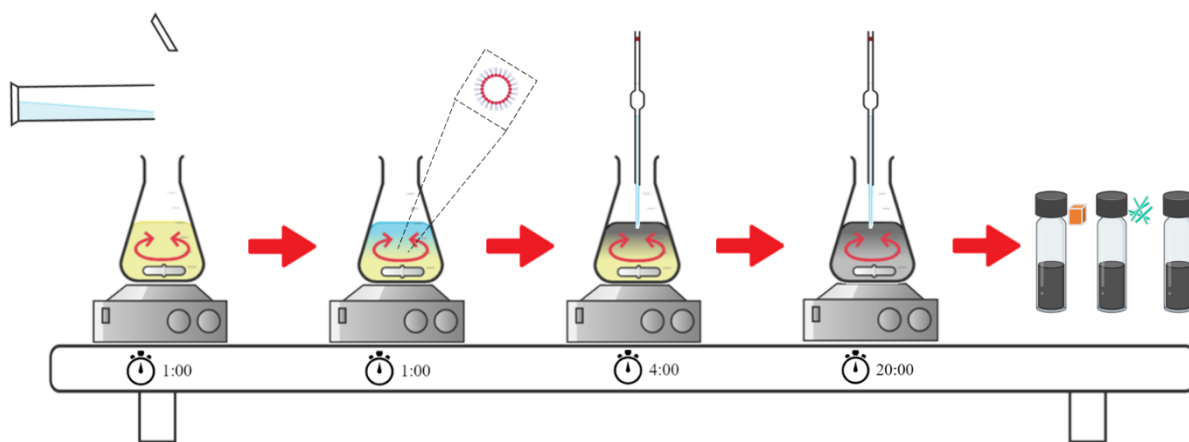


Figura 7. Síntesis del nanocomposito de CeO₂-TiO₂ por microemulsión inversa.

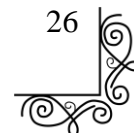
Decorado con Pd

La tercera etapa de la síntesis de los nanocompositos consiste en el decorado superficial de los materiales con 1% p/p de Pd.²⁰ Este procedimiento se llevó a cabo mediante la técnica de síntesis por sonicación para lo cual se utilizaron los siguientes materiales y reactivos.

Materiales y equipo: Un matraz de 250mL, un sonicador, un soporte universal, dos pinzas, una nuez, una placa de agitación y una centrífuga (Hermle Labortechnik, Z 36 HK).

Reactivos: Flujo de nitrógeno (N₂), 0.8g de nanocomposito de CeO₂-TiO₂, 160ml de agua, 154.9 μl de Pd(NO₃)₂ (precursor de Pd) (Sigma Aldrich), 0.014g de borohidruro de sodio (Sigma Aldrich) y 3.75 ml de agua desionizada.

En un matraz como sistema de reacción, con nitrógeno como gas de arrastre, se suspendieron 0.8g de cada nanocomposito de CeO₂-TiO₂ en 160ml de agua desionizada agitando durante 30 min. Luego se añadió como precursor Pd(NO₃)₂ (para obtener un 1% p/p de Pd) y se sonicó por cinco minutos. El matraz se movió a una placa de agitación donde se mantuvo a 500 rpm, se agregó rápidamente una solución acuosa de borohidruro de sodio (relación molar M/NaBH₄ 1/5) y se dejó mezclando durante una hora. El sólido final se enjuagó con agua desionizada, se recogió por centrifugación y se secó a 80° C (ver Figura 8).



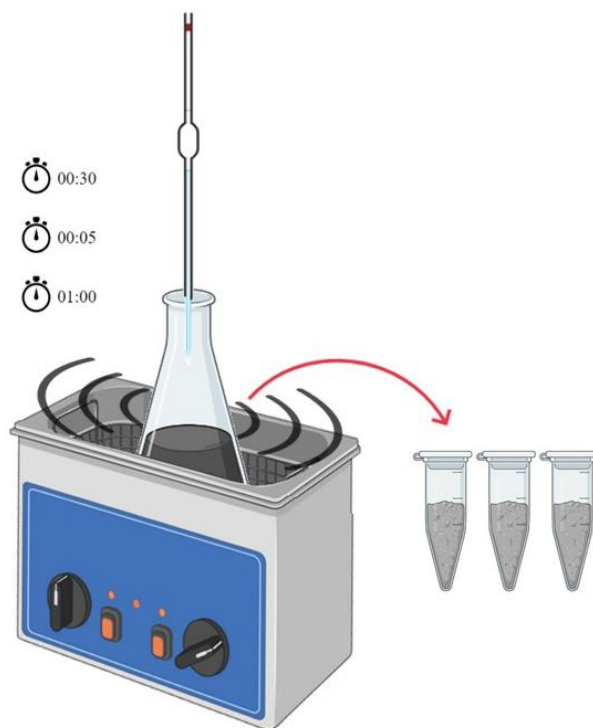


Figura 8. Decorado con Pd.

Caracterización

Con la finalidad de conocer las propiedades morfológicas, estructurales, texturales y catalíticas de todos los nanocompositos sintetizados, estos se caracterizaron por diferentes técnicas: microscopías, espectroscopías y cromatografías para evaluar su eficiencia en el proceso de producción de H_2 a partir de H_2O y metanol.

Difracción de Rayos X

Para conocer el tamaño de cristales, la fase cristalina y la distancia interplanar de las distintas familias de planos en los materiales obtenidos, se llevó a cabo la espectroscopía de difracción de rayos-X (XRD) en un difractómetro de rayos-X Aeris de Panalytical Malvern. La difracción se realizó en un rango de 5-90 nm con una irradiación de $Cu K\alpha$ filtrada con Ni (0.154 nm) y los datos obtenidos se procesaron con el programa X'Pert High Score Plus. Los difractogramas obtenidos se compararon con las cartas cristalográficas PDF 01-078-0694 (para la ceria) y PDF



01-071-1167 (para la titanía en fase anatasa). Los tamaños de cristales D se estimaron con la ecuación de Scherrer (Ec. 7).

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos(\theta)} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde λ es la longitud de onda de la fuente de emisión del equipo, K es un factor numérico en dependencia del factor de forma del cristal (con valor de 0.9) y FWHM es el ancho del pico a la mitad de su intensidad.

Espectroscopía de UV-Vis

Los análisis por espectroscopía de absorbanza ultravioleta-visible se realizaron en un equipo de polvos Agilent Cary Series UV-VIS para conocer las propiedades ópticas y determinar mediante el tratamiento de los datos, el ancho de la banda prohibida de cada uno de los distintos materiales. Las muestras se analizaron en un rango de 200-800 nm y los datos obtenidos se presentaron utilizando la corrección de Kubelka-Munk para obtener el valor del ancho de la banda prohibida.

El ancho de banda prohibida de Tauc se obtiene de materiales semiconductores y se expresa mediante el gráfico de “ $(\alpha \cdot hv)^2$ vs. hv ”. Esta gráfica se obtuvo a partir de la función de Kubelka-Munk para estimar las transiciones directas de los semiconductores.^{112,113} De acuerdo con la relación de la función de Kubelka-Munk, a partir de las medidas de reflectancia es posible determinar la energía de banda prohibida de un material. Este modelo considera que es posible determinar la banda prohibida de un material opaco utilizando la siguiente ecuación para materiales con transición indirecta:

$$(F(R_{\infty}) * hv)^{1/2} = hv - E_g \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde R_{∞} es la reflectancia del espectro de absorción, E_g es la energía de la banda prohibida, h la constante de Planck, ν la frecuencia de la luz. Con la gráfica de esta función se puede determinar el ancho de la banda prohibida de acuerdo con el punto de intersección de una línea recta con el eje de energías del fotón incidente (hv).¹¹⁴⁻¹¹⁶

Para realizar conversiones entre la longitud de onda y la energía asociadas a un fotón se utilizó la siguiente ecuación:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde E es la energía, h es la constante de Planck (4.135×10^{-15} eV·s), c es la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8$ m/s) y λ es la longitud de onda (nm).

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

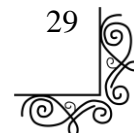
Para observar las morfologías de la nanocería obtenida (cubos, varillas y poliedros), la distribución de tamaño de las partículas y el análisis morfológico de los catalizadores se obtuvieron imágenes mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, por sus siglas en inglés) de alta resolución en un JEOL JEM-2010 (operado a 200kV). Se analizaron las micrografías obtenidas en el software Digital Micrograph y se determinó tanto la distribución de tamaños de las partículas en cada muestra (se contaron 500 partículas por muestra) como la distancia interplanar de algunas de las familias de planos observadas.

Determinación de la textura por fisisorción de N_2 (BET)

Las propiedades texturales de los materiales (área superficial, tamaño y volumen de poro) se midieron mediante la Fisisorción de Nitrógeno en el equipo Micrometrics TRISTAR II. El análisis se llevó a cabo con 0.1g de cada muestra y los resultados obtenidos se analizaron con el programa OriginPro. El área superficial que se consideró para los materiales fue la obtenida por la teoría de Brunauer–Emmett–Teller (BET).

Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL)

Los materiales se sometieron a espectroscopía de fotoluminiscencia bajo excitación con luz UV (365 nm) y visible (425 nm) para estudiar la relación entre la cantidad de fenómenos de recombinación de los pares e^-h^+ y el nanocomposito utilizado. Los espectros de fotoluminiscencia



se midieron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro de fluorescencia PerkinElmer LS50B.

Actividad fotocatalítica para la producción de H₂

La evaluación del desempeño fotocatalítico de los distintos nanocompositos sintetizados se llevó a cabo en la reacción de producción de H₂ mediante el fotorreformado de CH₃OH-H₂O dentro de un sistema de reacción de flujo semicontinuo irradiado con una fuente de fotones, con un sistema de enfriamiento/calentamiento para el control de temperatura (25±1° C) como se muestra en la Figura 9.

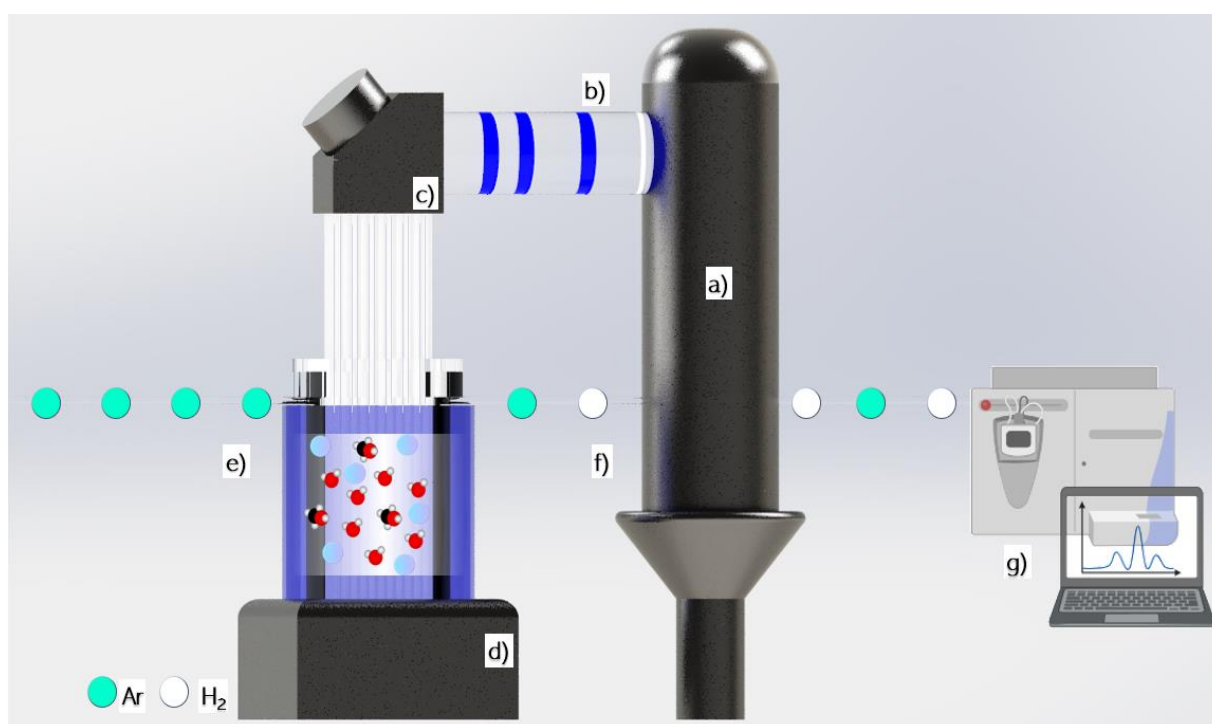


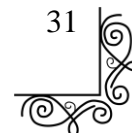
Figura 9. Fotorreactor para la producción de H₂. a) Lámpara de Hg, b) filtros de agua, c) filtros dicróicos (280-400 nm), d) Suspensión del catalizador en CH₃OH-H₂O, e) flujo de Ar, f) salida de gases y g) espectrómetro de masas.

Se agregaron 50 mL de una mezcla CH₃:H₂O con una relación en volumen 3:7 al sistema de reacción. Cabe resaltar que dicha proporción ha sido reportada en distintos trabajos como una relación óptima para incrementar la producción de H₂.^{54,55,117,118}

A la solución acuosa se le añadieron 25mg de catalizador y se desgasificó con una corriente de 100 mL·min⁻¹ de Ar durante 30 minutos. Posteriormente, se redujo el flujo de Ar a 10 mL·min⁻¹ y se estabilizó durante 10 minutos. Después, la solución dentro del reactor se irradió con una fuente de fotones utilizando una lámpara de Hg-Xe (500 W) y filtros infrarrojos y dicroicos para obtener fotones en el rango de luz UV (280-400 nm) o visible (420-680 nm). Las velocidades de reacción para la producción de H₂ se evaluaron en condiciones de estado estacionario que se alcanzó después de cuatro horas desde el inicio de la irradiación. La cantidad de H₂ producido se cuantificó en un espectrómetro de masas ThermoStar de Pfeiffer; se utilizó como referencia la cantidad de Ar conocida que se detectó en el equipo y se obtuvieron las ppm de H₂ producido con la siguiente ecuación:

$$\frac{H_2}{Ar_{tx}} - \frac{H_{2i}}{Ar_{ti}} = ppm \text{ de } H_2 \quad (Ec. 10)$$

Donde H₂ indica la cantidad de H₂ detectada por el equipo al inicio (H_{2i}) y al finalizar la reacción (H₂), Ar_{tx} la cantidad de Ar detectada por el equipo al finalizar el tiempo de reacción, Ar_{ti} la cantidad de Ar detectada por el equipo al inicio de la reacción y ppm son las ppm detectadas de H₂.



Capítulo IV. Resultados y discusiones

Los nanocompositos obtenidos al finalizar las síntesis fueron los polvos grisáceos que se muestran a continuación:

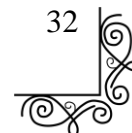


Figura 10. Nanocompositos obtenidos.

Con la finalidad de conocer las propiedades estructurales, ópticas, texturales y morfológicas tanto de los materiales puros (cCeO_2 , vCeO_2 y pCeO_2), así como de los nanocompositos ($\text{Pd/xCeO}_2\text{-TiO}_2$), se analizaron mediante diferentes técnicas de caracterización (XRD, HR-TEM, UV-Vis, BET y PL) cuyos resultados de dichas caracterizaciones se encuentran en los siguientes apartados.

Difracción de Rayos X

Los difractogramas obtenidos del análisis de XRD de los materiales puros de CeO_2 se muestran en la Figura 11. De color naranja está representado el difractograma de los nanocubos, en turquesa



el de las nanovarillas y en morado el de los nanopoliedros. En cada uno de los patrones de difracción se aprecian picos en diferentes posiciones (28.55° , 33.08° , 47.48° , 56.35° , 59.10° , 69.42° , 76.71° , 79.09° y 88.44°) los cuales corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) y (422) característicos de la estructura cúbica de la fluorita propia del CeO_2 (PDF 01-078-0694).

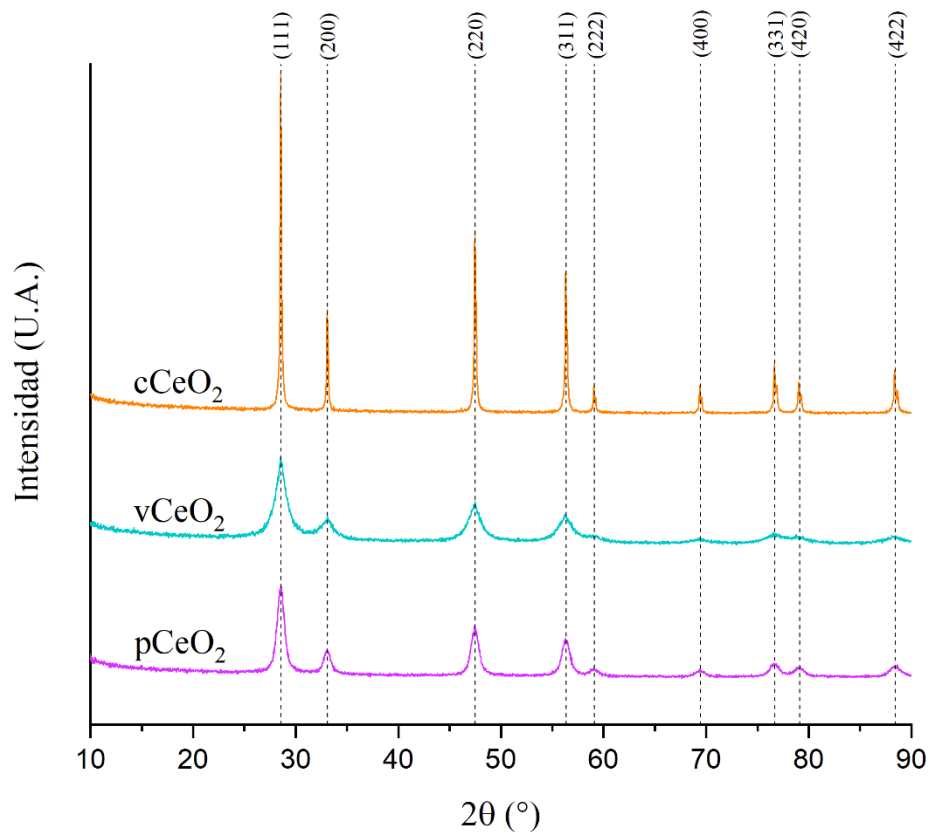


Figura 11. Difractogramas de rayos X de los nanocristales de CeO_2 con diferentes morfologías: Nanocubos, nanovarillas y nanopoliedros.

Los difractogramas muestran diferencias en el ancho e intensidad de los picos, lo cual se relaciona con el tamaño del cristal. Para conocer este valor se aplicó la ecuación de Scherrer (Ec. 7) al pico principal de cada difractograma, en este caso, el pico (1 1 1) de la ceria, obteniendo valores de 20.2 nm para los cCeO₂, 7.1 nm para las vCeO₂ y 8.2 nm para los pCeO₂.

Los patrones de XRD de los nanocompositos sintetizados Pd/cCeO₂-TiO₂, Pd/vCeO₂-TiO₂ y Pd/pCeO₂-TiO₂ se muestran en la Figura 12. Se aprecia la aparición de diferentes picos en las siguientes posiciones: 25.27°, 37.97°, 47.98°, 53.76°, 54.99°, 62.57°, 70.20°, 74.90° y 82.03°, que de acuerdo con el PDF 01-071-1167 corresponden a los planos cristalográficos (101), (103), (200), (105), (211), (204), (220), (215) y (303) representativos del perfil polimorfo de la titania en su fase anatasa.

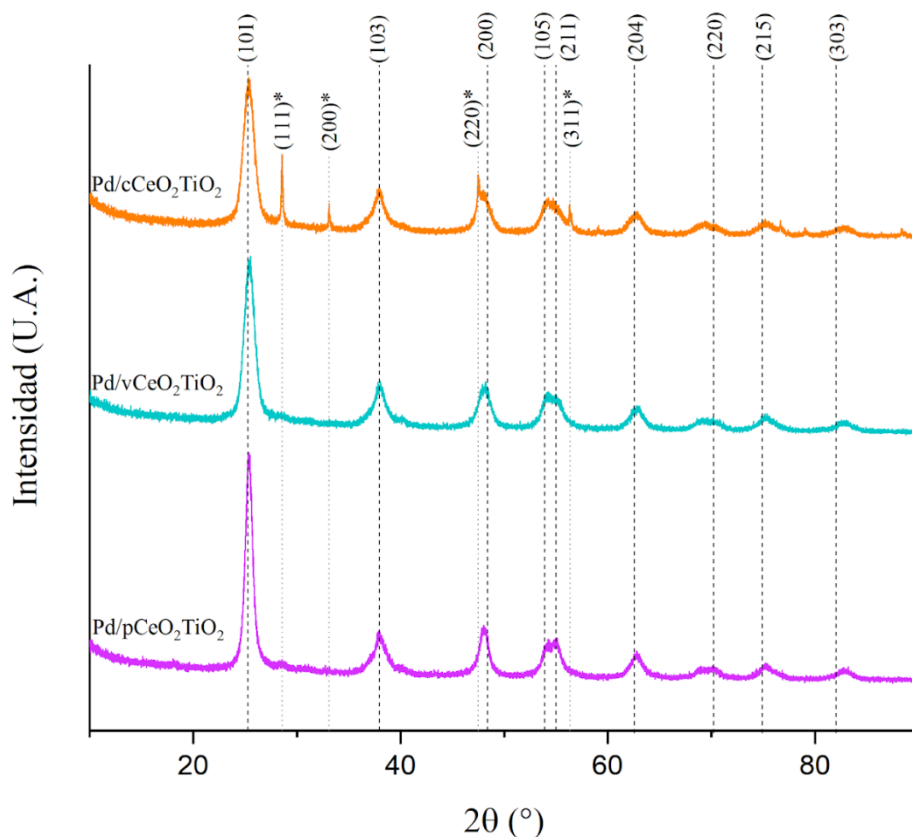
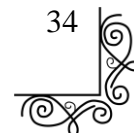


Figura 12. Difractogramas de rayos X del Pd/TiO₂ y de los nanocompositos de Pd/CeO₂-TiO₂ con diferentes morfologías: Nanocubos, nanovarillas y nanopoliedros.

A pesar de que los difractogramas se encuentran dominados por la señal del TiO₂, debido a que este fue el material utilizado en mayor cantidad para preparar los nanocompositos (97.5% p/p), en el difractograma Pd/cCeO₂-TiO₂ se puede observar la presencia de picos cuyas posiciones (28.55°, 33.08°, 47.49° y 56.35°) corresponden con los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) característicos del CeO₂ (acorde al PDF 01-078-0694). En el caso específico de los difractogramas



Pd/vCeO₂-TiO₂ y Pd/pCeO₂-TiO₂, solamente se puede apreciar el perfilamiento del pico en la posición 28.55° correspondiente al plano (111) del TiO₂. Al igual que con los difractogramas de los cristales de CeO₂ se calculó el tamaño de cristal de los nanocompositos con base en la aplicación de la ecuación de Scherrer al pico principal de cada difractograma, en este caso, el pico (1 0 1) de la titania, con la cual se obtuvieron tamaños de 7.1 nm para los Pd/cCeO₂-TiO₂, 7.9 nm para los Pd/vCeO₂-TiO₂, y 9.9 nm para los Pd/pCeO₂-TiO₂.

A pesar de las diferencias, en cuanto a la presencia e intensidad de los picos, con esta técnica de caracterización se logra comprobar la presencia de ambos óxidos metálicos en los nanocompositos. Sin embargo, es importante resaltar la ausencia de señales propias del Pd, lo cual puede ser atribuido a la baja cantidad (1% p/p) utilizada con respecto al resto de los componentes.

Área superficial específica BET

Las áreas superficiales de las muestras, obtenidas por el método BET de fisisorción de N₂, así como el volumen y tamaño de poro de estas se muestran en la Tabla 3. Se observa que las nanoformas de ceria pura obtuvieron valores de área superficial específica de 12.8 m²/g para el CeO₂ en forma de Nanocubos, 84.7 m²/g para los Nanopoliedros y 124.7 m²/g para el material en forma de nanovarilla. En el caso del volumen de poro, los vCeO₂ exhiben un valor mayor que el resto de los materiales de ceria pura (0.18 cm³/g) debido a que su estructura en forma de varilla les permite tener mayor profundidad de los poros,¹³ mientras que los cCeO₂ presentan el menor volumen de poro (0.02 cm³/g) debido a su estructura compacta.

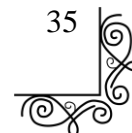


Tabla 3. Resultados obtenidos del análisis de Fisisorción de N₂.^a

Fotocatalizador	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
cCeO ₂	12.8	0.02	6.6
vCeO ₂	124.7	0.18	6.1
pCeO ₂	84.7	0.13	6.1
Pd/ TiO ₂	160.1	0.32	6.2
Pd/cCeO ₂ -TiO ₂	158.4	0.29	6.1
Pd/vCeO ₂ -TiO ₂	151.3	0.30	6.6
Pd/pCeO ₂ -TiO ₂	96.9	0.19	6.3

En el caso de los materiales nanocompositos Pd/xCeO₂-TiO₂, de igual manera se aprecia que, a pesar de que las propiedades se encuentran dominadas por el soporte Pd/TiO₂ (160.1 m²/g; 0.32 cm³/g; 6.2 nm), la morfología de la ceria condiciona ligeramente las propiedades texturales del material final. Obteniendo una tendencia de disminución, respecto al material Pd/TiO₂, del área superficial y el volumen de poro de la siguiente forma: Pd/TiO₂>Pd/cCeO₂-TiO₂>Pd/vCeO₂-TiO₂>Pd/pCeO₂-TiO₂. Mientras que los valores de tamaño de poro promedio son similares.

Espectroscopía UV-Vis

Las diferencias en las propiedades estructurales de los materiales se ven reflejadas en sus propiedades ópticas. A continuación se muestran los espectros de absorbancia obtenidos mediante espectroscopía UV-Vis para examinar las propiedades ópticas de los materiales de xCeO₂ puro y de Pd/xCeO₂-TiO₂.

^a El valor del área superficial por el método BET se considera con un error del 3.6%, el volumen y tamaño de poros con uno de 5.4%; estos errores se deben al equipo de fisisorción de N₂ utilizado.

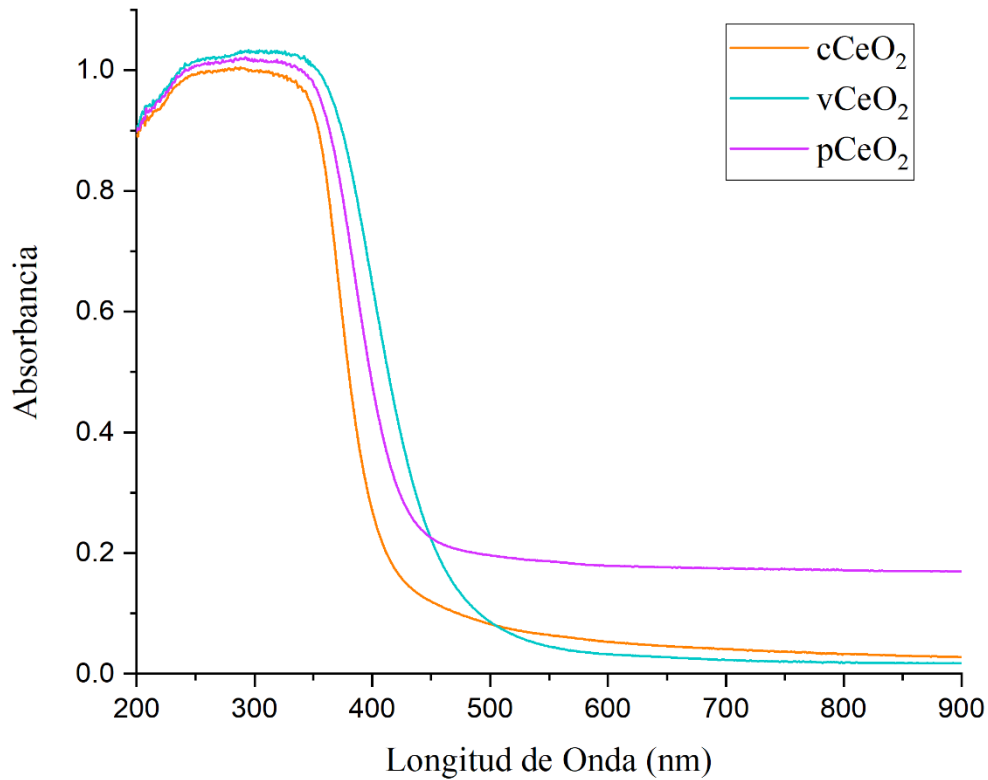


Figura 13. Espectros de absorción de los cristales de CeO₂ con diferentes morfologías: Nanocubos, nanovarillas y nanopoliedros.

Los espectros de absorción de la ceria muestran un decaimiento a partir de los 335 nm que inicia el borde de absorción de los materiales, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura.^{119,120} Sin embargo, los espectros de cada material presentan diferentes inclinaciones de la pendiente de modo que el borde de absorción se ve desplazado y finaliza en aproximadamente 451 nm (cCeO₂), 534 nm (vCeO₂) y 440 nm (pCeO₂), lo cual indica una absorción de energía diferente para cada material en el rango visible. Tal comportamiento influye en la banda prohibida de los materiales y puede observarse en el gráfico de Tauc hecho a partir de la corrección de Kubelka-Munk que se muestra a continuación.



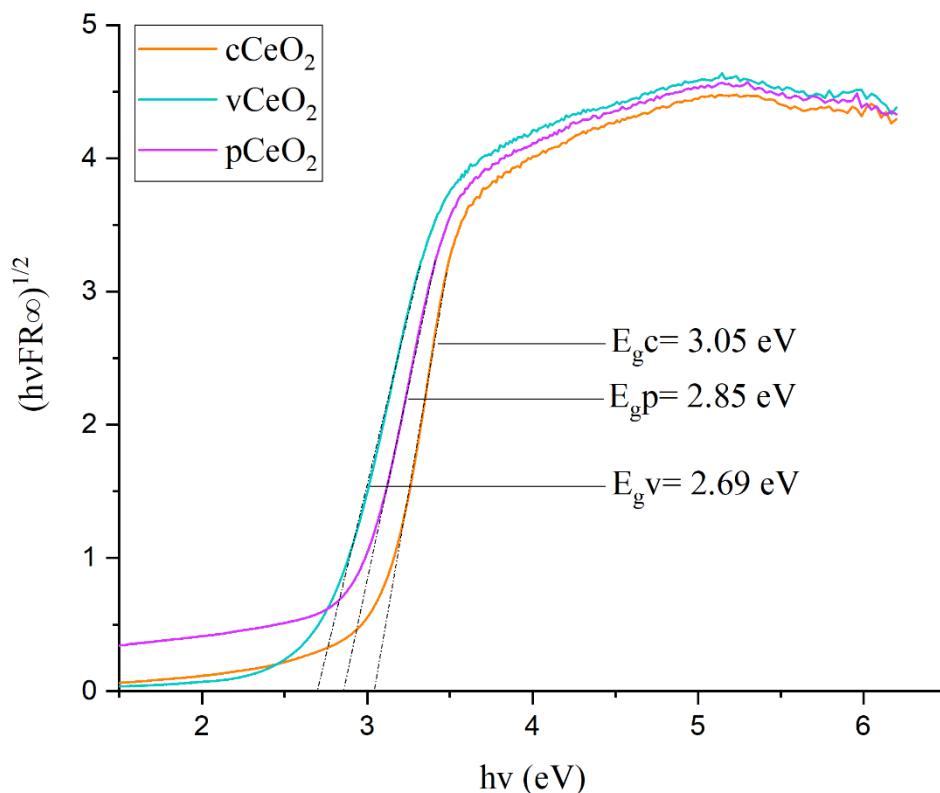
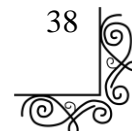


Figura 14. Gráfico de Tauc hecho a partir de la corrección de Kubelka-Munk del para determinar la banda prohibida de los cristales de CeO₂.

Las curvas muestran una zona con caída lineal que si se extrapolan hasta el eje x de las gráficas se obtiene el valor del ancho de la banda prohibida en eV de cada material. Los valores obtenidos para los nanomateriales de ceria muestran una tendencia de disminución del ancho de la banda prohibida con la siguiente forma: cCeO₂ (3.05 eV) > pCeO₂ (2.85 eV) > vCeO₂ (2.69 eV). Dicha tendencia está relacionada directamente con los tamaños de cristal determinados con la ecuación de Scherrer para cada nanoforma: cCeO₂ (20.2 nm) > pCeO₂ (8.2 nm) > vCeO₂ (7.1 nm).

En el gráfico de la Figura 15 se muestran los espectros obtenidos de la titania de referencia y de los diferentes nanocompositos sintetizados (Pd/cCeO₂-TiO₂, Pd/vCeO₂-TiO₂ y Pd/pCeO₂-TiO₂). Todos los materiales presentaron el espectro característico del TiO₂ (mayor cantidad en el material nanocompuesto) que exhibe un perfil de decaimiento en su borde de absorción que inicia en el orden de los 350 nm; sin embargo, la pendiente y el final de dicho borde es diferente para cada



material. Estas diferencias pueden ser atribuidas a la influencia de las nanoformas de ceria que componen los nanocompositos (Pd//xCeO₂-TiO₂).

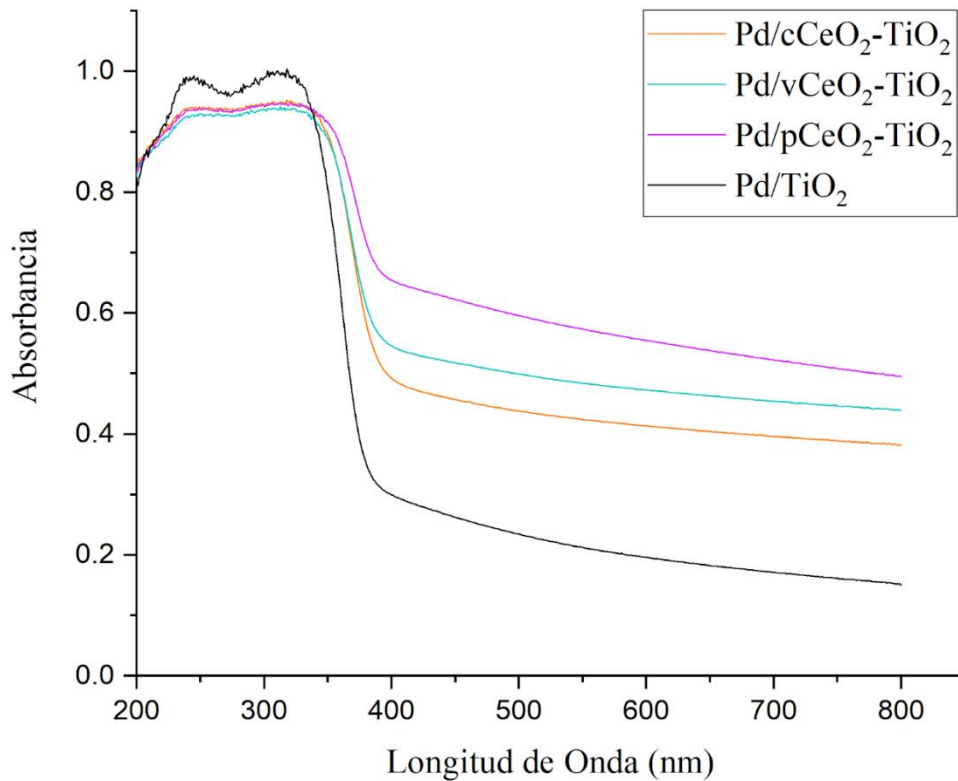
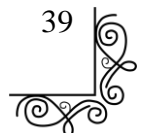


Figura 15. Espectros de UV-Vis de los nanocompositos de Pd/CeO₂-TiO₂ con diferentes morfologías de CeO₂: Nanocubos, nanovarillas y nanopoliedros.

Se puede notar el efecto de la incorporación del CeO₂ con diferentes morfologías en la titania, obteniéndose distintos valores del ancho de la banda prohibida de Tauc de cada material, como se muestra en el gráfico de Tauc hecho a partir de la corrección de Kubelka-Munk en la Figura 16. Estos resultados confirman que la presencia del CeO₂ provoca un desplazamiento en el borde de absorción respecto al material de referencia (2.92 eV), obteniendo valores de banda prohibida de Tauc de 2.26, 2.34 y 2.36 eV para el Pd/pCeO₂-TiO₂, Pd/vCeO₂-TiO₂ y Pd/cCeO₂-TiO₂, respectivamente. Dicho desplazamiento confirma la influencia de la ceria en los nanocompositos lo cual podría ser benéfico para sus propiedades fotocatalíticas.



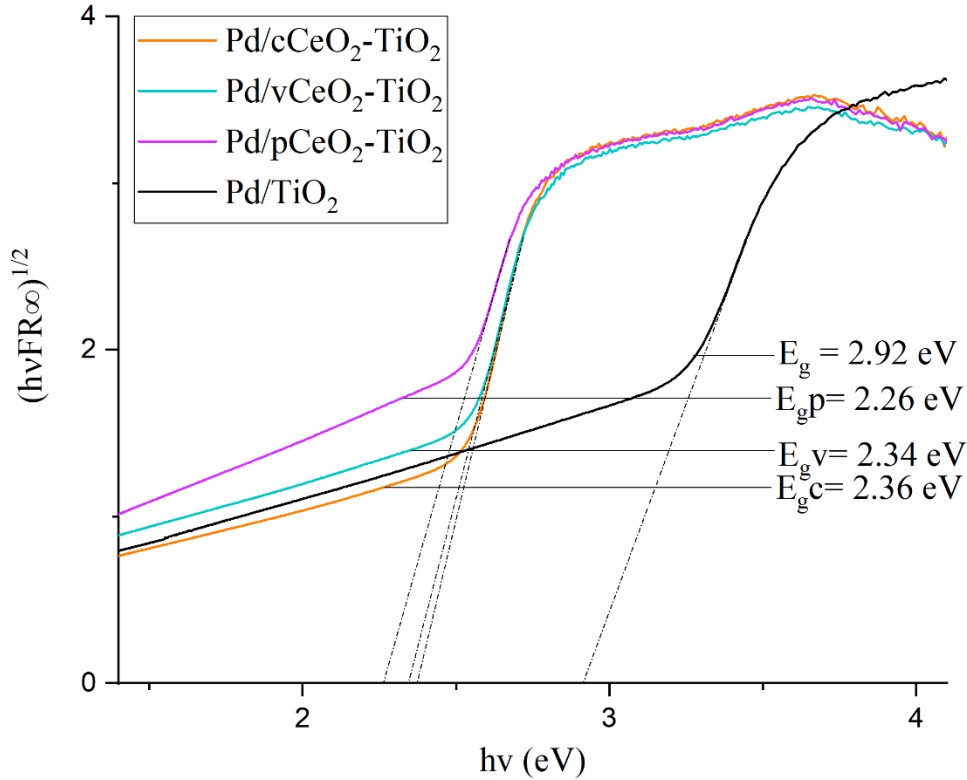


Figura 16. Gráfico de Tauc hecho a partir de la corrección de Kubelka-Munk del para determinar la banda prohibida de los nanocompositos sintetizados.

HR-TEM

Los diferentes nanomateriales sintetizados de ceria (cCeO₂, vCeO₂ y pCeO₂) así como los materiales nanocompositos Pd/xCeO₂-TiO₂ fueron analizados por microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 17 se muestran las micrográficas obtenidas a distintos aumentos de los materiales de CeO₂. En las imágenes A) y B) se observa que el nanomaterial cCeO₂ exhibe una morfología cúbica, mientras que las imágenes C) y D) muestran que el material vCeO₂ presenta morfología de varillas, finalmente las imágenes E) y F) revelan que con el material pCeO₂ se obtuvieron nanoformas poliédricas. En el caso de las imágenes tomadas a mayores aumentos B), D) y F), se pueden apreciar con mayor definición cada una de las nanoformas antes mencionadas con distintos tamaños de las nanoformas.

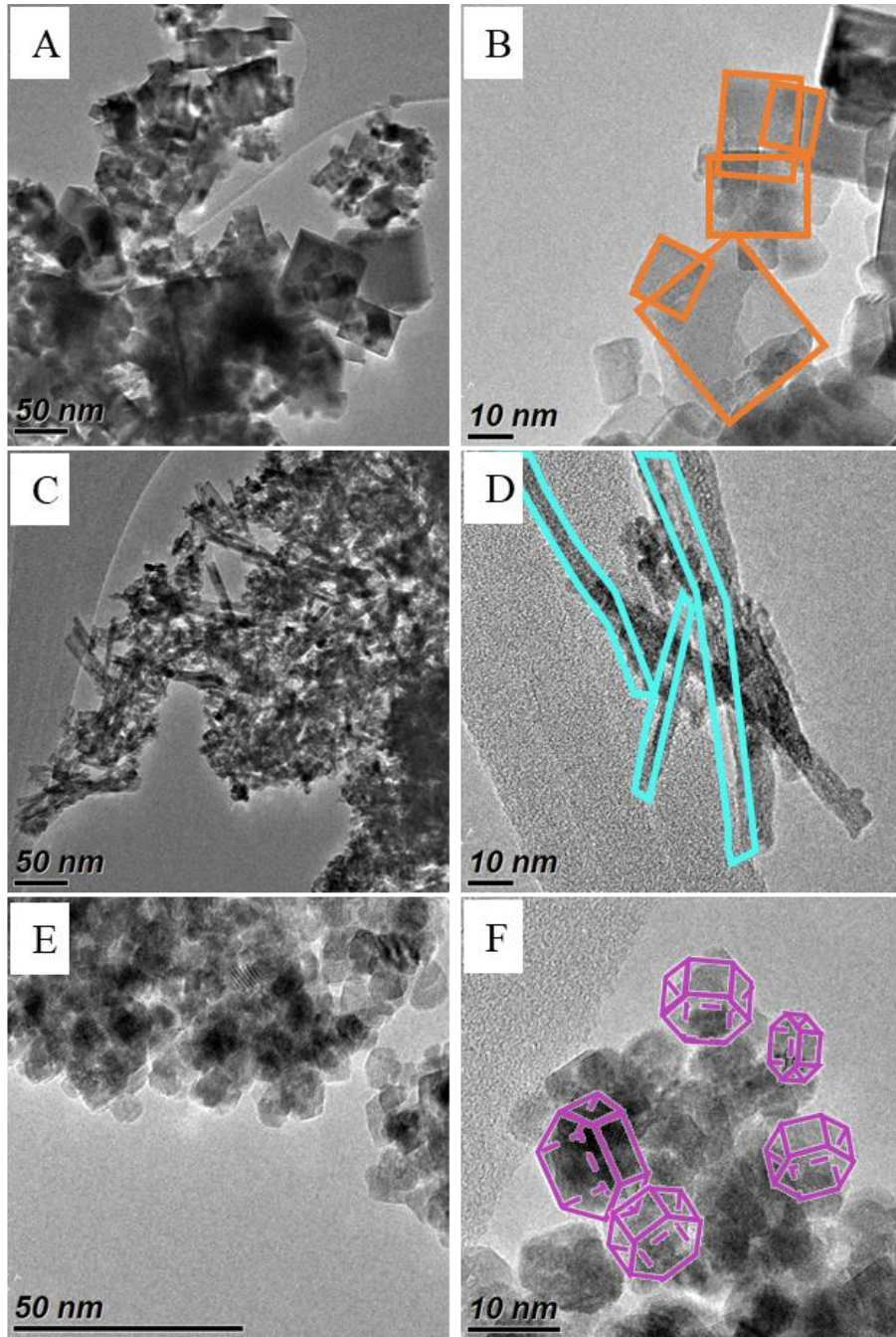
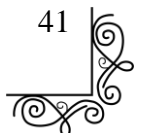


Figura 17. Imágenes obtenidas de los diferentes materiales de CeO_2 a bajas y altas magnificaciones: Nanocubos con A) y B), nanovarillas C) y D) y nanopoliedros E) y F).

En la Figura 18 se muestran los histogramas obtenidos del análisis estadístico ($n = 200$) para conocer la distribución de tamaño de los nanomateriales cCeO_2 (A), pCeO_2 (B) y vCeO_2 (C y D).



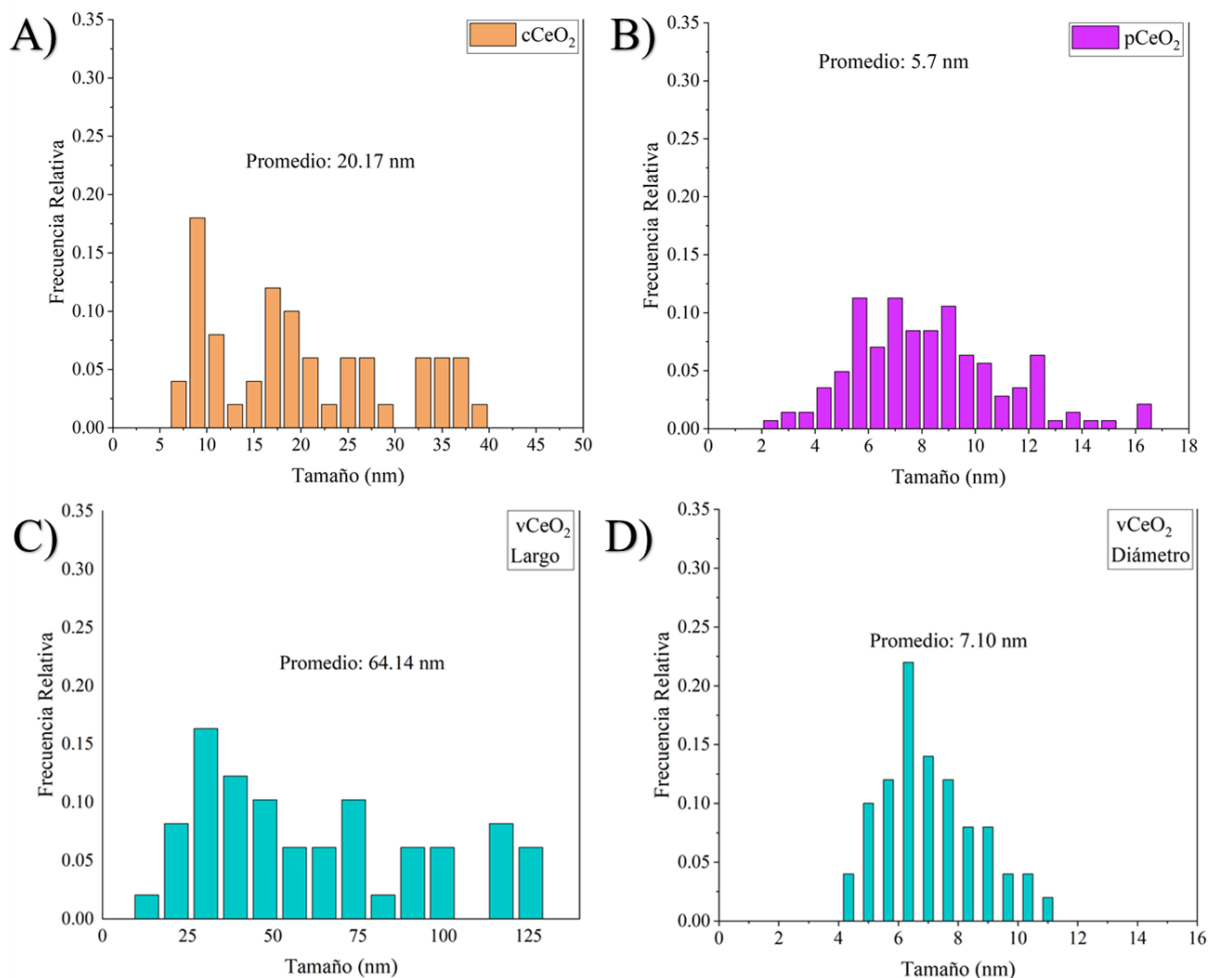


Figura 18. Histograma de la distribución de tamaños de los cristales de $x\text{CeO}_2$: A) Aristas de $c\text{CeO}_2$, B) diámetro de $p\text{CeO}_2$, C) largo de $v\text{CeO}_2$ y D) diámetro de $v\text{CeO}_2$.

Los nanocubos de CeO_2 tienen un tamaño de arista variado que va desde los 7 hasta los 39 nm, con un valor promedio de 20.2 nm. Los nanopoliedros tienen un diámetro con una distribución poco variable ya que estos tamaños se encuentran entre 4.5 y 8.5 nm, con la mayor acumulación de tamaño (85%) entre 4.5 y 6.5 nm con un valor promedio de 5.7 nm. En el caso de las nanovarillas se puede observar que, además de presentar una distribución de longitud bastante irregular, los tamaños van desde 13 hasta 125 nm con un promedio de 64.1 nm. Por el contrario, dichas varillas tienen una distribución de diámetro bastante regular con una acumulación del orden de 80% entre 5 y 9 nm, con un valor promedio de 7.1 nm.

Estos resultados confirman que el método de síntesis hidrotermal y las variaciones de la temperatura y pH realizadas, permiten obtener los nanocubos, nanovarillas y nanopoliedros de CeO_2 deseados.

En la Figura 19 se muestran imágenes en alta definición y parte del tratamiento para la determinación de la distancia interplanar de los materiales: cCeO_2 (A), vCeO_2 (B) y pCeO_2 (C). Las distancias interplanares obtenidas en cada una de las imágenes es de 0.268 nm (A), 0.274 nm (B) y 0.263 nm (C) que, de acuerdo con el archivo PDF 01-071-1167, corresponden al plano (200) de la ceria (0.270 nm). Lo cual es acorde a los resultados obtenidos por XRD.

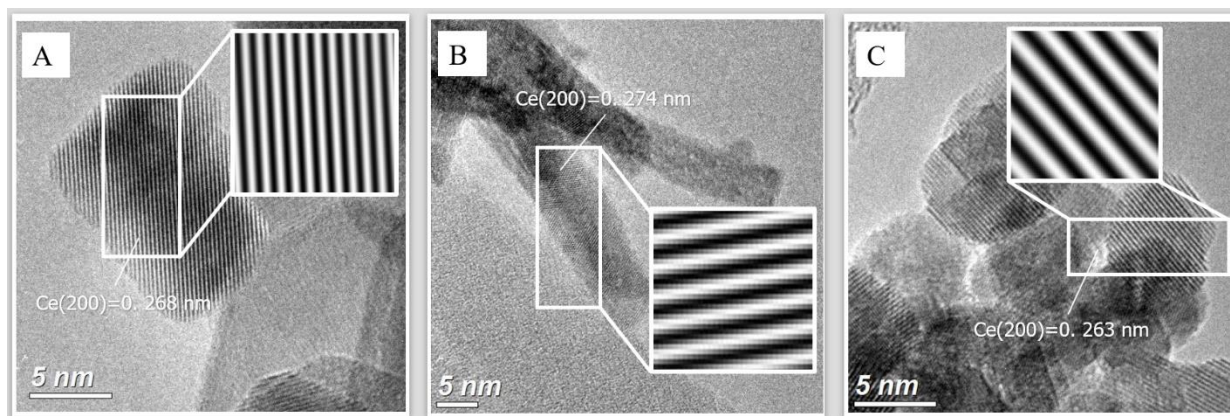
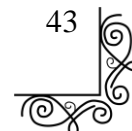


Figura 19. Distancias interplanares obtenidas a partir del análisis de imágenes de HR-TEM de los cristales de $x\text{CeO}_2$: A) x =cubos, B) x =varillas, C) x =poliedros.

También se observaron por HR-TEM los nanocompuestos obtenidos. En la siguiente figura se muestran las micrografías de cada material de $\text{Pd}/x\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$.

En la Figura 20 se muestran micrografías obtenidas de los materiales nanocompuestos A) $\text{Pd}/\text{cCeO}_2\text{-TiO}_2$, B) $\text{Pd}/\text{vCeO}_2\text{-TiO}_2$ y C) $\text{Pd}/\text{pCeO}_2\text{-TiO}_2$. Se puede observar la interacción entre los componentes de los nanocompuestos: las nanoformas de ceria (cubos, varillas y poliedros), la titanía y el Pd. En cada muestra se observa que existen zonas mayoritarias donde se encuentran los agregados de titanía en contacto con el Pd y la ceria. Las partículas de titanía se muestran como pequeñas partículas con forma hexagonal bien definida de aproximadamente 7.4 nm las cuales exhiben el mismo orden de magnitud que las calculadas con la ecuación de Scherrer en el análisis de XRD. La ceria se detecta en proporciones menores como era de esperarse debido al porcentaje



en peso con el que se sintetizaron los nanocompositos (2.5% p/p). Además, se pueden observar zonas más oscuras (de mayor contraste) presumiblemente debido a la presencia del Pd con morfología de esferas oscuras de aproximadamente 5 nm de diámetro. Estos resultados confirman la formación de los nanocompositos Pd/xCeO₂-TiO₂.

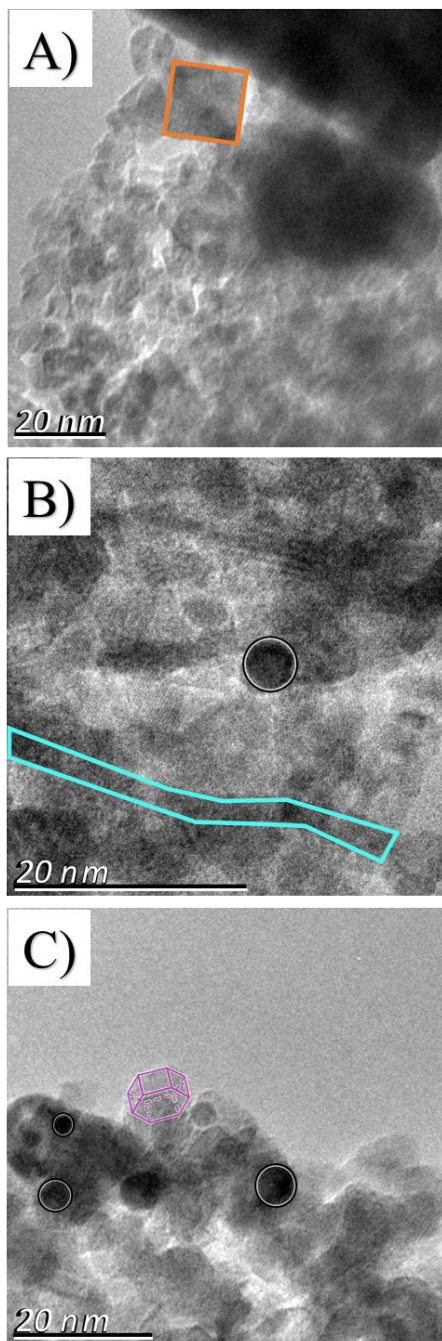


Figura 20. Nanocompositos de Pd/xCeO₂-TiO₂: A) x=cubos, B) x=varillas y C) x=poliedros.



Actividad fotocatalítica en la producción de H₂

En la Figura 21 se muestran los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica con los materiales nanocompuestos sintetizados (Pd/cCeO₂-TiO₂, Pd/vCeO₂-TiO₂ y Pd/pCeO₂-TiO₂) y el material de referencia (Pd/TiO₂), en la reacción de foto-reformado de metanol:agua para producción de H₂ con luz UV y luz visible.

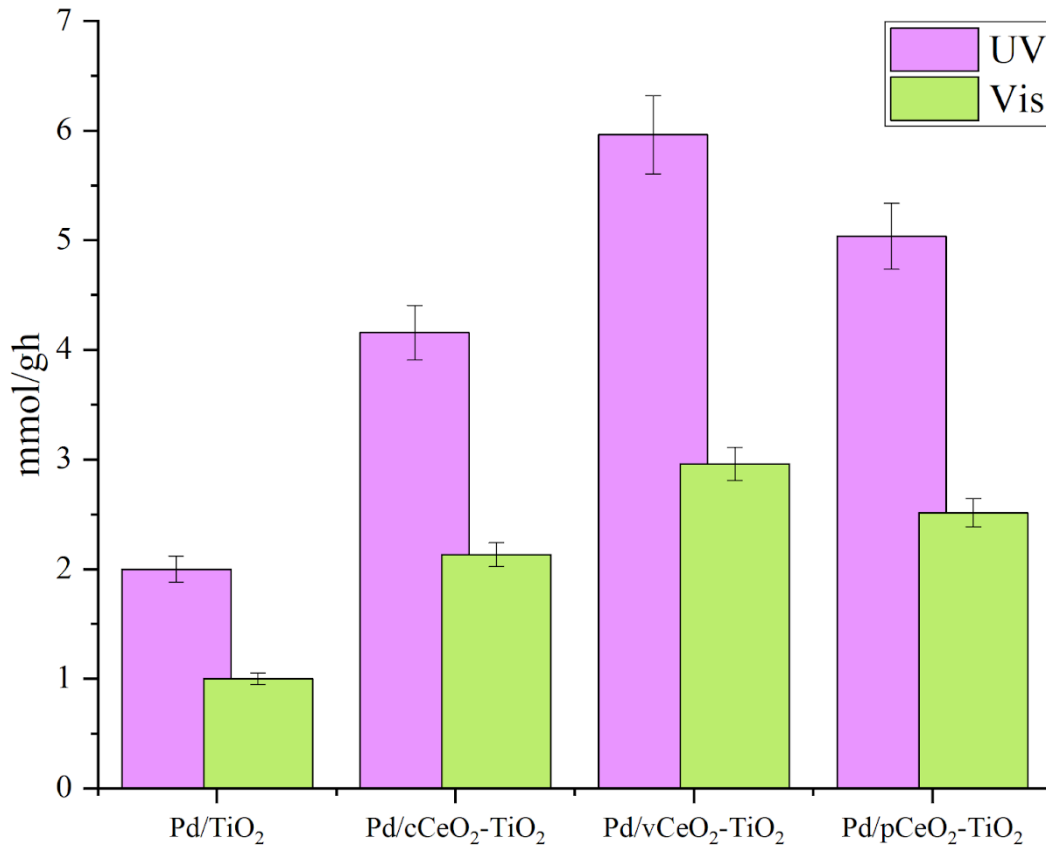
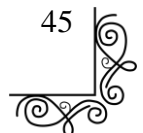


Figura 21. Cantidad de H₂ producido bajo radiación UV y visible durante la evaluación fotocatalítica de los nanocompuestos.

De manera general se observa, que todos los materiales exhibieron mejor comportamiento bajo excitación con luz UV que con luz visible. Asimismo, se observa que los materiales nanocompuestos Pd/cCeO₂-TiO₂, Pd/vCeO₂-TiO₂ y Pd/pCeO₂-TiO₂, mejoran la producción de H₂ respecto al material de referencia Pd/TiO₂. De igual forma se puede apreciar que el fotocatalizador que contiene nanovarillas de ceria (Pd/vCeO₂-TiO₂) genera mayor cantidad producción de H₂, bajo



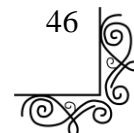
luz UV (5.9 mmol/g h) y luz visible (2.95 mmol/g h), comparado con los nanocompositos que contienen nanocubos (Pd/cCeO₂-TiO₂) y nanopoliedros (Pd/pCeO₂-TiO₂) de ceria. En el caso de los resultados obtenidos bajo iluminación con luz UV, el fotocatalizador Pd/vCeO₂-TiO₂ presentó en el orden de 1.21, 1.43 y 3.0 veces mayor fotoproducción de H₂ que los fotocatalizadores Pd/pCeO₂-TiO₂, Pd/cCeO₂-TiO₂ y Pd/TiO₂ respectivamente. Mientras que con luz visible, el incremento en la fotoproducción de H₂ lograda con el mejor material (Pd/vCeO₂-TiO₂) fue en el orden de 1.18, 1.37 y 2.95 veces comparado con los fotocatalizadores Pd/pCeO₂-TiO₂, Pd/cCeO₂-TiO₂ y Pd/TiO₂ respectivamente.

Estos resultados indican que la adición de las distintas nanoformas (varillas, cubos y poliedros) de CeO₂ en el TiO₂ provoca el incremento de la actividad fotocatalítica, en términos de producción de H₂, lo cual podría deberse a una posible disminución en el proceso de recombinación de los pares e⁻-h⁺.

Con la finalidad de investigar el efecto de la recombinación de los portadores de carga (e⁻/h⁺) e intentar correlacionar dichas propiedades con la mejora en la actividad fotocatalítica mostrada por los catalizadores modificados con nanoformas de ceria, los distintos nanomateriales sintetizados fueron caracterizados por espectroscopía de fotoluminiscencia.

Fotoluminiscencia (PL)

En la Figura 22 se muestran los espectros de fotoluminiscencia obtenidos de los materiales Pd/xCeO₂-TiO₂ sintetizados y del material de referencia (Pd/TiO₂), bajo excitación UV (365 nm) y luz visible (425 nm) respectivamente. Bajo excitación con luz UV (Figura 22A), todos los fotocatalizadores muestran una señal de emisión ubicada entre los 415 y 450 nm. Esta señal es característica de la fase cristalina anatasa del TiO₂ y está asociada a la recombinación de cargas correspondiente a transiciones electrónicas entre bandas y estados localizados. Específicamente, están asociados con la banda de valencia/conducción y con estados localizados desocupados/ocupados, respectivamente.^{20,121,122} Como se puede observar, las diferencias más significativas entre los espectros de cada fotocatalizador corresponden a la intensidad de la señal generada. En este sentido, se sabe que a mayor señal de fotoluminiscencia mayor es el proceso de



recombinación de los portadores de carga (e^-/h^+). La intensidad de fotoluminiscencia emitida por los materiales sigue esta tendencia: $\text{Pd}/\text{TiO}_2 > \text{Pd}/\text{cCeO}_2\text{-TiO}_2 > \text{Pd}/\text{pCeO}_2\text{-TiO}_2 > \text{Pd}/\text{vCeO}_2\text{-TiO}_2$. Bajo excitación con luz visible (Figura 22B) se logra apreciar una situación similar. En este caso, los eventos de desexcitación se refieren a estados electrónicos localizados relacionados con defectos en la red, generando señales débiles en la región de 500-560 nm.^{20,121,122}

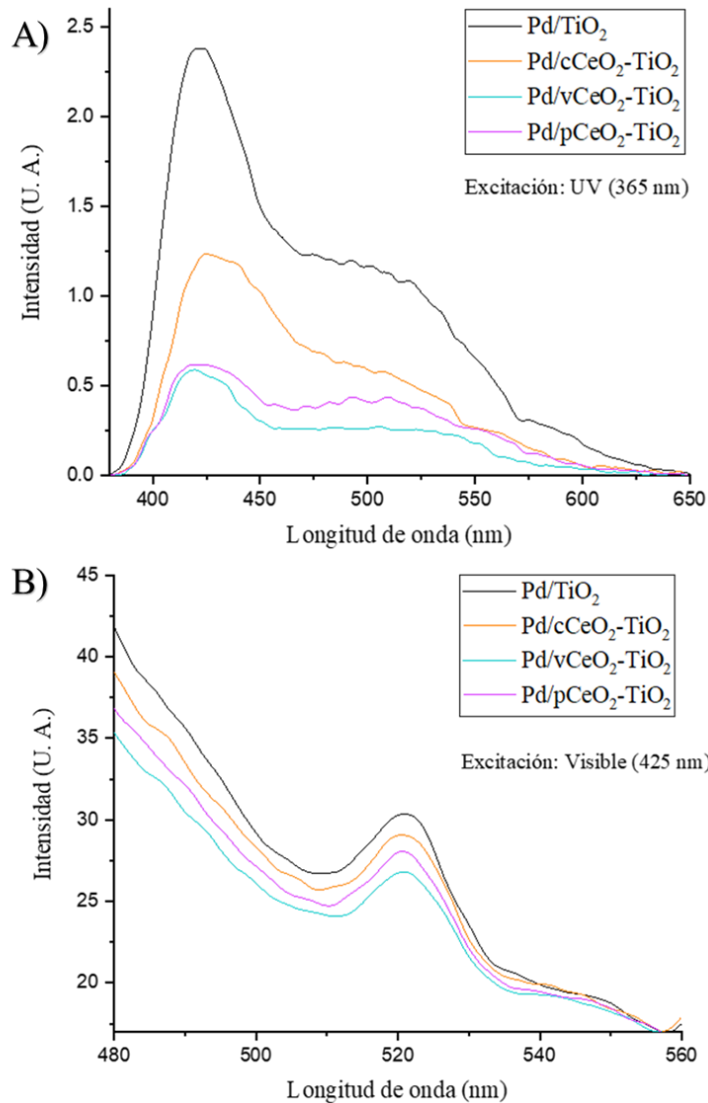
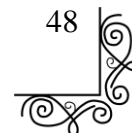


Figura 22. Espectros de fotoluminiscencia en el rango A) UV y B) visible de los nanocompositos ($\text{Pd}/\text{xCeO}_2\text{-TiO}_2$) y el material de referencia.

Correlacionando estos resultados con los de producción de H₂, se corrobora que el aumento en la actividad fotocatalítica (producción de H₂) está directamente relacionada con el proceso de



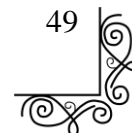
disminución de la recombinación de cargas. En general, los tres fotocatalizadores nanocompositos presentan una intensidad de fotoluminiscencia más baja que el material de referencia (Pd/TiO₂), lo que indica que la captura de electrones con la adición de la ceria mejora la vida útil promedio de los portadores de carga generados en el material tras la excitación UV. De igual forma se observa que el nanocomposito que menos luminiscencia emite (Pd/vCeO₂-TiO₂), fue el que presentó mayor fotoactividad. Lo anterior indica que la adición de las nanovarillas de CeO₂ permite un mayor retardo en el proceso de recombinación, lo que permite una mayor interacción de los h⁺ con el metanol y el agua para generar los H⁺ y una mayor disponibilidad de e⁻ para formar las moléculas de H₂.



Capítulo V. Conclusiones

Con base en el análisis de los resultados de la síntesis y caracterización de los nanocompositos de Pd/xCeO₂-TiO₂ se pueden establecer las siguientes conclusiones:

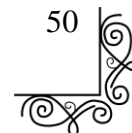
- Fue posible obtener materiales nanocompositos (con el método de microemulsión inversa) de Pd/xCeO₂-TiO₂, con diferentes morfologías (cubos, varillas y poliedros) de CeO₂, los cuales presentaron distinta actividad fotocatalítica en función de la morfología de CeO₂ obtenida.
- Las imágenes obtenidas por TEM demostraron que la variación de la temperatura y molaridad de NaOH en el método hidrotérmal permitió la obtención de nanocería con morfología cúbica, de varillas y de poliedros.
- La incorporación de las diferentes nanoformas de CeO₂ (cubos, varillas y poliedros) permitió disminuir la banda prohibida de 2.92 eV, para el material de referencia Pd/TiO₂, a 2.3 eV (promedio) para los materiales nanocompositos Pd/xCeO₂-TiO₂.
- Los resultados de PL demostraron que el mejor fotocatalizador Pd/vCeO₂-TiO₂ es el que menos fotoluminiscencia emite, lo que indica que en este material hay una menor tasa de recombinación de los pares e⁻/h⁺ y en consecuencia su actividad aumenta, por lo que fue el material con mayor producción de H₂ en la reacción de fotorreformado de metanol:agua tanto con luz UV como con luz visible.



Capítulo VI. Alcances y trabajo a Futuro

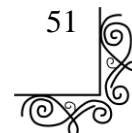
Los resultados obtenidos con la investigación del presente trabajo pueden funcionar para condiciones controladas en laboratorio, sin embargo, todavía es necesario desarrollar los procesos para aplicar los materiales a situaciones de la vida real. Para lo anterior es necesario:

- La síntesis para obtener los fotocatalizadores de $\text{Pd}/x\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ con x =varillas se debe optimizar para obtener un material con una mejor dispersión y una distribución de tamaños de partícula más uniforme.
- Los materiales obtenidos deben someterse a las debidas pruebas de toxicidad para validar su aplicación sin perjudicar el medio ambiente ni la salud humana.
- Es necesario desarrollar un método de síntesis viable a nivel industrial y mejorar el proceso para hacerlo más sostenible.
- Lo anterior para lograr la producción de un material de bajo costo, eficiente y sostenible tanto en su síntesis como en su aplicación para producción de H_2 a nivel industrial.



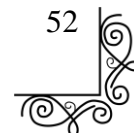
Referencias

- (1) Aguirre Nieto, D. A. Fotocatálisis Del Agua Para La Producción de Hidrógeno a Partir de Filamentos de Tungsteno Como Fotoánodos. *instnameUniversidad los Andes* **2014**.
- (2) Minic, D. *Hydrogen Energy - Challenges and Perspectives*; InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/2824>.
- (3) Sapiña Navarro, F. *El Reto Energético: Gestionando El Legado de Prometeo*; Universitat de València, Ed.; 2011; Vol. 28.
- (4) *La Energía Del Hidrogeno*; Miguel Ángel Laborde, F. R. G., Ed.; Madrid, España, 2010.
- (5) Natalia Robayo Perdomo. Energías Renovables: “La Nueva Economía” y Su Impacto Ambiental, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, 2016.
- (6) Morales Ramos, A. C.; Pérez Figueroa, M.; Pérez Gallardo, J. R.; Almaraz, S. D. L. Energías Renovables y El Hidrógeno: Un Par Prometedor En La Transición Energética de México. *Investig. y Cienc. la Univ. Autónoma Aguascalientes* **2017**, 25 (70), 92–101. <https://doi.org/10.33064/iycuaa2017701856>.
- (7) *DOF - Diario Oficial de la Federación*. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5466651&fecha=22/12/2016#gsc.tab=0 (accessed 2022-10-20).
- (8) Villavicencio, D. H.; Millan, J. C. La Transición Energética En México: Disyuntivas, Tensiones y Avances En La Ejecución Del Proyecto Nacional. *Caravelle* **2020**, 115 (115), 25–40. <https://doi.org/10.4000/caravelle.8635>.
- (9) Energos. *Energía solar en México: su potencial y aprovechamiento*. CIEP. <https://ciep.mx/energia-solar-en-mexico-su-potencial-y-aprovechamiento/> (accessed 2022-



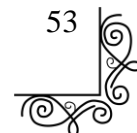
08-24).

- (10) Secretaría de Energía. Boletín No. 7. *Energías Limpias*. Ciudad de México December 2015.
- (11) Ramos, M. A. A. Síntesis de Un Material Compuesto de G-C₃N₄-TiO₂ Para Producción De Hidrógeno Por Fotocatálisis, UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO, 2019.
- (12) Del, M.; Jul, C. C.; Delgado, M. S.; Rodríguez, L. Modelado de Sistemas de Electrolisis Alcalina Para La Producción de Hidrógeno a Partir de Energías Renovables. *An. la Real Acad. Dr. España* **2018**, 3 (1), 19–36.
- (13) Yao, X.; Chen, L.; Cao, J.; Yang, F.; Tan, W.; Dong, L. Morphology and Crystal-Plane Effects of CeO₂ on TiO₂/CeO₂ Catalysts during NH₃-SCR Reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57 (37), 12407–12419. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02830>.
- (14) Faizi, M. F. Evaluación Del Efecto de Un Catalizador Tipo Perovskita Dopado Con Europio En La Generación Fotocatalítica de Hidrógeno a Partir de Soluciones Acuosas de EDTA Bajo Irradiación UV – Vis Artificial, 2018.
- (15) MARIN, D. S.; info:eu-repo/dai/mx/cvu/861329. Efecto Del Bi₂O₃ En Las Heterouniones Bi₂O₃/ g-C₃N₄ y Bi₂O₃/TiO₂ Para Producción de H₂. **2019**.
- (16) TORRES, M. O. F.; info:eu-repo/dai/mx/cvu/845200. Síntesis y Caracterización de Materiales de G-C₃N₄ Dopados Con Zn Para La Producción de H₂ Mediante Fotocatálisis. **2019**.
- (17) Caudillo-Flores, U.; Fuentes-Moyado, S.; Alonso-Núñez, G.; Barba-Nieto, I.; Fernández-García, M.; Kubacka, A. Pd-Sn Promoted NbO_x/TiO₂ Catalysts for Hydrogen Photoproduction: Effect of Pd-Sn Interaction on Charge Handling and Reaction Mechanism. *Chem. Eng. J.* **2023**, 457, 141134. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.141134>.
- (18) Caudillo-Flores, U.; Muñoz-Batista, M. J.; Kubacka, A.; Fernández-García, M. Pd-Pt Bimetallic Nb-Doped TiO₂ for H₂ Photo-Production: Gas and Liquid Phase Processes. *Mol.*

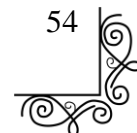


Catal. **2020**, *481*, 110240. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2018.11.011>.

- (19) Caudillo-Flores, U.; Muñoz-Batista, M. J.; Fernández-García, M.; Kubacka, A. Bimetallic Pt-Pd Co-Catalyst Nb-Doped TiO₂ Materials for H₂ Photo-Production under UV and Visible Light Illumination. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *238*, 533–545. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.07.047>.
- (20) Caudillo-Flores, U.; Muñoz-Batista, M. J.; Cortés, J. A.; Fernández-García, M.; Kubacka, A. UV and Visible Light Driven H₂ Photo-Production Using Nb-Doped TiO₂: Comparing Pt and Pd Co-Catalysts. *Mol. Catal.* **2017**, *437*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.04.035>.
- (21) Caudillo-Flores, U.; Barba-Nieto, I.; Muñoz-Batista, M. J.; Motta Meira, D.; Fernández-García, M.; Kubacka, A. Thermo-Photo Production of Hydrogen Using Ternary Pt-CeO₂-TiO₂ Catalysts: A Spectroscopic and Mechanistic Study. *Chem. Eng. J.* **2021**, *425*, 130641. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130641>.
- (22) Barba-Nieto, I.; Caudillo-Flores, U.; Gómez-Cerezo, M. N.; Kubacka, A.; Fernández-García, M. Boosting Pt/TiO₂ Hydrogen Photoproduction through Zr Doping of the Anatase Structure: A Spectroscopic and Mechanistic Study. *Chem. Eng. J.* **2020**, *398*, 125665. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.125665>.
- (23) Caudillo-Flores, U.; Barba-Nieto, I.; Gómez-Cerezo, M. N.; Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M.; Kubacka, A. Toward the Green Production of H₂: Binary Pt-Ru Promoted Nb-TiO₂ Based Photocatalysts. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (18), 15671–15683. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03796>.
- (24) Ortega, Y. Modificación de Las Propiedades de Los Óxidos de Titanio y de Cerio Mediante Dopado Con Carbono y Nitrógeno. Influencia Sobre La Interacción Metal-Soporte. *Tesis Dr. UCLM* **2012**.
- (25) Zhan, S. W.; Tseng, W. Bin; Tseng, W. L. Impact of Nanoceria Shape on Degradation of Diethyl Paraoxon: Synthesis, Catalytic Mechanism, and Water Remediation Application.

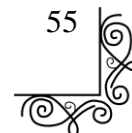


- Environ. Res.* **2020**, *188*, 109653. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2020.109653>.
- (26) Cano-Franco, J. C.; Álvarez-Láinez, M. Effect of CeO₂ Content in Morphology and Optoelectronic Properties of TiO₂-CeO₂ Nanoparticles in Visible Light Organic Degradation. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2019**, *90*, 190–197. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.10.017>.
- (27) Ho, C.; Yu, J. C.; Kwong, T.; Mak, A. C.; Lai, S. Morphology-Controllable Synthesis of Mesoporous CeO₂ Nano- and Microstructures. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (17), 4514–4522. <https://doi.org/10.1021/cm0507967>.
- (28) Repsol. *Energía primaria: ¿qué es y cuáles son las principales fuentes?*. Repsol. <https://www.repsol.com/es/energia-innovacion/energia-futuro/transicion-energetica/energia-primaria/index.cshtml> (accessed 2022-08-26).
- (29) Arellano, A. P. Generación De Hidrógeno Mediante Fotoelectrocatalisis Con Fotoánodos De Circonato De Bario Dopado Con Tierras Raras, 2018.
- (30) IEA. *Global hydrogen review 2021*, IEA, Paris. <https://www.iea.org/reports/hydrogen> (accessed 2022-08-26).
- (31) Dincer, I. Green Methods for Hydrogen Production. In *International Journal of Hydrogen Energy*; Pergamon, 2012; Vol. 37, pp 1954–1971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>.
- (32) Dincer, I.; Acar, C. Review and Evaluation of Hydrogen Production Methods for Better Sustainability. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *40* (34), 11094–11111. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.035>.
- (33) Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. A Comparative Overview of Hydrogen Production Processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon January 1, 2017, pp 597–611. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.
- (34) Yañez Cruz, M. G. Generación de Hidrógeno Mediante Ruptura Fotocatalítica Del Agua:



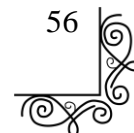
Estrategias Para Mejorar Su Producción y Uso Del Bi₂O₃ Nanoestructurado. In *Proceedings Ciencias Multidisciplinarias*; 2020; pp 56–72. <https://doi.org/10.35429/p.2020.4.56.72>.

- (35) Ledezma, J. H. C. Desarrollo de Un Metodo de Eliminacion de Escherichia Coli En Agua Usando Un Proceso Avanzado de Oxidacion (PAO). *UDLAP* **2009**.
- (36) Hincapié-Mejía, G. M.; Ocampo, D.; Restrepo, G. M.; Marín, J. M. Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas Al Tratamiento de Aguas de Lavado de La Producción de Biodiesel. *Inf. Tecnol.* **2011**, 22 (2), 33–42. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642011000200005>.
- (37) Roberto, C.; Bilmes S, B. M. Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica. En: Fotocatálisis Heterogénea. *Red CYTED VIII-G* **2001**, 3, 101.
- (38) Guarín-Llanes, C. Y.; Mera-Benavides, A. Fotocatálisis Heterogénea Con Tio₂ Para El Tratamiento De Desechos Líquidos Con Presencia Del Indicador Verde De Bromocresol. *Rev. Ing. Univ. Medellín* **2011**, 10 (19), 79–87.
- (39) Zhu, J.; Zäch, M. Nanostructured Materials for Photocatalytic Hydrogen Production. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. August 2009, pp 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.003>.
- (40) Fontelles-Carceller, O.; Muñoz-Batista, M. J.; Conesa, J. C.; Fernández-García, M.; Kubacka, A. UV and Visible Hydrogen Photo-Production Using Pt Promoted Nb-Doped TiO₂ Photo-Catalysts: Interpreting Quantum Efficiency. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 216 (216), 133–145. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.022>.
- (41) Fajrina, N.; Tahir, M. A Critical Review in Strategies to Improve Photocatalytic Water Splitting towards Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd January 8, 2019, pp 540–577. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.200>.
- (42) Joya, K. S.; De Groot, H. J. M. Biomimetic Molecular Water Splitting Catalysts for Hydrogen Generation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, 37 (10), 8787–8799.

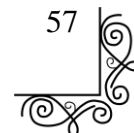


<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.139>.

- (43) Yagi, M.; Syouji, A.; Yamada, S.; Komi, M.; Yamazaki, H.; Tajima, S. Molecular Catalysts for Water Oxidation toward Artificial Photosynthesis. *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2009, pp 139–147. <https://doi.org/10.1039/b811098k>.
- (44) Cady, C. W.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. Functional Models for the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II. *Coordination Chemistry Reviews*. Coord Chem Rev February 2008, pp 444–455. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.06.002>.
- (45) Durán-Álvarez, J. C.; Avella, E.; Zanella, R. Descontaminación de Agua Utilizando Nanomateriales y Procesos Fotocatalíticos. *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología* **2015**, 8 (14), 17–39. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2015.14.52510>.
- (46) Ahmad, H.; Kamarudin, S. K.; Minggu, L. J.; Kassim, M. Hydrogen from Photo-Catalytic Water Splitting Process: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 43, 599–610. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.10.101>.
- (47) Highfield, J. G.; Chen, M. H.; Nguyen, P. T.; Chen, Z. Mechanistic Investigations of Photo-Driven Processes over TiO₂ by in-Situ DRIFTS-MS: Part 1. Platinization and Methanol Reforming. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2 (9), 991–1002. <https://doi.org/10.1039/b907781m>.
- (48) Chiarello, G. L.; Aguirre, M. H.; Selli, E. Hydrogen Production by Photocatalytic Steam Reforming of Methanol on Noble Metal-Modified TiO₂. *J. Catal.* **2010**, 273 (2), 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.05.012>.
- (49) Kandiel, T. A.; Ivanova, I.; Bahnemann, D. W. Long-Term Investigation of the Photocatalytic Hydrogen Production on Platinized TiO₂: An Isotopic Study. In *Energy and Environmental Science*; The Royal Society of Chemistry, 2014; Vol. 7, pp 1420–1425. <https://doi.org/10.1039/c3ee41511b>.
- (50) Zhang, C.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Zhao, S.; Fang, J.; Sheng, X. In Situ Doping of Pt Active Sites via Sn in Double-Shelled TiO₂ Hollow Nanospheres with Enhanced Photocatalytic

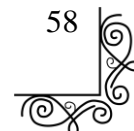


- H₂ Production Efficiency. *New J. Chem.* **2017**, *41* (19), 11089–11096. <https://doi.org/10.1039/c7nj02435e>.
- (51) Ma, Y.; Wang, X.; Jia, Y.; Chen, X.; Han, H.; Li, C. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chemical Reviews*. American Chemical Society October 8, 2014, pp 9987–10043. <https://doi.org/10.1021/cr500008u>.
- (52) Al-Azri, Z. H. N.; Chen, W. T.; Chan, A.; Jovic, V.; Ina, T.; Idriss, H.; Waterhouse, G. I. N. The Roles of Metal Co-Catalysts and Reaction Media in Photocatalytic Hydrogen Production: Performance Evaluation of M/TiO₂ Photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in Different Alcohol-Water Mixtures. *J. Catal.* **2015**, *329*, 355–367. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.005>.
- (53) Chiarello, G. L.; Forni, L.; Selli, E. Photocatalytic Hydrogen Production by Liquid- and Gas-Phase Reforming of CH₃OH over Flame-Made TiO₂ and Au/TiO₂. *Catal. Today* **2009**, *144* (1–2), 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.023>.
- (54) El-Roz, M.; Bazin, P.; Daturi, M.; Thibault-Starzyk, F. On the Mechanism of Methanol Photooxidation to Methylformate and Carbon Dioxide on TiO₂: An Operando-FTIR Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (17), 11277–11283. <https://doi.org/10.1039/c5cp00726g>.
- (55) Europa Press. *Un nuevo material podría convertir el agua en el combustible del futuro*. https://www.iagua.es/noticias/ep/nuevo-material-podria-convertir-agua-combustible-futuro?utm_source=iAgua+Actualidad&utm_campaign=1f32351fc0-Diario_19062018_COPY_01&utm_medium=email&utm_term=0_8ff5bc1576-1f32351fc0-304821825 (accessed 2022-08-26).
- (56) Fontelles Carceller, O. Estudio de Fotocatalizadores Avanzados Con Actividad Bajo Iluminación Solar Para La Fotogeneración de Hidrógeno., Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2018.
- (57) Mario Jesús Muñoz Batista. Sistemas Fotocatalíticos Nanocompositos Basados En TiO₂:

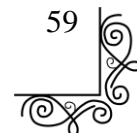


Estudios de Actividad, Caracterización y Modelado Bajo Iluminación UV y Tipo Solar, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2015.

- (58) Guo, Q.; Zhou, C.; Ma, Z.; Yang, X. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (50), 1901997. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201901997>.
- (59) Yin Tee, S.; Yin Win, K.; Siang Teo, W.; Koh, L.-D.; Liu, S.; Peng Teng, C.; Han, M.-Y.; Tee, S. Y.; Win, K. Y.; Koh, L.; Liu, S.; Teng, C. P.; Han, M.; Teo, W. S. Recent Progress in Energy-Driven Water Splitting. *Adv. Sci.* **2017**, *4* (5), 1600337. <https://doi.org/10.1002/ADVS.201600337>.
- (60) Moniz, S. J. A.; Bhachu, D.; Blackman, C. S.; Cross, A. J.; Elouali, S.; Pugh, D.; Quesada Cabrera, R.; Vallejos, S. A Novel Route to Pt-Bi₂O₃ Composite Thin Films and Their Application in Photo-Reduction of Water. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, *380* (1), 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.09.029>.
- (61) Mizukoshi, Y.; Makise, Y.; Shuto, T.; Hu, J.; Tominaga, A.; Shironita, S.; Tanabe, S. Immobilization of Noble Metal Nanoparticles on the Surface of TiO₂ by the Sonochemical Method: Photocatalytic Production of Hydrogen from an Aqueous Solution of Ethanol. *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14* (3), 387–392. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.08.001>.
- (62) Colmenares, J. C.; Magdziarz, A.; Aramendia, M. A.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J.; Navio, J. A. Influence of the Strong Metal Support Interaction Effect (SMSI) of Pt/TiO₂ and Pd/TiO₂ Systems in the Photocatalytic Biohydrogen Production from Glucose Solution. *Catal. Commun.* **2011**, *16* (1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.09.003>.
- (63) Ruban, A.; Hammer, B.; Stoltze, P.; Skriver, H. L.; Nørskov, J. K. Surface Electronic Structure and Reactivity of Transition and Noble Metals. In *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; Elsevier, 1997; Vol. 115, pp 421–429. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00348-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00348-2).

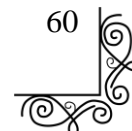


- (64) Ismail, A. A.; Al-Sayari, S. A.; Bahnemann, D. W. Photodeposition of Precious Metals onto Mesoporous TiO₂ Nanocrystals with Enhanced Their Photocatalytic Activity for Methanol Oxidation. *Catal. Today* **2013**, *209*, 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.09.027>.
- (65) Das, A.; Basu, D.; Heinrich, G. Rubber Nanocomposites. In *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*; 2014; pp 1–5. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_306-1.
- (66) Andrea Castillo Durán. Preparación y Estudio de Propiedades En Nanocompósitos de Caucho, 2014.
- (67) Jordan, J.; Jacob, K. I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M. A.; Jasiuk, I. Experimental Trends in Polymer Nanocomposites - A Review. *Materials Science and Engineering A*. Elsevier February 25, 2005, pp 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.09.044>.
- (68) Adams, D. F. Engineering Composite Materials. *Composites* **1987**, *18* (3), 261. [https://doi.org/10.1016/0010-4361\(87\)90420-4](https://doi.org/10.1016/0010-4361(87)90420-4).
- (69) Gunasekaran, S.; Natarajan, R. K.; Kala, A. FTIR Spectra and Mechanical Strength Analysis of Some Selected Rubber Derivatives. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *68* (2), 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.11.039>.
- (70) Dal Santo, V.; Gallo, A.; Naldoni, A.; Guidotti, M.; Psaro, R. Bimetallic Heterogeneous Catalysts for Hydrogen Production. *Catal. Today* **2012**, *197* (1), 190–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.037>.
- (71) Muñoz-Batista, M. J.; Kubacka, A.; Gómez-Cerezo, M. N.; Tudela, D.; Fernández-García, M. Sunlight-Driven Toluene Photo-Elimination Using CeO₂-TiO₂ Composite Systems: A Kinetic Study. *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier August 1, 2013, pp 626–635. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.071>.
- (72) Rao, G. R.; Mishra, B. G. Structural, Redox and Catalytic Chemistry of Ceria Based Materials. *Bull. Catal. Soc. India* **2003**, *2*, 122–134.
- (73) Malavasi, L.; Fisher, C. A. J.; Islam, M. S. Oxide-Ion and Proton Conducting Electrolyte



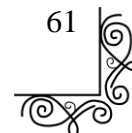
Materials for Clean Energy Applications: Structural and Mechanistic Features. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (11), 4370–4387. <https://doi.org/10.1039/b915141a>.

- (74) Hernández-Alonso, M. D.; Hungría, A. B.; Martínez-Arias, A.; Coronado, J. M.; Conesa, J. C.; Soria, J.; Fernández-García, M. Confinement Effects in Quasi-Stoichiometric CeO₂ Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6* (13), 3524–3529. <https://doi.org/10.1039/b403202k>.
- (75) Hernández-Alonso, M. D.; Hungría, A. B.; Martínez-Arias, A.; Fernández-García, M.; Coronado, J. M.; Conesa, J. C.; Soria, J. EPR Study of the Photoassisted Formation of Radicals on CeO₂ Nanoparticles Employed for Toluene Photooxidation. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *50* (3), 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.016>.
- (76) Ji, P.; Zhang, J.; Chen, F.; Anpo, M. Study of Adsorption and Degradation of Acid Orange 7 on the Surface of CeO₂ under Visible Light Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *85* (3–4), 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.07.004>.
- (77) Kubacka, A.; Fernández-García, M.; Colón, G. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chemical Reviews*. March 14, 2012, pp 1555–1614. <https://doi.org/10.1021/cr100454n>.
- (78) Zhang, Y.; Chen, C.; Lin, X.; Li, D.; Chen, X.; Zhan, Y.; Zheng, Q. CuO/ZrO₂ Catalysts for Water-Gas Shift Reaction: Nature of Catalytically Active Copper Species. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (8), 3746–3754. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.161>.
- (79) Esposito, S.; Turco, M.; Bagnasco, G.; Cammarano, C.; Pernice, P. New Insight into the Preparation of Copper/Zirconia Catalysts by Sol-Gel Method. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *403* (1–2), 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.06.024>.
- (80) Vladimir, A.; Escobar, B. Diseño, Síntesis y Evaluación de Catalizadores de CeO₂ /Grafeno Modificados Con ZrO₂ y/o NiO Para La Reacción de Water Gas Shift. **2020**.
- (81) Francisco Iván Díaz Cayetano. Síntesis y Caracterización de Estructuras Nanotubulares

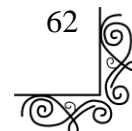


CeO 2-C y Cu/CeO 2-C, 2018.

- (82) Fan, Z.; Meng, F.; Gong, J.; Li, H.; Hu, Y.; Liu, D. Enhanced Photocatalytic Activity of Hierarchical Flower-like CeO₂/TiO₂ Heterostructures. *Mater. Lett.* **2016**, *175*, 36–39. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.136>.
- (83) Ghodsi, F. E.; Tepehan, F. Z.; Tepehan, G. G. Study of Time Effect on the Optical Properties of Spin-Coated CeO₂-TiO₂ Thin Films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2001**, *68* (3–4), 355–364. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00368-8](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00368-8).
- (84) Shaw, L. L.; Shen, C.; Thomas, E. L. Synthesis of Gadolinia-Doped Ceria Gels and Powders from Acetylacetonate Precursors. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2010**, *53* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-2043-x>.
- (85) Majid Farahmandjou, M. Z. Synthesis of Nano-Sized Ceria (CeO₂) Particles via a Cerium Hydroxy Carbonate Precursor and the Effect of Reaction Temperature on Particle Morphology. *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.* **2015**, *48* (1), 5–10. <https://doi.org/10.7508/jufgnsm.2015.01.002>.
- (86) Sabari Arul, N.; Mangalaraj, D.; Han, J. I. Facile Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Nanopebbles. *Bull. Mater. Sci.* **2015**, *38* (5), 1135–1139. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0992-y>.
- (87) Tok, A. I. Y.; Boey, F. Y. C.; Dong, Z.; Sun, X. L. Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Nano-Particles. *J. Mater. Process. Technol.* **2007**, *190* (1–3), 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.02.042>.
- (88) Balavi, H.; Samadianian-Isfahani, S.; Mehrabani-Zeinabad, M.; Edrissi, M. Preparation and Optimization of CeO₂ Nanoparticles and Its Application in Photocatalytic Degradation of Reactive Orange 16 Dye. *Powder Technol.* **2013**, *249*, 549–555. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.09.021>.
- (89) Sharma, V.; Eberhardt, K. M.; Sharma, R.; Adams, J. B.; Crozier, P. A. A Spray Drying System for Synthesis of Rare-Earth Doped Cerium Oxide Nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*

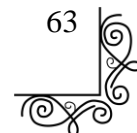


- 2010**, 495 (4–6), 280–286. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.060>.
- (90) Singh, V.; Karakoti, A.; Kumar, A.; Saha, A.; Basu, S.; Seal, S. Precursor Dependent Microstructure Evolution and Nonstoichiometry in Nanostructured Cerium Oxide Coatings Using the Solution Precursor Plasma Spray Technique. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93 (11), 3700–3708. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03985.x>.
- (91) Nagy, K.; Dékány, I. Preparation of Nanosize Cerium Oxide Particles in W/O Microemulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, 345 (1–3), 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.04.010>.
- (92) Li, G.; Zhang, D.; Yu, J. C. Thermally Stable Ordered Mesoporous CeO₂/TiO₂ Visible-Light Photocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11 (19), 3775–3782. <https://doi.org/10.1039/b819167k>.
- (93) Štefanić, G.; Musić, S.; Molčanov, K. The Crystallization Process of HfO₂ and ZrO₂ under Hydrothermal Conditions. *J. Alloys Compd.* **2005**, 387 (1–2), 300–307. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2004.06.064>.
- (94) Pujar, M. S.; Hunagund, S. M.; Barretto, D. A.; Desai, V. R.; Patil, S.; Vootla, S. K.; Sidarai, A. H. Synthesis of Cerium-Oxide NPs and Their Surface Morphology Effect on Biological Activities. *Bull. Mater. Sci.* **2020**, 43 (1), 1–10. <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1962-6>.
- (95) Wei, X.; Li, X.; Feng, Y.; Yang, S. Morphology- and PH-Dependent Peroxidase Mimetic Activity of Nanoceria. *RSC Adv.* **2018**, 8 (21), 11764–11770. <https://doi.org/10.1039/c8ra00622a>.
- (96) Ghodsi, F. E.; Tepehan, F. Z.; Tepehan, G. G. Optical and Electrochromic Properties of Sol-Gel Made CeO₂-TiO₂ Thin Films. *Electrochim. Acta* **1999**, 44 (18), 3127–3136. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00030-4).
- (97) Kubacka, A.; Caudillo-Flores, U.; Barba-Nieto, I.; Muñoz-Batista, M. J.; Fernández-García, M. Microemulsion: A Versatile Synthesis Tool for Photocatalysis. *Current Opinion in*



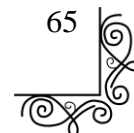
Colloid and Interface Science. Elsevier October 1, 2020, pp 42–59.
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.04.009>.

- (98) Schulman, J. H.; Friend, J. A. Light Scattering Investigation of the Structure of Transparent Oil-Water Disperse Systems. II. *J. Colloid Sci.* **1949**, *4* (5), 497–509.
[https://doi.org/10.1016/0095-8522\(49\)90046-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(49)90046-X).
- (99) Ruckenstein, E. Thermodynamic Approaches to Microemulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *204* (1), 143–150. <https://doi.org/10.1006/JCIS.1998.5555>.
- (100) Eriksson, S.; Nylén, U.; Rojas, S.; Boutonnet, M. Preparation of Catalysts from Microemulsions and Their Applications in Heterogeneous Catalysis. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *265* (2), 207–219. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2004.01.014>.
- (101) Hayashi, H.; Chen, L. Z.; Tago, T.; Kishida, M.; Wakabayashi, K. Catalytic Properties of Fe/SiO₂ Catalysts Prepared Using Microemulsion for CO Hydrogenation. *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *231* (1–2), 81–89. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00948-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00948-6).
- (102) Dutta, P.; Fendler, J. H. Preparation of Cadmium Sulfide Nanoparticles in Self-Reproducing Reversed Micelles. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *247* (1), 47–53.
<https://doi.org/10.1006/JCIS.2001.8097>.
- (103) Liu, F.; Xu, S.; Cao, L.; Chi, Y.; Zhang, A. T.; Xue, D. A Comparison of NiMo/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Impregnation and Coprecipitation Methods for Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. *undefined* **2007**. <https://doi.org/10.1021/JP068482>.
- (104) Papadopoulou, C.; Vakros, J.; Matralis, H. K.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. On the Relationship between the Preparation Method and the Physicochemical and Catalytic Properties of the CoMo/ γ -Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *261* (1), 146–153. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00167-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00167-4).
- (105) Papadopoulou, C.; Vakros, J.; Matralis, H. K.; Voyiatzis, G. A.; Kordulis, C. Preparation, Characterization, and Catalytic Activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ Catalysts Prepared by Equilibrium Deposition Filtration and Conventional Impregnation Techniques. *J. Colloid*



- Interface Sci.* **2004**, 274 (1), 159–166. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2003.11.041>.
- (106) Mizukoshi, Y.; Oshima, R.; Maeda, Y.; Nagata, Y. Preparation of Platinum Nanoparticles by Sonochemical Reduction of the Pt(II) Ion. *Langmuir* **1999**, 15 (8), 2733–2737. <https://doi.org/10.1021/la9812121>.
- (107) Mizukoshi, Y.; Takagi, E.; Okuno, H.; Oshima, R.; Maeda, Y.; Nagata, Y. Preparation of Platinum Nanoparticles by Sonochemical Reduction of the Pt(IV) Ions: Role of Surfactants. *Ultrason. Sonochem.* **2001**, 8 (1), 1–6. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(00\)00027-4](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(00)00027-4).
- (108) Mizukoshi, Y.; Fujimoto, T.; Nagata, Y.; Oshima, R.; Maeda, Y. Characterization and Catalytic Activity of Core-Shell Structured Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles Synthesized by the Sonochemical Method. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (25), 6028–6032. <https://doi.org/10.1021/jp994255e>.
- (109) Nagata, Y.; Nakagawa, M.; Okuno, H.; Mizukoshi, Y.; Yim, B.; Maeda, Y. Sonochemical Degradation of Chlorophenols in Water. *Ultrason. Sonochem.* **2000**, 7 (3), 115–120. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(99\)00039-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(99)00039-5).
- (110) Nakagawa, T.; Nitani, H.; Tanabe, S.; Okitsu, K.; Seino, S.; Mizukoshi, Y.; Yamamoto, T. A. Structural Analysis of Sonochemically Prepared Au/Pd Nanoparticles Dispersed in Porous Silica Matrix. *Ultrason. Sonochem.* **2005**, 12 (4), 249–254. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.02.002>.
- (111) James Manson, T. *Sonochemistry*; 2002.
- (112) Zanatta, A. R. Revisiting the Optical Bandgap of Semiconductors and the Proposal of a Unified Methodology to Its Determination. *Sci. Reports 2019 91* **2019**, 9 (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y>.
- (113) Patel, M.; Chavda, A.; Mukhopadhyay, I.; Kim, J.; Ray, A. Nanostructured SnS with Inherent Anisotropic Optical Properties for High Photoactivity. *Nanoscale* **2016**, 8 (4), 2293–2303. <https://doi.org/10.1039/C5NR06731F>.

- (114) Álvarez, J. Degradación Fotocatalítica de Naproxeno Utilizando Y-Al₂O₃ Sintetizada Mediante La Metodología: Sol-Gel, Precipitación y Sol-Gel Modificando Con Surfactantes, 2020.
- (115) Alcantara Cobos, A.; Solís Casados, D. A.; Gómez Oliván, L. M.; Romero Romero, R. Desarrollo de Materiales TiO₂ Modificados Con Estaño Para Degradación de Fármacos y Su Efecto Toxicológico En Especies Acuáticas. *Univ. Autónoma del Estado México* **2016**, 117.
- (116) Franco, L. M. Efecto de La Nitruración y El Recocido En La Actividad Fotocatalítica de Películas de TiO₂ Crecidas Por La Técnica de Pulverización Catódica. **2012**.
- (117) Fontelles-Carceller, O.; Muñoz-Batista, M. J.; Rodríguez-Castellón, E.; Conesa, J. C.; Fernández-García, M.; Kubacka, A. Measuring and Interpreting Quantum Efficiency for Hydrogen Photo-Production Using Pt-Titania Catalysts. *J. Catal.* **2017**, 347, 157–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.01.012>.
- (118) Pan, H. Principles on Design and Fabrication of Nanomaterials as Photocatalysts for Water-Splitting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Pergamon May 1, 2016, pp 584–601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.117>.
- (119) Jayakumar, G.; Irudayaraj, A.; Raj, A. D.; Irudayaraj, A. A. Particle Size Effect on the Properties of Cerium Oxide (CeO₂) Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method Particle Size Effect on the Properties of Cerium Oxide (CeO₂) Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method 30. **2017**. <https://doi.org/10.2412/mmse.3.4.481i>.
- (120) Khan, M. A. M.; Khan, W.; Ahamed, M.; Alhazaa, A. N. Microstructural Properties and Enhanced Photocatalytic Performance of Zn Doped CeO₂ Nanocrystals. *Sci. Reports 2017 71* **2017**, 7 (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11074-7>.
- (121) Tachikawa, T.; Majima, T. Exploring the Spatial Distribution and Transport Behavior of Charge Carriers in a Single Titania Nanowire. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (24), 8485–8495. <https://doi.org/10.1021/ja900194m>.



- (122) Sengupta, R.; Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S.; Dasgupta, S.; Mukhopadhyay, R.; Auddy, K.; Deuri, A. S. A Short Review on Rubber/Clay Nanocomposites with Emphasis on Mechanical Properties. *Polym. Eng. Sci.* **2007**, *47* (11), 1956–1974. <https://doi.org/10.1002/pen.20921>.