



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES PARA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A BASE DE TÁNTALO**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Fernando Rendón Gaytán

MÉXICO, D.F.

2014





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **DR. Luis Alberto Vicente Hinestroza**

VOCAL: **DRA. MARÍA ELENA DEL REFUGIO VILLAFUERTE Y CASTREJÓN**

SECRETARIO: **DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO**

1er. SUPLENTE: **DR. Carlos Federico Bunge Molina**

2° SUPLENTE: **DRA. Ana María Martínez Vázquez**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA: DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

SUPERVISOR TÉCNICO: Q. MELISA ÁNGELES ROSAS

SUSTENTANTE: FERNANDO RENDÓN GAYTÁN

Índice General

Resumen	1
1. Introducción	3
1.1 Situación energética mundial.....	3
1.2 El hidrógeno como combustible.....	5
1.3 Formas de producción de hidrógeno.....	7
2. Semiconductores y fotocatalisis	10
2.2 Fotocatalisis heterogénea.....	10
2.2.1 Efecto Honda-Fujishima	11
2.2.2 Mecanismo de fotólisis.....	13
2.2.3 Esquema Z de fotocatalisis	16
2.2 Semiconductores	17
2.2.1 Teoría de bandas	18
2.2.2 Tipos de semiconductores.....	20
2.3 Óxido de tántalo.....	22
2.3.1 Propiedades.....	22
2.3.2 Compuestos fotocatalíticos de tántalo.....	24
2.3.3 Compuestos mesoporosos	26
3. Metodología del trabajo realizado.....	28
3.1 Síntesis	28
3.2 Caracterización	29
3.2.1 Difracción de rayos X en polvos.....	29
3.2.2 Espectroscopía de reflectancia difusa.....	30
3.2.3 Análisis de área superficial BET	30
3.2.4 Microscopía electrónica SEM y TEM.....	30
4. Resultados y discusión.....	31
4.1 Rayos X.....	31
4.2 Espectroscopía de reflectancia difusa.....	34
4.3 Microscopía electrónica (SEM y TEM).....	39
4.4 Área superficial (teoría BET)	42

5. Conclusiones	47
Bibliografía	49

Índice de Figuras

Figura 1. Consumo de energía mundial de 1971 a 2010 ⁽⁵⁾	3
Figura 2. Producción mundial de petróleo ⁽⁶⁾	4
Figura 3. Panorama energético mundial proyectado hasta 2100 ⁽⁷⁾	5
Figura 4. Esquema de producción y uso del hidrógeno en una economía de hidrógeno ⁽¹⁰⁾	6
Figura 5. Producción de hidrógeno por fuente ⁽¹¹⁾	7
Figura 6. Sistema de producción de hidrógeno con radiación solar ⁽¹¹⁾	10
Figura 7. Espectro de radiación solar sobre el planeta Tierra.....	11
Figura 8. Diagrama de una celda fotoelectroquímica (Efecto Honda-Fujishima) ⁽²⁾	13
Figura 9. Principio de absorción de un fotón para la fotólisis ⁽¹¹⁾	14
Figura 10. Mecanismo del rompimiento fotocatalizado de agua ⁽²⁾	15
Figura 11. Relación de estructura de bandas y potenciales redox para diferentes fotocatalizadores ⁽²⁾	16
Figura 12. Esquema Z para el rompimiento fotocatalizado de agua ⁽²⁾	17
Figura 13. Niveles de energía permitidos para 1 átomo, 2 átomos y N átomos ⁽¹¹⁾	19
Figura 14. Representación bidimensional de la estructura del silicio con respecto al comportamiento de sus electrones ⁽¹¹⁾	20
Figura 15. Semiconductores extrínsecos tipo n y tipo p	22
Figura 16. Celda unitaria para β -Ta ₂ O ₅	23
Figura 17. Octaedros de óxido de tántalo formados por 4 celdas unitarias.....	23
Figura 18. Espectro de absorción reportado para óxidos de V, Nb y Ta ⁽¹⁶⁾	24
Figura 19. Esquema actividad fotocatalítica de un compuesto con estructura laminar.....	26
Figura 20. Esquema de síntesis MCM-41 ⁽¹⁷⁾	27
Figura 21. Microscopía de transmisión de Ta ₂ O ₅ mesoporoso ⁽¹⁸⁾	27
Figura 22. Diagrama de la bomba de digestión ácida.....	28
Figura 23. Comparación del patrón de difracción obtenido contra el reportado	32
Figura 24. Difracción de compuestos calcinados a 600°C y a 650°C.....	33
Figura 25. Comparación de patrones para compuestos obtenidos a diferentes temperaturas.....	33
Figura 26. Espectro de absorción para compuesto "blanco", 1% de cocatalizador y óxido de tántalo comercial	35

Figura 27. Espectro de absorción de los compuestos sintetizados	36
Figura 28. Espectros de absorbancia para compuestos "blanco" vs compuestos con 1% de cocatalizador.....	37
Figura 29. Ejemplo de gráficas de Tauc para la determinación del band gap....	38
Figura 30. SEM para Blanco calcinado a 600°C.....	39
Figura 31. SEM para compuesto Blanco calcinado a 650 °C.....	39
Figura 32. SEM para el compuesto con 2% de cocatalizador calcinado a 600°C	40
Figura 33. SEM para el compuesto con 2% de cocatalizador calcinado a 650°C	40
Figura 34. TEM para compuestos calcinados a 650°C con 1%, 2% y 3% de cocatalizador en ese orden.....	41
Figura 35. TEM para compuestos calcinados a 600°C "blanco", 2% y 3% de cocatalizador, en ese orden.....	42
Figura 36. TEM de compuestos 2% y 0.5% de cocatalizador calcinados a 650°C para señalar la formación de mesoporos	42
Figura 37. Isotermas de adsorción de nitrógeno	45
Figura 38. a) Tipos de isotermas de adsorción b) Tipos de curvas de histéresis	45

Índice de Ecuaciones

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (1).....	7
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (2)	8
$2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$ (3).....	8
Ecuación 4 Ecuación de Scherrer.	34

Índice de Tablas

Tabla 1. Actividad y propiedades de diferentes fotocatalizadores a base de tántalo ⁽²⁾	25
Tabla 2. Tamaños de cristalito según ecuación de Scherrer.....	34
Tabla 3. Valores de lo band gaps obtenidos a partir de la espectroscopia de reflectancia difusa	38
Tabla 4. Área superficial y tamaño de poro	46

Resumen

Debido a la creciente demanda energética mundial y la calidad finita de los combustibles fósiles, existe una necesidad cada vez más urgente de obtener energías alternativas renovables y limpias (sin emisiones de CO₂). De las formas de energía limpias y renovables se ha retomado el interés en el uso de hidrógeno, debido a que representa un potencial muy importante de ser un vector energético universal y limpio en el futuro. Por lo tanto, la fotocatalisis heterogénea se presenta como un medio atractivo, ya que nos da la posibilidad de obtener hidrógeno directamente de una manera sencilla con un gasto energético, que aunque ahora parece elevado, en un futuro cercano se espera que sea importantemente abatido⁽¹⁾.

En los últimos años se han encontrado una gran cantidad de compuestos con actividad fotocatalítica en el intervalo del visible del espectro electromagnético^(2; 3). Del gran número de compuestos reportados, se observa que los compuestos semiconductores con tántalo han presentado una actividad interesante en la fotocatalisis, siendo el compuesto NaTaO₃ dopado con lantano quien presenta la mayor eficiencia(52%) reportado hasta ahora pero utilizando aún radiación UV⁽⁴⁾. Con esto en mente es que se pretende sintetizar un compuesto a base de tántalo que pueda presentar actividad fotocatalítica en un intervalo más amplio del espectro electromagnético, que lo haga más competitivo desde el punto de vista práctico y de mayor accesibilidad en la conversión de energía electromagnética (solar) en energía química (hidrógeno).

Para un compuesto que actúa como semiconductor fotocatalizador existen tres propiedades críticas que afectan su actividad. El ancho de la brecha energética (band gap), el área superficial y la cristalinidad. Por lo tanto, en el trabajo aquí presentado se realizó la modificación de las propiedades del óxido de tántalo mediante la ruta de síntesis y la adición de un cocatalizador (RuO_x). De manera que, con base en los trabajos previamente reportados en la literatura, se pretende sintetizar y caracterizar un compuesto mesoporoso de óxido de

tántalo. Las caracterizaciones que se realizan en el presente trabajo, constituyen las principales premisas que hagan de este sistema (Ta_2O_5 mesoporoso), un sistema de partida para conseguir un buen fotocatalizador.

Los objetivos de este estudio son:

- Modificar mediante una ruta de síntesis las propiedades de área superficial y cristalinidad para el óxido de tántalo sintetizando un compuesto mesoporoso.
- Añadir el cocatalizador (óxido de rutenio) durante la síntesis para evitar la impregnación mecánica y favorecer la homogeneidad en la distribución y tamaño de los agregados del cocatalizador.
- Modificar una ruta de síntesis reportada para reducirlos costos y simplificar la ruta de síntesis.

Este trabajo se encuentra conformado por una introducción que sirve para justificar la importancia del mismo. El marco teórico que explica de manera breve las bases del estudio. La metodología que se siguió para obtener resultados durante el proceso experimental. Los resultados y su interpretación en forma de discusión, en la que se realiza un comparativo de los resultados que se han obtenido aquí con los que existen en la literatura del tema. Finalmente, se concluye con una evaluación que contempla el cumplimiento de los objetivos planteados así como la información y las preguntas generadas durante la realización de este trabajo.

1. Introducción

1.1 Situación energética mundial

De acuerdo con la agencia internacional de energía (IEA por sus siglas en inglés), el consumo mundial de energía en el año 2010 fue de $8,677 \times 10^6$ toe (equivalentes de tonelada de crudo) o 100.9×10^{15} W/h; en tanto que en 1973 fue de 54.3×10^{15} W/h. Lo anterior significa que se ha duplicado el consumo de energía en tan solo treinta años⁽⁵⁾. A su vez, con un incremento más rápido de la población mundial y una mejora en la calidad de vida, se espera que el consumo de energía se vuelva a duplicar dentro de los próximos treinta años.

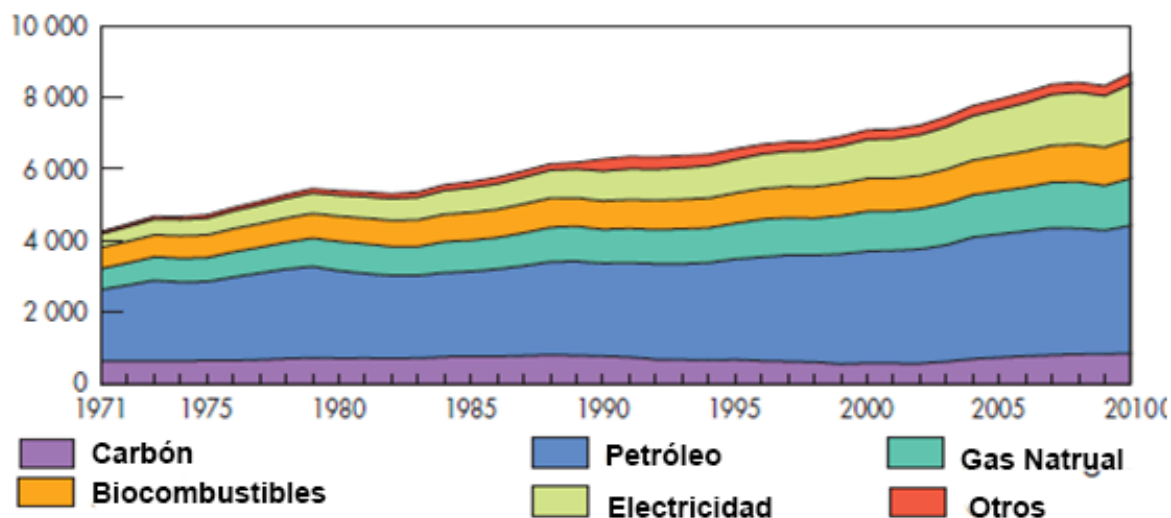


Figura 1. Consumo de energía mundial de 1971 a 2010 ⁽⁵⁾

De todo el consumo energético, los combustibles fósiles ocupan la mayor parte, siendo el 52.2 % del consumo total, sin tomar en cuenta que la generación de electricidad es mayoritariamente a partir de combustibles fósiles. Las reservas estimadas de petróleo crudo en el mundo son de 1,255 gigabarriles⁽⁶⁾, lo cual significa una reserva que duraría entre 40-80 años. Si se toman en cuenta las reservas de gas natural y de carbón, se estima una reserva de hasta 160⁽⁷⁾ años. La mayor parte de las reservas fácilmente explotables de petróleo ya pasaron o están por tener su pico de producción,

por lo tanto la producción mundial de petróleo está en descenso. Lo cual no está necesariamente relacionado con un incremento en las reservas mundiales de hidrocarburos que se han reportado por parte de la OPEP⁽⁸⁾.

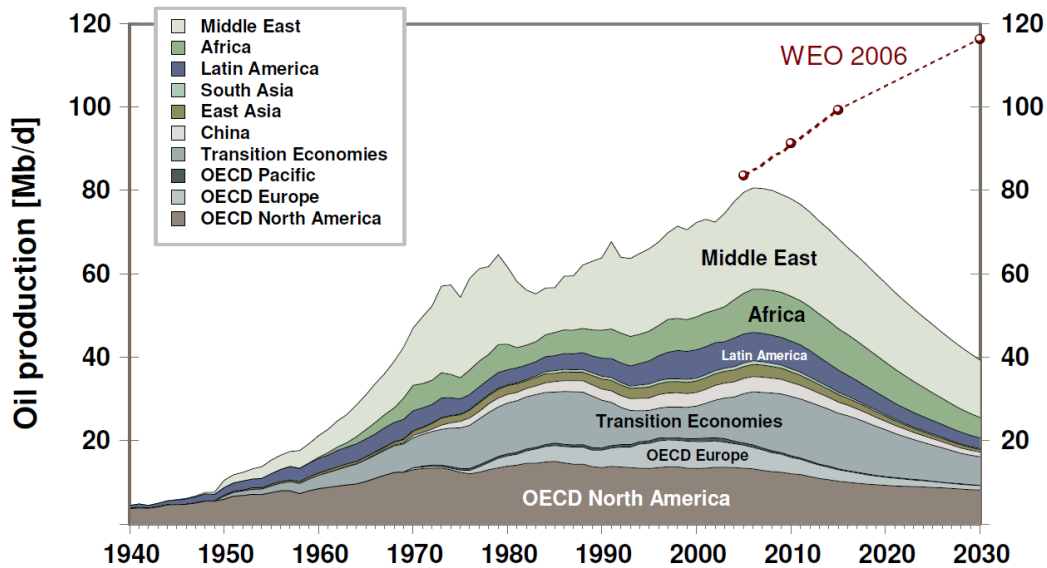


Figura 2. Producción mundial de petróleo ⁽⁶⁾

Tomando en cuenta que la demanda energética es cada día mayor y los combustibles fósiles no son suficientes para dar abasto, se prevén dos escenarios del panorama energético a futuro ⁽⁹⁾. En el primer caso la energía nuclear no está presente y la energía solar toma su lugar, en el segundo sí se encuentra y tiene una contribución importante (ver Figura 3). De cualquier manera, las energías renovables siguen teniendo una contribución pequeña dentro de los próximos 50 años. Debido a los efectos nocivos que pueda producir una concentración alta de CO₂ en la atmósfera, aunados a la necesidad de aumentar la producción energética, se requiere despertar el interés en la búsqueda de fuentes de energía renovables y limpias (libre de la producción de CO₂ con la que ahora se asocian algunas fuentes de energía).

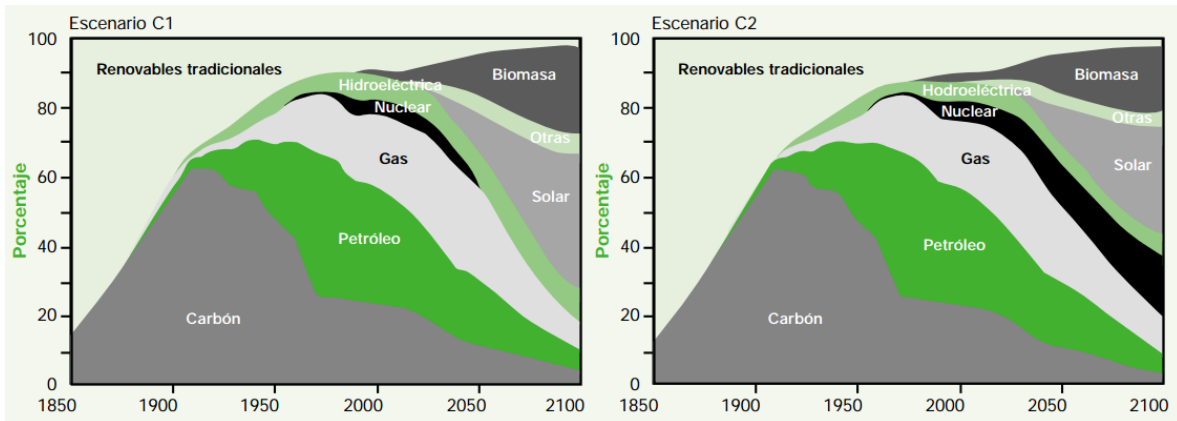


Figura 3. Panorama energético mundial proyectado hasta 2100 ⁽⁷⁾

1.2 El hidrógeno como combustible

La energía obtenida a partir de la mayoría de las fuentes renovables de energía, ya sea fotovoltaica, eólica, geotérmica o hidroeléctrica tiene el problema de que se debe utilizar al mismo tiempo que se genera, o bien, el que su almacenamiento implica un mecanismo complejo y costoso. Al transformar este tipo de energías en una forma utilizable de trabajo, es decir energía eléctrica, la energía que no se utiliza al momento es difícil de almacenar y normalmente conlleva una pérdida importante de ésta, disminuyendo significativamente la eficiencia del sistema de almacenamiento. Una solución propuesta al problema es que en lugar de almacenar la energía eléctrica en baterías, se almacene en forma de hidrógeno por medio de la electrólisis. Con esta medida se propone al hidrógeno como un vector energético universal dentro de una "Economía de hidrógeno"⁽¹⁰⁾.

El hidrógeno al no provenir de una fuente natural explotable no es una fuente de energía primaria sino un vector energético capaz de almacenar y distribuir la energía generada a partir de una fuente que no sea conveniente para almacenar o transportar. La principal ventaja del hidrógeno como combustible es que la reacción de combustión genera solamente agua y se evita así la generación antropogénica de dióxido de carbono. Además de que presenta la posibilidad de generar en sitio al hidrógeno y utilizarlo y almacenarlo conforme

sea necesario, sin la necesidad de una red centralizada para su producción. Como ya se había mencionado, existe la propuesta de que en el futuro se utilice el hidrógeno como un vector universal en la distribución y aprovechamiento de energía, en la Figura 4 se ilustra la producción y uso del hidrógeno en una economía de hidrógeno teórica.

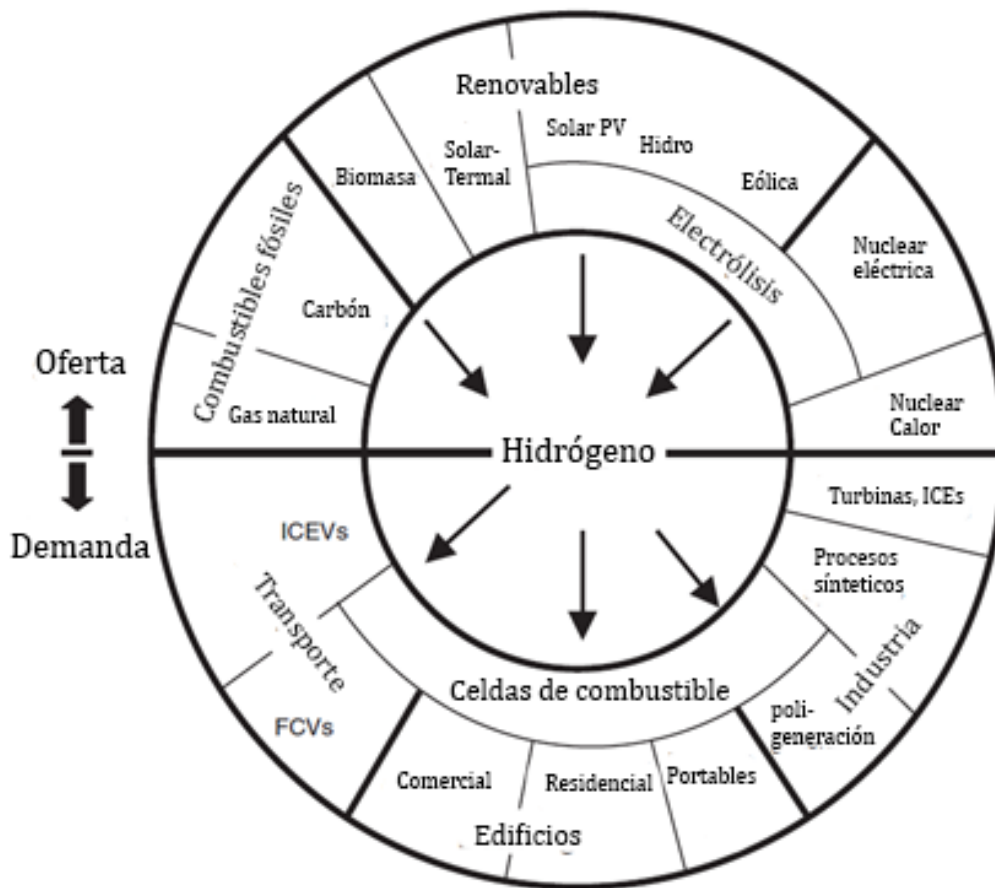


Figura 4. Esquema de producción y uso del hidrógeno en una economía de hidrógeno⁽¹⁰⁾

Otra ventaja que debe tenerse en cuenta es que el hidrógeno se puede utilizar tanto en motores de combustión interna, para la generación de energía mecánica, como en celdas de combustible, para la generación de energía eléctrica. Existen dos desventajas muy importantes en este sistema: primero, aún es muy cara la producción de hidrógeno, y la mayor parte se produce a través del reformado de vapor de combustibles fósiles⁽¹⁰⁾. El segundo punto importante es el almacenamiento del hidrógeno, aún no se encuentra una

forma viable de almacenarlo en grandes cantidades y durante largos periodos. Los métodos actuales para el almacenamiento tienen muchas pérdidas y no se puede almacenar a grandes presiones el gas. Las desventajas en este momento son importantes y por eso aún es una propuesta sobre la cual se requiere aún un trabajo muy intenso en diferentes áreas.

1.3 Formas de producción de hidrógeno

Existen diversas maneras de obtener hidrógeno como producto de una reacción química, y también diferentes formas de producirlo a una escala industrial. La manera principal de cómo se obtiene el hidrógeno es por el reformado de vapor, utilizando diversos hidrocarburos. La electrólisis también representa un camino viable económicamente⁽¹⁰⁾, pero ahora representa una fracción muy pequeña, debido a que es mucho menos costoso partir de hidrocarburos fósiles (por el momento), en la Figura 5. A continuación se exponen las principales formas en las que se produce hidrógeno actualmente.

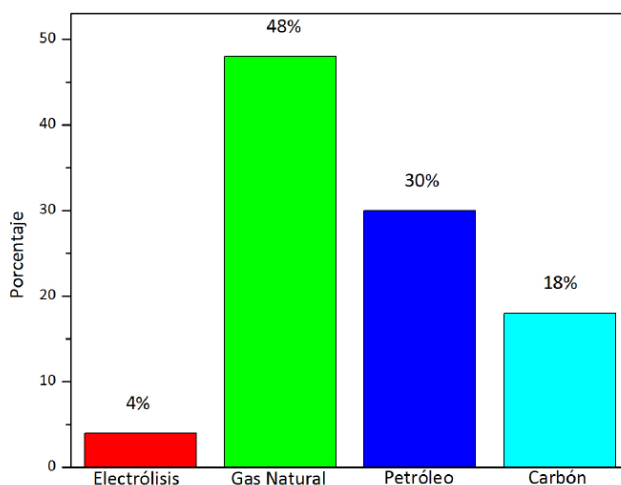
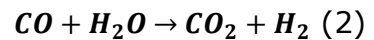


Figura 5. Producción de hidrógeno por fuente⁽¹¹⁾

Reformado de gas: Es el método más utilizado en la industria y está muy bien estudiado. En este proceso se hace reaccionar gas natural (o algún otro hidrocarburo liviano) con vapor de agua sobre un catalizador de níquel a

900°C. La reacción da lugar a la formación de monóxido de carbono e hidrógeno. Posteriormente, si se requiere solamente obtener hidrógeno, se termina de reaccionar con vapor de agua para formar dióxido de carbono e hidrógeno.



Oxidación Parcial: Similar al reformado de gas, sólo que se utiliza oxígeno o aire en lugar de vapor de agua. La desventaja es que el gas obtenido está diluido con nitrógeno, ó en el caso de usar oxígeno puro se elevan los costos por la condición de separar oxígeno del aire.

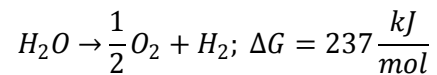


Reformado de Biomasa: es similar al proceso de reformado, sólo que se parte de un hidrocarburo diferente, obtenido mediante un proceso biológico. Se puede partir de un alcohol en el caso de la biomasa obtenida a partir de un proceso de fermentación aerobia, o de un hidrocarburo gaseoso en el caso de la fermentación anaerobia.

Electrólisis de agua: El proceso consiste en la descomposición de la molécula de agua por efecto de un potencial eléctrico de al menos 1.23 V. Industrialmente se clasifica el proceso de electrólisis dependiendo de la temperatura de trabajo a la que se realice. Se puede llevar a cabo a temperaturas bajas entre 25 a 80°C, o a temperaturas altas llegando a 1000°C. A mayor temperatura se requiere un gasto menor de energía eléctrica, pero a veces resulta más costoso emplear energía para elevar la temperatura del sistema electrolítico.

Rompimiento térmico: Se basa en la descomposición de un compuesto para liberar hidrógeno únicamente por efecto de la temperatura. Con temperaturas de descomposición diferentes, dependiendo del compuesto que se utilice, hasta llegar a la temperatura de rompimiento de agua por efecto térmico; generalmente se realiza por encima de 2800°C, dependiendo de la presión.

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



(3)

2. Semiconductores y fotocátalisis

2.2 Fotocatálisis heterogénea

La ventaja más atractiva de la fotocátalisis heterogénea para la producción de hidrógeno es la simplicidad del sistema que la genera. En la Figura 6 ^{Figura 6.} Sistema de producción de hidrógeno con radiación solar se presenta un esquema del mismo, donde sólo se necesita un contenedor para el agua y la dispersión del fotocatalizador en forma de polvo. En el caso de encontrar un fotocatalizador adecuado, su simplicidad permite que la transición a una escala industrial sea más sencilla que para las demás formas de obtención de hidrógeno. El problema es que se requiere la separación de los gases ya que se forman al mismo tiempo, y al ser reactivos explosivos pueden existir riesgos. Además este sistema permite el almacenamiento o uso del vector energético en el sitio, donde la eficiencia está determinada solamente por el fotocatalizador ya que no hay otra conversión energética de por medio.

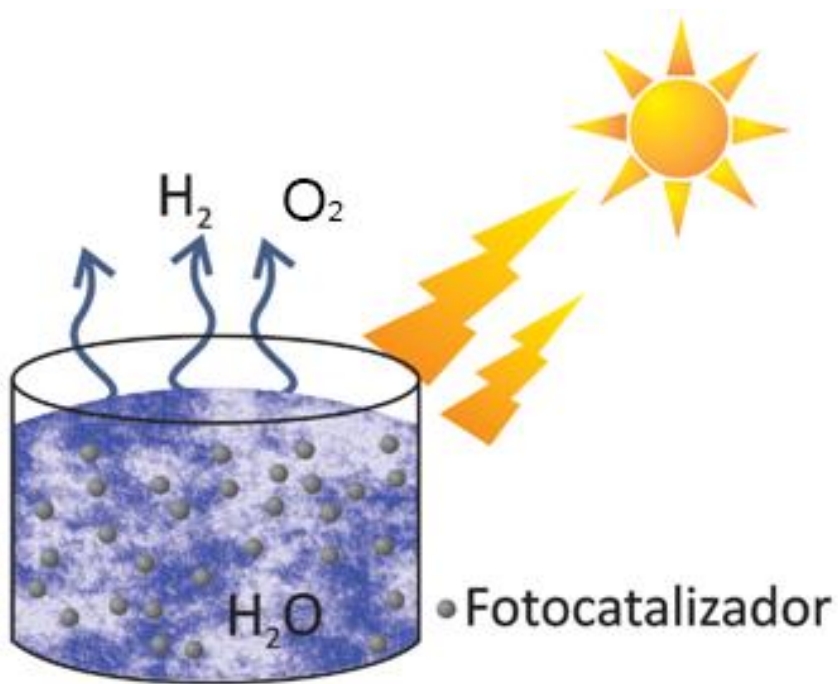


Figura 6. Sistema de producción de hidrógeno con radiación solar⁽¹¹⁾

A esta reacción de desproporción de agua se le compara con la fotosíntesis al punto que se le ha llamado una fotosíntesis artificial. Debido a que ambas reacciones almacenan la energía solar en forma de compuestos químicos de mayor energía que los reactivos, es decir ambos producen compuestos con una mayor energía libre de Gibbs. El principal problema en su aplicación es que aún no se encuentra un fotocatalizador que sea eficiente y estable, que pueda aprovechar la radiación solar en el espectro visible. La mayoría de los compuestos que se han sintetizado hasta ahora trabajan con radiación ultravioleta, la cual no es viable ya que además de ser nociva representa sólo el 4% de la radiación total que llega a la superficie terrestre (Figura 7).

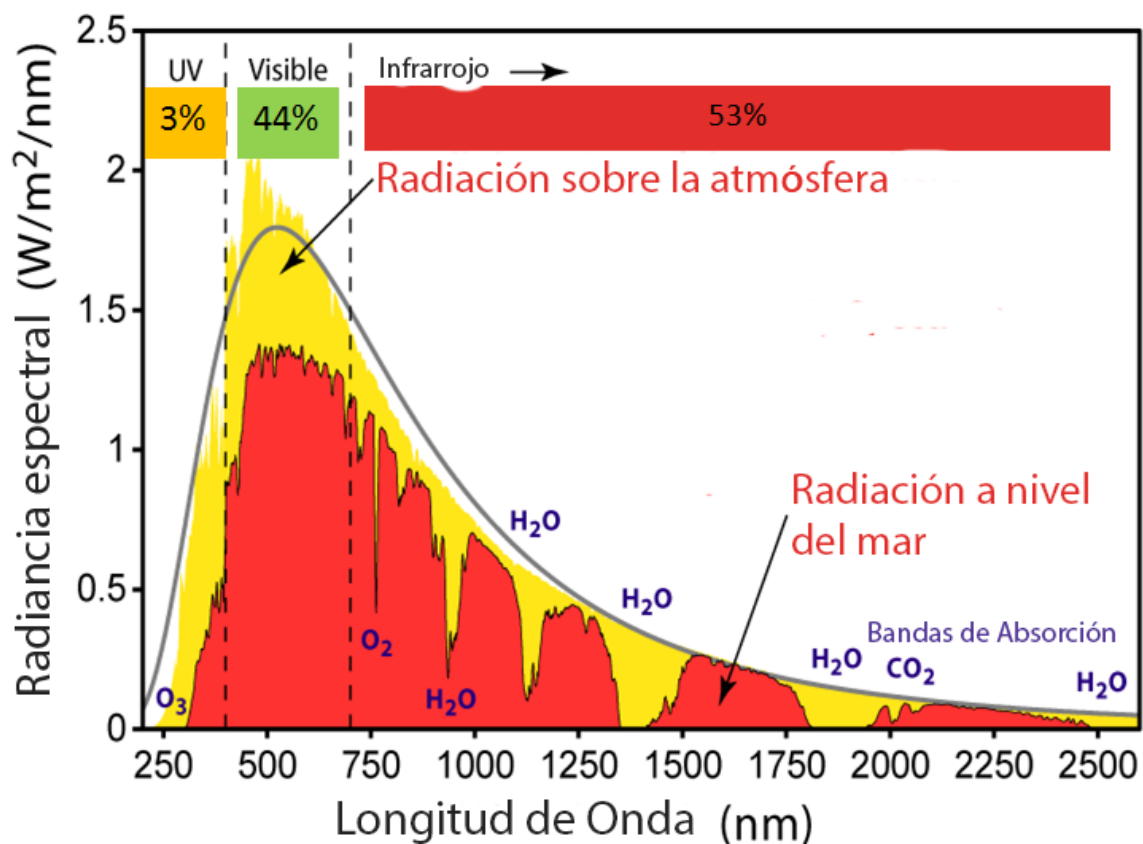


Figura 7. Espectro de radiación solar sobre el planeta Tierra

2.2.1 Efecto Honda-Fujishima

En 1970, mientras trabajaba en su tesis doctoral, Akira Fujishima observó la descomposición de agua al irradiar un electrodo de dióxido de titanio con luz ultravioleta. Este fenómeno se conoce ahora como el efecto Honda-Fujishima. A partir de este descubrimiento conjuntamente con las crisis cíclicas en la disponibilidad de los hidrocarburos, se despertó el interés de poder aprovechar la energía solar para la producción de hidrógeno como una fuente renovable de energía. Desafortunadamente aún no se encuentra un compuesto que permita aprovechar eficientemente buena parte del espectro visible de la radiación solar.

La fotólisis del agua a partir de luz solar es posible debido a las propiedades de semiconductor del dióxido de titanio. Al irradiar el electrodo de TiO_2 se promueve un electrón de la banda de conducción a la banda de valencia dentro del semiconductor que da paso a la formación de un electrón y a un hueco electrónico, la posición (energías relativas de la banda de conducción a la que va el electrón y la de la banda de valencia, donde queda el hueco) deben tener suficiente energía para oxidar el agua, y reducir al hidrógeno. Posteriormente se brinda una explicación de estas energías relativas, que deben ser traducidas en términos de potenciales de oxidación de agua para obtener oxígeno y de reducción de agua para la obtención del hidrógeno. En la Figura 8 se muestra un diagrama de la celda electroquímica usada por Fujishima.

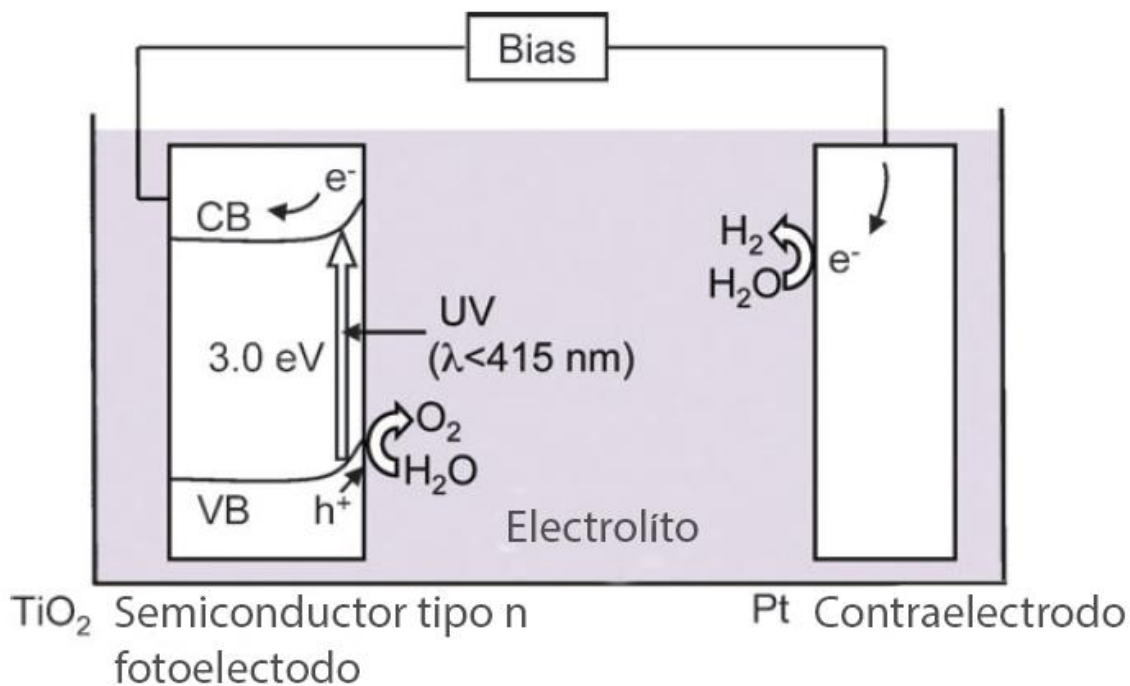


Figura 8. Diagrama de una celda fotoelectroquímica (Efecto Honda-Fujishima)⁽²⁾

2.2.2 Mecanismo de fotólisis

El mecanismo de la fotólisis es producto de la capacidad de un compuesto semiconductor de poder absorber un fotón de energía suficiente y convertirlo en una especie redox capaz de reducir al ión hidrógeno y oxidar agua (Figura 9). La energía potencial de estas especies debe de ser menor que la de la reducción del agua en el caso del electrón (0.0 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno), y mayor que la de la oxidación del agua (1.23 V vs ENH), en el caso de del hueco. Por lo tanto el band gap mínimo teóricamente es de 1.23 eV ($\lambda = 1100 \text{ nm}$) para que un fotocatalizador participe en la ruptura de agua. Generalmente, por razones de la cinética del proceso y por efectos de "perdidas omhicas", se aplicaría un sobrepotencial (caso de electrólisis) para la generación de H_2 y O_2 .

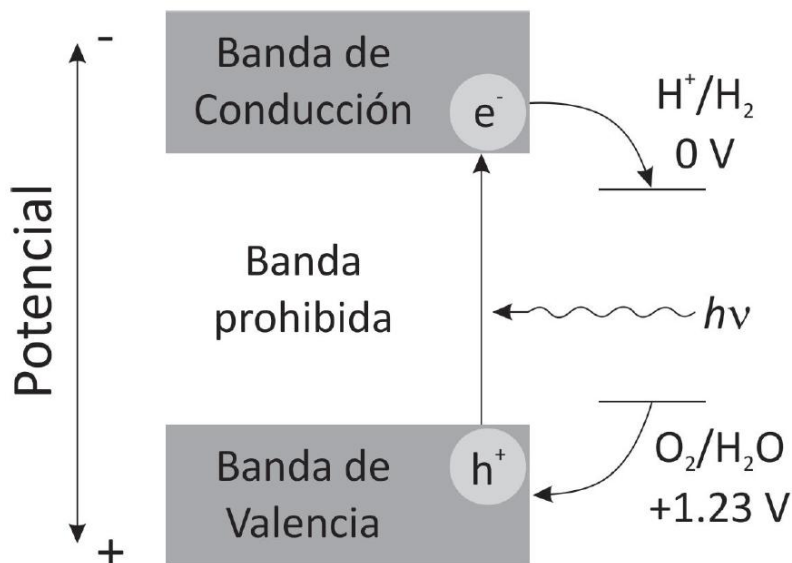


Figura 9. Principio de absorción de un fotón para la fotólisis ⁽¹¹⁾

El primer paso consiste en la absorción de un fotón de mayor energía que el de la brecha energética (band gap) para la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del compuesto. Con esto se forma un par electrón-hueco electrónico que actúan como especies redox en la descomposición de agua, a este par se le conoce como excitón. El siguiente paso es la migración de los electrones y huecos a la superficie del compuesto, ya que la reacción de descomposición sólo se lleva a cabo en sitios activos de la superficie del compuesto semiconductor. Existe la posibilidad de recombinación del excitón, ya que son partículas cargadas y están enlazadas. La mayor parte de los fotones absorbidos se recombinan dando paso a emisión de un fotón (proceso radiativo) u otro tipo de proceso, como la producción de un fonón en la red cristalina (proceso no radiativo)⁽¹²⁾. Finalmente, el último paso es la reacción redox en la superficie del compuesto. Para esto se requiere que exista un sitio activo en la superficie y además sea, en número, suficiente para evitar la recombinación del par electrón-hueco. En la Figura 10 se ilustra el proceso completo de la fotólisis.

Existen dos factores de importancia que afectan la eficiencia de un material en la fotocatalisis heterogénea: la cristalinidad y el área superficial. Debido a que debe existir una separación de cargas para evitar la reacción inversa, el material debe tener pocos defectos para evitar rearrreglos de los electrones o huecos que impidan esta separación de cargas; en este caso los defectos puntuales y/o extendidos pueden funcionar como centros de recombinación del par electrón-hueco (que no es deseable). La reacción de rompimiento de agua ocurre en la superficie del material, por lo tanto una mayor área superficial llevaría a un mayor número de reacciones unitarias, pero también una mayor área superficial está asociada con un mayor número de defectos que impiden una buena separación de cargas.

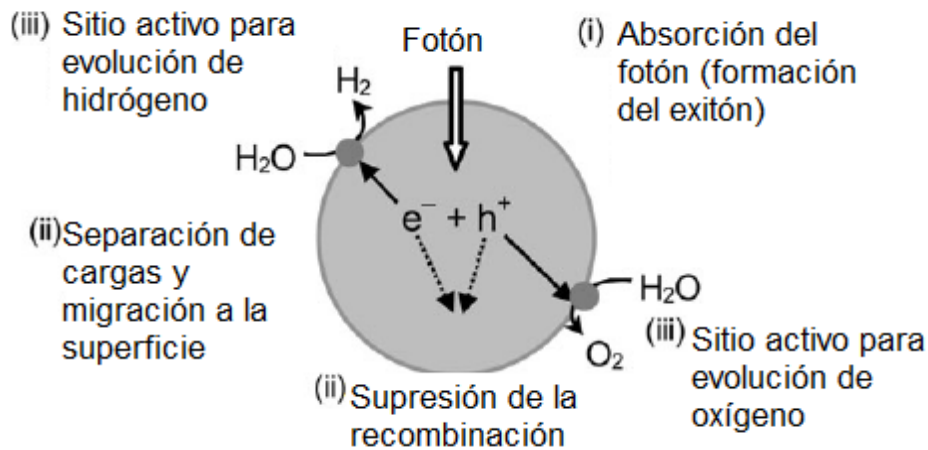


Figura 10. Mecanismo del rompimiento fotocatalizado de agua ⁽²⁾

En la Figura 11 se ilustra la condición de potencial que debe cumplir el band gap de diferentes compuestos. En primera instancia la brecha energética debe ser mayor a 1.23 eV que es el valor de potencial de oxidación del agua como se muestra en la Figura 12. Para poder aprovechar el espectro de luz visible se requiere que el tamaño de la brecha sea menor a 3.0 eV. En los compuestos que se muestran, claramente el CdS es un compuesto que presenta actividad fotocatalítica al irradiar con luz visible, el problema es que los iones S^{2-} se oxidan con mayor rapidez que el agua, lo cual autodegrada el catalizador (este proceso se conoce como fotocorrosión). En el caso de los óxidos metálicos

ZrO₂, TiO₂, SrTiO₃ y KTaO₃ estos son capaces de producir oxígeno e hidrógeno gaseosos y su actividad se eleva al agregar un cocatalizador. Los cocatalizadores usados comúnmente son Pt, NiO y RuO₂ para formar sitios activos para la evolución de hidrógeno. Se piensa que la función de un cocatalizador es la de estabilizar a los electrones que se producen en el proceso de generación de cargas. Así, los metales nobles han sido los más usados para ser depositarios de la carga negativa necesaria para la reducción de la especie H⁺.

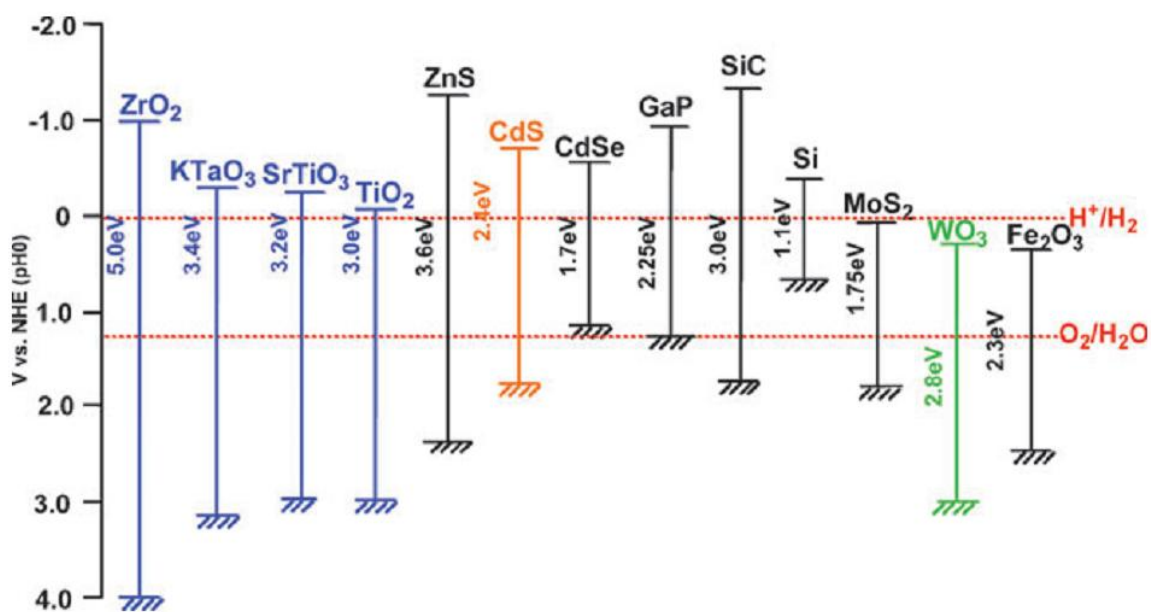


Figura 11. Relación de estructura de bandas y potenciales redox para diferentes fotocatalizadores ⁽²⁾

2.2.3 Esquema Z de fotocátalisis

El esquema Z fue presentado por primera vez por Bard en 1979⁽¹³⁾ basándose en la reacción de fotosíntesis que ocurre en vegetales, donde los fotosistemas (I y II) absorben fotones a diferentes longitudes de onda, 700 y 620 nm respectivamente. De esta manera se presenta una solución al problema de la inhabilidad de ciertos compuestos de llevar a cabo ambas reacciones redox de la descomposición de agua. Cuando se emplean dos diferentes

fotocatalizadores, uno con la capacidad de oxidar el agua y otro con la capacidad de reducir el hidrógeno, con el uso de un mediador electrofítico es posible la transferencia de cargas entre ambos catalizadores, ilustrado en la Figura 12, haciendo posible la desproporci3n de agua, usando dos compuestos que tienen buenas caracterfsticas como fotocatalizadores pero que no cumplen con todos los requisitos.

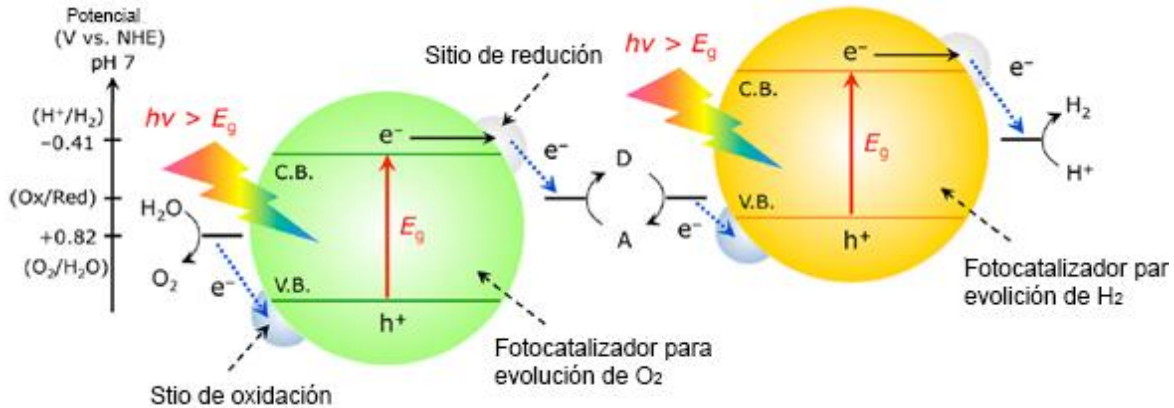


Figura 12. Esquema Z para el rompimiento fotocatalizado de agua ⁽²⁾

El esquema Z podrfa pensarse como el de un par de sistemas redox acoplados; estos sistemas tienen un diferente intervalo de longitud de onda para la absorpci3n del fot3n, y entre ellos existe una especie mediadora (tambi3n redox) que se encarga de transferir electrones desde la banda de conducci3n del semiconductor de baja energfa (fot3n) a la banda de valencia del semiconductor de alta energfa.

Es asf que se puede hacer uso de compuestos como el WO_2 , que tienen la capacidad de generar O_2 , pero su banda de conducci3n no es lo suficientemente energtica para reducir hidrogeno. Al acoplarlo en un esquema Z con un fotocatalizador que pueda reducir el hidrogeno como $SrTiO_3:Cr$, $TaON$ o $BaTaO_2N$, se puede llevar a cabo la desproporci3n completa del agua.

2.2 Semiconductores

Los compuestos semiconductores pueden clasificarse de acuerdo a su resistividad eléctrica. Normalmente los semiconductores presentan resistividades entre 10^{-2} hasta $10^9 \text{ohm}\cdot\text{cm}$. La resistividad de un semiconductor es altamente dependiente de la temperatura, y se puede decir que cualquier semiconductor se comportará como aislante al aproximarse a una temperatura de 0 K.

2.2.1 Teoría de bandas

Un modelo útil para describir el comportamiento eléctrico de distintos materiales es la teoría de bandas. Esta permite definir en qué consiste la diferencia entre metal, aislante y semiconductor. En un átomo individual los electrones que lo constituyen tienen energías definidas y cuantizadas, dependiendo del nivel energético en el que se encuentren sobre el átomo. Para el caso de un sólido, al encontrarse en un estado condensado tiene interacciones más fuertes con sus vecinos y la participación de los electrones en estas interacciones se vuelve más importante, particularmente cuando el enlace no es de carácter iónico. En la Figura 13 se ejemplifica los niveles energéticos ocupados para un átomo neutro de sodio, luego la distribución de niveles que presentan dos átomos juntos, y finalmente los niveles para N átomos agrupados. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico, entonces existen energías ligeramente diferentes para los electrones en un sólido ya que existe una interacción entre átomos. Cuando se tiene un cristal de N número de átomos la energía de los distintos niveles electrónicos tiene valores tan cercanos que la descripción cuántica se puede tratar como una función continua a la cual se denomina "banda".

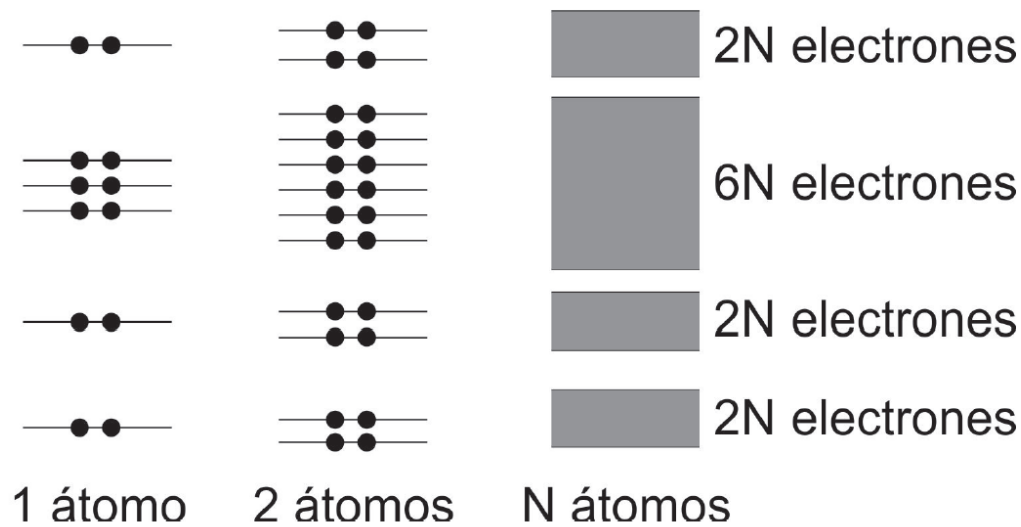


Figura 13. Niveles de energía permitidos para 1 átomo, 2 átomos y N átomos⁽¹¹⁾

Al igual que para un átomo, en un cristal los niveles o bandas se van llenando de electrones desde el menor nivel de energía y así progresivamente en valores de energía. Por lo tanto, se tiene que el nivel más alto de energía ocupado se le conoce como banda de valencia (análogo al HOMO de una molécula), y el menor nivel de energía desocupado se conoce como banda de conducción (análogo al LUMO). Estas dos bandas son útiles al momento de definir la diferencia entre un metal y un aislante, y más importante aún, la diferencia entre ambos con un semiconductor. Un metal presenta la banda de valencia y la banda de conducción traslapadas, lo cual permite el libre movimiento de electrones en el cristal y le da la cualidad de conductor eléctrico a los metales. Para los aislantes se tiene una separación entre estas bandas por un espacio de energías prohibidas conocido como brecha energética o "band gap", el cual no permite el la libre promoción de electrones entre los estados de valencia y los estados de conducción. Este impedimento será más importante mientras más amplia sea la brecha que separa a estos estados. En el caso de los semiconductores se tiene una brecha energética menos importante en valor que para los aislantes, lo que permite que mediante una energía externa (electromagnética, térmica) se pueda promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, dándole un carácter de conductor al compuesto.

2.2.2 Tipos de semiconductores

Los semiconductores se pueden clasificar de acuerdo a sus portadores de carga mayoritarios en: semiconductores intrínsecos y semiconductores extrínsecos. Un semiconductor intrínseco es aquel que no presenta impurezas que afecten la distribución de electrones dentro del cristal, y que además cuando se encuentre a 0 K todos los electrones se encuentren ocupando la capa de valencia y la banda de conducción se encuentre completamente vacía, con un potencial electroquímico (de la función de Fermi) a la mitad de la brecha. Algunos ejemplos son los semiconductores elementales como silicio (Si) y germanio (Ge), o los compuestos como el antimonio de indio (InSb) y el arseniuro de galio (GaAs). En los semiconductores, cuando se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción se deja en la banda de valencia una ausencia de electrón o un hueco electrónico (h^+), que en la mayoría de los casos puede ser tratado como una partícula con las mismas propiedades que un electrón pero con carga positiva. Los semiconductores intrínsecos presentan el mismo número de huecos como de electrones, cuando estos son promovidos, y a esta concentración de partículas se les denomina portadores de cargas (n_i).

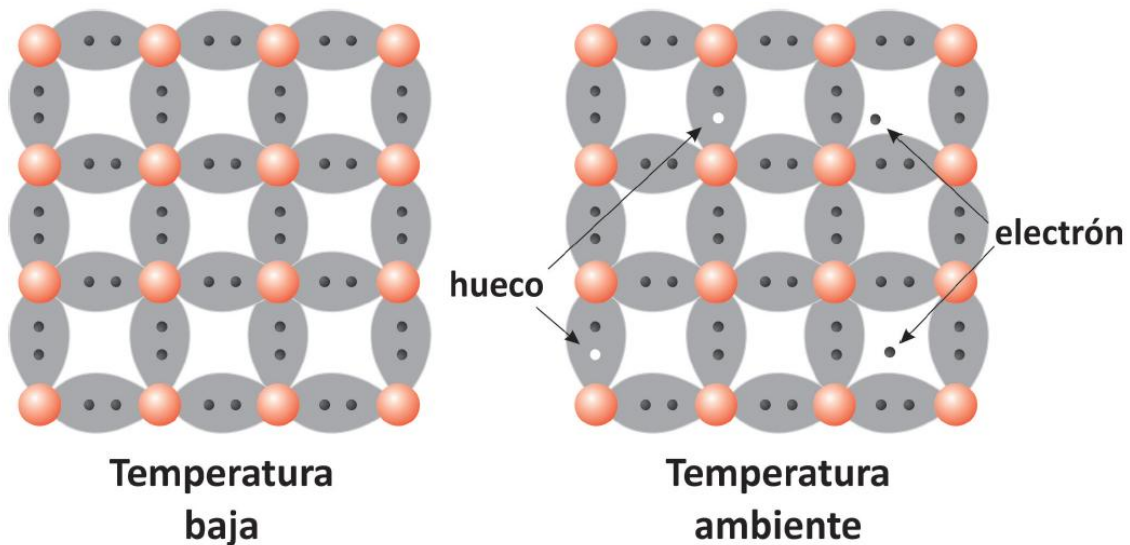


Figura 14. Representación bidimensional de la estructura del silicio con respecto al comportamiento de sus electrones ⁽¹¹⁾

En cambio, un semiconductor extrínseco no tiene una equivalencia numérica directa entre electrones y huecos como portadores de cargas. Para lograr esto se requiere añadir impurezas a un semiconductor intrínseco, con el fin de aumentar la concentración de alguno de los dos tipos de portadores de carga. El proceso por el cual se añaden impurezas controladas a un compuesto se le conoce como dopaje y existe una gran cantidad de métodos diversos para lograr este fin. Las impurezas agregadas pueden presentar dos comportamientos sobre la concentración de portadores de carga en el compuesto: aquellas que aumentan la cantidad de electrones en la banda de conducción (impurezas donantes) o que disminuyan la cantidad de electrones en la banda de valencia aumentando la cantidad de huecos electrónicos como portadores de carga (impurezas aceptoras). Esta denominación obedece a la vecindad de estos nuevos estados introducidos por los dopantes, unos están más cerca de la banda de valencia (aceptores) y otros más cerca de la banda de conducción (donantes). Dependiendo del tipo de impurezas se puede clasificar a un semiconductor extrínseco como "tipo n" cuando la impureza es donadora y "tipo p" cuando la impureza es aceptora. En la Figura 15 se ejemplifica el efecto del dopaje sobre una red de germanio. Para el tipo n se dopa con arsénico para aumentar la concentración de electrones como portadores de carga. En el segundo caso, semiconductor tipo p, se dopa la red con átomos de indio para generar huecos electrónicos como portadores de carga.

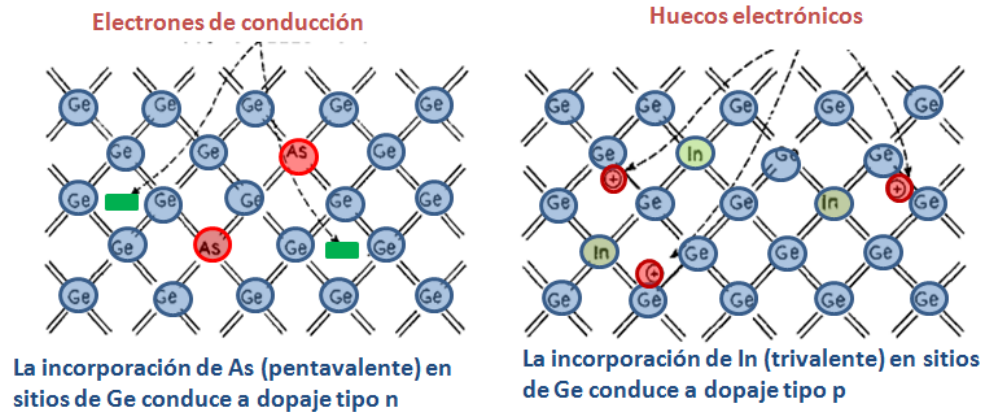


Figura 15. Semiconductores extrínsecos tipo n y tipo p

2.3 Óxido de tántalo

2.3.1 Propiedades

El óxido de tántalo (V) es un compuesto blanco completamente insoluble en la mayoría de los solventes, pero susceptible de ser atacado por ácido fluorhídrico y bases fuertes. Debido a sus propiedades de alta constante dieléctrica y alto índice de refracción, se le ha encontrado uso en la industria para la fabricación de supercapacitores y lentes ópticos. En lo referente a su estructura cristalina, se encuentran diversos polimorfos reportados pero sólo son dos los que se presentan comúnmente el β -Ta₂O₅ y el α -Ta₂O₅⁽¹⁴⁾. Se presentan a diferentes temperaturas donde la fase β es estable en temperaturas bajas y la α se observa en temperaturas por arriba de los 1360 °C. La fase de interés para este trabajo es la de baja temperatura, la cual se presenta en un sistema cristalino ortorrómbico de dimensiones $a=6.198 \text{ \AA}$ $b=40.29 \text{ \AA}$ y $c=3.88 \text{ \AA}$ ⁽¹⁵⁾ ilustrada en la Figura 16. La celda unitaria contiene 22 átomos de Ta y 55 de O.

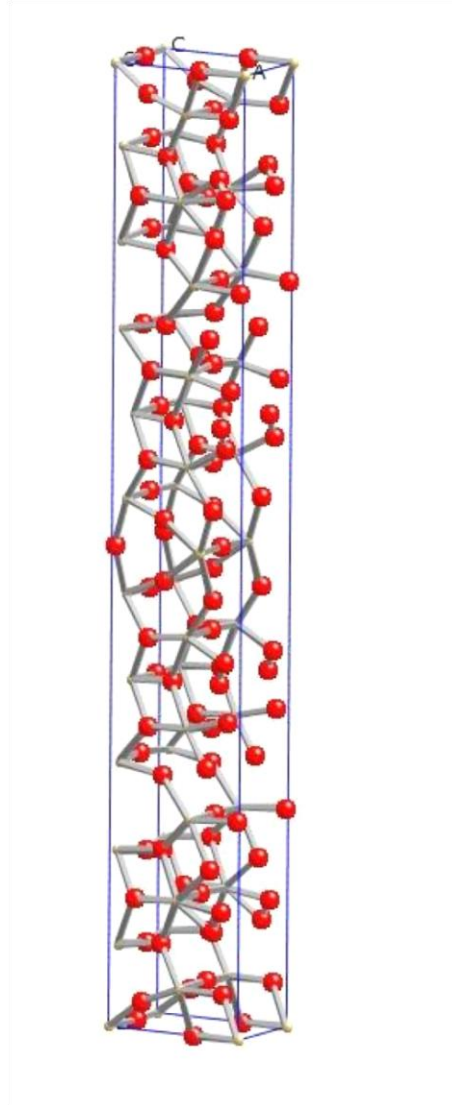


Figura 16. Celda unitaria para $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$

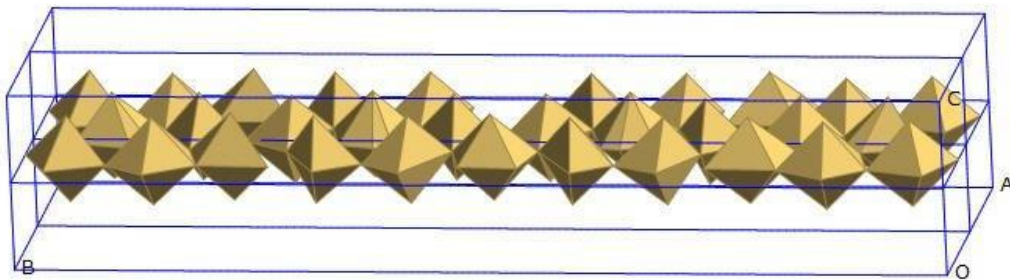


Figura 17. Octaedros de óxido de tántalo formados por 4 celdas unitarias

El óxido de tántalo es un semiconductor con una brecha energética amplia de 3.8-4.0 eV, lo cual no permite el aprovechamiento del espectro visible en la generación de excitones. Esta propiedad se corrobora al observar el espectro de absorción donde el máximo de absorbancia se encuentra alrededor de los 300 nm⁽¹⁶⁾ (Figura 18). En esta figura se presentan los espectros de absorción para tres óxidos metálicos, Nb₂O₅, V₂O₅ y Ta₂O₅ donde el último es el de interés para este trabajo.

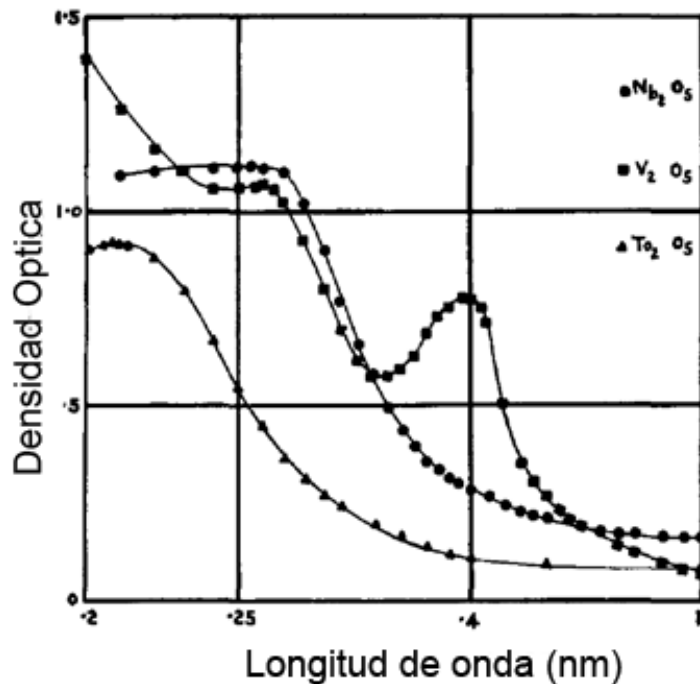


Figura 18. Espectro de absorción reportado para óxidos de V, Nb y Ta⁽¹⁶⁾

2.3.2 Compuestos fotocatalíticos de tántalo

De los compuestos con actividad fotocatalítica que se han descubierto recientemente, se ha observado que los formados con base en un catión

metálico con configuración electrónica d^0 como Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} y W^{6+} presentan una buena actividad y eficiencia.

Photocatalyst	Crystal structure	BG/eV	Co-catalyst	Light source ^a	Reactant solution	Activity/ $\mu\text{mol h}^{-1}$			Ref. (Year)
						H ₂	O ₂	QY (%)	
AgTaO ₃	Perovskite	3.4	NiO _x	Hg-Q	Pure water	21	10		125 (2002)
KTaO ₃ :Zr	Perovskite	3.6	NiO _x	Xe-Q	Pure water	9.4	4.2		126, 127 (1999)
NaTaO ₃ :La	Perovskite	4.1	NiO	Hg-Q	Pure water	19800	9700	56 (at 270 nm)	128, 129 (2000)
NaTaO ₃ :Sr	Perovskite	4.1	NiO	Hg-Q	Pure water	9500	4700		130 (2004)
Na ₂ Ta ₂ O ₆	Pyrochlore	4.6	NiO	Hg-Q	Pure water	391	195		131 (2006)
K ₂ Ta ₂ O ₆	Pyrochlore	4.5	NiO	Hg-Q	Pure water	437	226		131, 132 (2004)
CaTa ₂ O ₆	CaTa ₂ O ₆ (orth.)	4.0	NiO	Hg-Q	Pure water	72	32		133 (1999)
SrTa ₂ O ₆	CaTa ₂ O ₆ (orth.)	4.4	NiO	Hg-Q	Pure water	960	490	7 (at 270 nm)	133 (1999)
BaTa ₂ O ₆	CaTa ₂ O ₆ (orth.)	4.1	NiO	Hg-Q	Pure water	629	303		117, 133 (1998)
NiTa ₂ O ₆		3.7	None	Hg-Q	Pure water	11	4		117 (1998)
Rb ₄ Ta ₆ O ₁₇	Layered structure	4.2	NiO	Hg-Q	Pure water	92	46		105 (1996)
Ca ₂ Ta ₂ O ₇	Layered perovskite	4.4	NiO	Hg-Q	Pure water	170	83		131 (2006)
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	Layered perovskite	4.6	NiO	Hg-Q	Pure water	1000	480	12 (at 270 nm)	109–111, 134 (2000)
K ₂ SrTa ₂ O ₇	Layered perovskite	3.9	None	Hg-Q	Pure water	374	192		135 (2004)
RbNdTa ₂ O ₇	Layered perovskite	3.9	NiO _x	Hg-Q	Pure water	117	59		136–139 (1999)
H ₂ La _{2/3} Ta ₂ O ₇	Layered perovskite	4.0	NiO _x	Hg-Q	Pure water	940	459		140 (2005)
K ₂ Sr _{1.5} Ta ₃ O ₁₀	Layered perovskite	4.1	RuO ₂	Hg-Q	Pure water	100	39.4	2 (at 252.5 nm)	141 (2007)
LiCa ₂ Ta ₃ O ₁₀	Layered perovskite	4.2–4.3	NiO _x	Hg-Q	Pure water	708	333		142 (2008)
KBa ₂ Ta ₃ O ₁₀	Layered perovskite	3.5	NiO _x	Hg-Q	Pure water	170		8 (<350 nm)	70 (1999)
Sr ₅ Ta ₄ O ₁₅	Layered perovskite	4.75	NiO	Hg-Q	Pure water	1194	722		134 (2005)
Ba ₅ Ta ₄ O ₁₅	Layered perovskite		NiO	Hg-Q	Pure water	2080	910		143 (2005)
H _{1.8} Sr _{0.81} Bi _{0.19} Ta ₂ O ₇	Layered perovskite	3.88	None	Hg-Q	Pure water	250	110		144 (2008)
Mg-Ta Oxide	Mesoporous		NiO	Hg-Q	Pure water	102	51		145 (2004)
LaTaO ₄	Fergusonite	3.9	NiO _x	Hg-Q	Pure water	116	52		146 (2001)
La ₃ TaO ₇	Cubic fluorite	4.6	NiO _x	Hg-Q	Pure water	164	80		76, 116 (2004)
Other photocatalysts									
PbWO ₄	Scheelite	3.9	RuO ₂	Hg-Xe-Q	Pure water	24	12		147, 148 (2004)
RbWNbO ₆	Pyrochlore	3.6	NiO _x	Hg-Q	1M RbOH	11.4	4.3		149 (2004)
RbWTaO ₆	Pyrochlore	3.8	NiO _x	Hg-Q	1M RbOH	69.7	34.5		149 (2004)
CeO ₂ :Sr	Fluorite		RuO ₂	Hg-Q	Pure water	110	55		150 (2007)
BaCeO ₃	Perovskite	3.2	RuO ₂	Hg-Q	Pure water	59	26		151 (2008)

Tabla 1. Actividad y propiedades de diferentes fotocatalizadores a base de tántalo⁽²⁾

Es importante mencionar que los compuestos que presentan las mejores actividades son aquellos que tienen una fase cristalina de perovskita laminar. Este tipo de estructuras tiene la ventaja de que al ser un compuesto laminado permite la intercalación de moléculas de agua entre las láminas de estructuras de perovskita, así se aumenta en gran medida el número posible de sitios activos para la reacción, ya que se aprovecha más que solo la superficie del compuesto. En la reacción de fotoconversión, la región en la que puede ocurrir "contacto" es muy importante, ya que mediante este mecanismo es posible la transferencia de carga necesaria en un proceso redox, como el que se plantea que ocurre durante la fotólisis de agua. Así, tanto la presencia de espacios

interlaminares, como la estabilización de portadores de carga, son condiciones muy favorables para un buen proceso fotocatalítico.

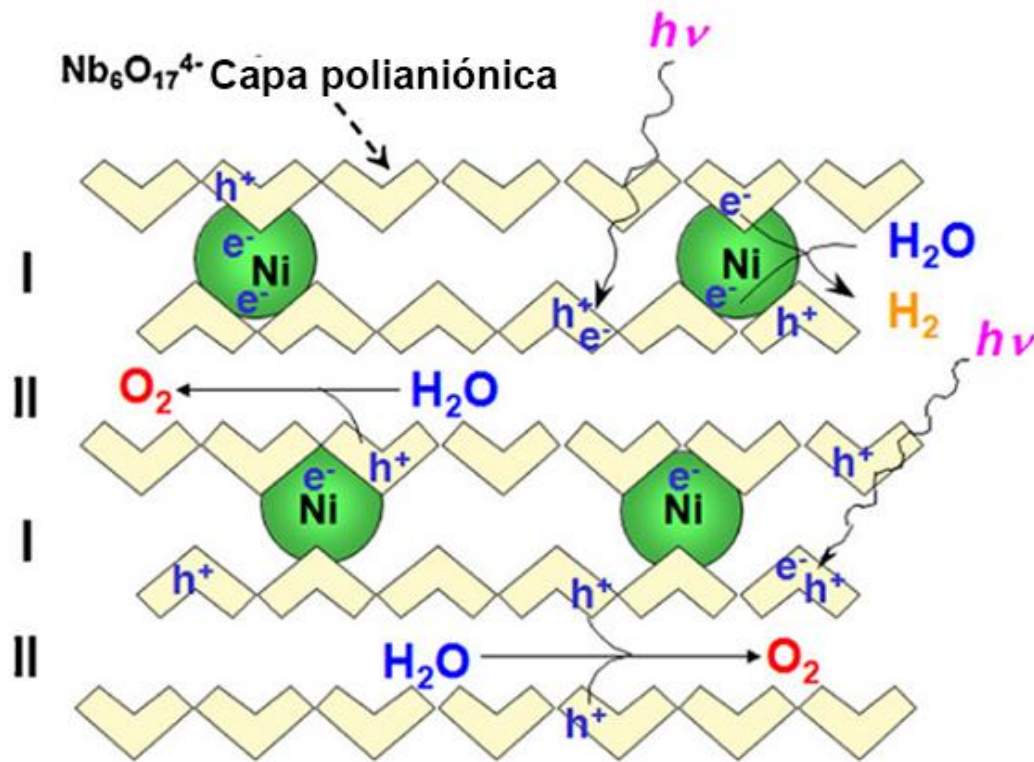


Figura 19. Esquema actividad fotocatalítica de un compuesto con estructura laminar

2.3.3 Compuestos mesoporosos

La ventaja principal en obtener un compuesto mesoporoso en el caso de la fotocatalisis es el aumento masivo en el área superficial, ya que a mayor área superficial será mayor el número de sitios activos. Uno de los compuestos más importantes dentro del estudio de los cerámicos mesoporosos es el compuesto MCM-41 de sílice mesoporosa altamente ordenada. Su síntesis se basa en la formación de micelas que sirven como un templete orgánico que puede ordenarse para dejar un cerámico con poros ordenados al calcinarlo (Figura 20).

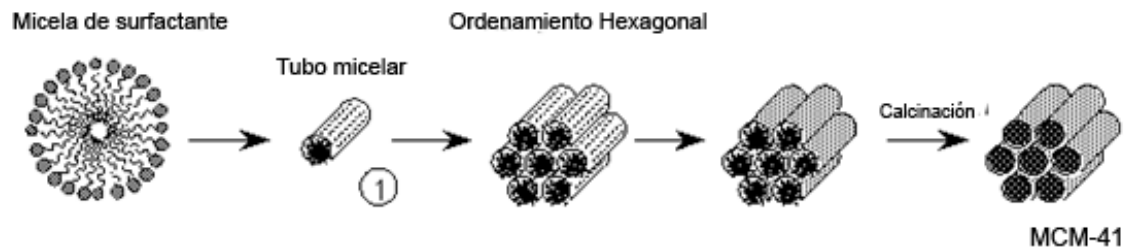


Figura 20. Esquema de síntesis MCM-41⁽¹⁷⁾

Se han adaptado métodos similares en la preparación de óxido de tántalo mesoporoso, principalmente haciendo uso de etóxido de tántalo y aminas de cadena alifática grande (>12 carbonos). También se hace uso de templates poliméricos como el copolímero Pluronic-123. La desventaja de estas rutas es que los reactivos son muy específicos y de precio elevado. Por lo tanto con el único fin de aumentar el área superficial del compuesto no valdría la pena obtener un compuesto con orden en los mesoporos, a menos en lo que refiere a la parte práctica y aplicativa del producto, aunque sí cuando se trate de una investigación de la pueden resultar rutas alternativas que conduzcan a resultados comparablemente buenos.

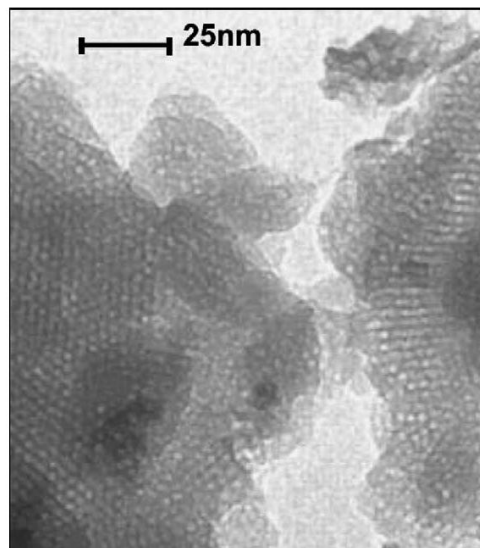


Figura 21. Microscopía de transmisión de Ta₂O₅ mesoporoso⁽¹⁸⁾

3. Metodología del trabajo realizado

3.1 Síntesis

La síntesis de los compuestos mesoporosos de óxido de tántalo se realizó mediante una ruta hidrotermal, empleando un reactor de digestión ácida (representado en la Figura 22). Se parte de los reactivos solubles en etanol TaCl_5 (Sigma-Aldrich 99.99%), Octadecilamina (99.97% Sigma-Aldrich) y RuCl_3 (99.99%, Aldrich). Primero se disuelve en un vaso de precipitados la cantidad cuidadosamente pesada de cloruro de tántalo en 40 mL de etanol (el volumen máximo del reactor es de 45 mL), con un calentamiento ligero de 40°C aproximadamente en una parrilla de agitación magnética. Una vez disuelto, se agrega la octadecilamina sólida en una relación molar 1:4 metal:amina y se aumenta la temperatura a 65 °C aproximadamente hasta lograr la disolución completa. Dependiendo de la cantidad de cocatalizador que se desee agregar, se debe transferir a la solución un volumen de solución de cloruro de rutenio previamente preparada a una concentración conocida. En este caso se preparó una solución para que la concentración en peso de cocatalizador fuera equivalente a $1\text{mL} \approx 1\% \text{ w/w}$.

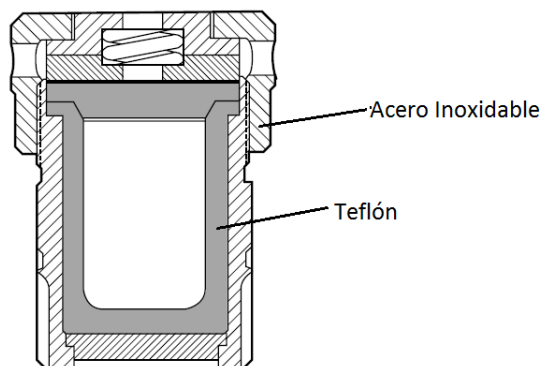


Figura 22. Diagrama de la bomba de digestión ácida

La solución se transfiere, sin dejar enfriar, a la chaqueta de teflón del reactor de digestión ácida (Figura 22). Ésta se monta sobre una canastilla de calentamiento y se cubre con fibra de vidrio y aluminio para mantener un

calentamiento uniforme y constante. La solución se deja añejar a 200 °C durante 7 días. Terminando el tiempo de añejamiento el sistema se deja enfriar hasta temperatura ambiente; se obtiene un gel que se transfiere a un crisol vidriado arrastrando con un pequeño volumen de etanol puro. El crisol se calienta en una parrilla de agitación a 100 °C hasta sequedad. Una vez que el compuesto está seco, el crisol se coloca en una mufla dentro de la campana, ya que durante la pirólisis se liberan gases provenientes de la parte orgánica de la reacción. El precursor se calienta a 200°C durante una hora para asegurar la sequedad; posteriormente se realiza la pirólisis a 400°C durante una hora. Finalmente el polvo precursor se transfiere a una navecilla de alúmina y se calcina 12 horas en una mufla a 600°C o 650°C, dependiendo de los propósitos deseados en la muestra. A un mayor tiempo y temperatura se incrementará la cristalinidad, pero se verá disminuida el área superficial, que para los efectos de una catálisis heterogénea es muy apreciada.

Se prepararon diferentes, muestras variando la temperatura de calcinación y la concentración de cocatalizador. Se obtuvieron dos series, calcinadas a 600°C y 650°C, con concentraciones de 0%, 0.5%, 1%, 2% y 3% de cocatalizador, RuCl₃, inicialmente.

3.2 Caracterización

3.2.1 Difracción de rayos X en polvos

Para determinar la fase cristalina del compuesto y de una manera cualitativa y relativa su cristalinidad, se recurre a la difracción de rayos X de los polvos. Todas las muestras se analizaron en el equipo marca Bruker, modelo D8 advance, de la USAI en la Facultad de Química de la UNAM. Las condiciones de barrido fueron de 10° a 90° en 2θ con un tamaño de paso de 0.02 ° en 2θ para todas las muestras. Usando una fuente de radiación de Cu Kα.

La determinación de las fases cristalinas se realizó usando el programa computacional Match versión 1.9e y la base de datos del International Centre for Diffraction Data, ICDD PDF-2.

3.2.2 Espectroscopía de reflectancia difusa

Para determinar el espectro de absorción, el coeficiente de absorción, y el tamaño de la brecha energética (band-gap) del compuesto, se emplea la espectroscopía de reflectancia difusa. Se utilizó un equipo marca Varian modelo Cary 5000, gentilmente proporcionado por el Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Todas las muestras se analizaron en un intervalo de longitud de onda de 200 a 1250 nm.

3.2.3 Análisis de área superficial BET

Se hicieron análisis de adsorción de nitrógeno en un equipo JapanMinisorop 11 (proporcionado gentilmente por el Dr. Heriberto Pfeiffer del Instituto de Investigaciones en Materiales), a una temperatura de trabajo de 77K. La desorción previa de los compuestos se realizó durante 24 horas a alto vacío y temperatura ambiente.

3.2.4 Microscopía electrónica SEM y TEM

Para el estudio de la superficie se realizaron microscopías electrónicas de barrido y transmisión, por sus siglas en inglés TEM (TransmissionElectronMicroscopy) y SEM (ScanningElectronMicroscopy). Para observar la superficie de los compuestos se realizó la microscopía de barrido en un microscopio electrónico marca JEOL modelo JSM-5900LV de la USAI. La microscopía de transmisión se realizó en un microscopio marca JEOL modelo 2010 también de la USAI, para determinar el tamaño de las partículas y observar la presencia de rutenio en forma de óxido.

4. Resultados y discusión

4.1 Rayos X

En este segmento se presentan los resultados observados en la difracción de rayos X por el método de polvos, a partir de los cuales se logró confirmar la presencia de la fase cristalina de Ta₂O₅ que se obtuvo de la ruta sintética. Además de esta fase no se pudieron identificar otras; así, en este nivel de resolución, puede decirse que el producto presenta una sola fase. Se evalúan las diferencias observada para los compuestos calcinados a diferentes temperaturas, además de posibles desviaciones de las señales de difracción por efecto del rutenio. Finalmente haciendo uso de la ecuación de Scherrer se obtiene una aproximación que nos permite establecer el tamaño de los microcristales (cristalito) de cada uno de las composiciones de cocatalizador que se prepararon, todos ellos soportados por una fase nanoporosa de Ta₂O₅.

La fase cristalina de los compuestos fue la fase β ortorrómbica del óxido de tántalo. Esto se confirma al comparar las señales de difracción del compuesto con 1% cocatalizador calcinado a 650°C contra el patrón reportado de Ta₂O₅ (No. 00-025-092 ⁽¹⁹⁾) Figura 23. Sólo se presenta la comparación contra una de las muestras porque las señales de difracción para los demás compuestos coinciden entre sí como se muestra en la Figura 24. En la misma figura se muestra que sólo se presentan las señales esperadas excepto la que se encuentra en 80° 2θ, esto se debe a que el patrón sólo está reportado para un intervalo que cubre hasta 75° en 2θ. No se observan señales de óxido de rutenio porque su concentración no es la suficiente para ser detectada por el equipo de difracción (ésta no es una técnica analítica que permita asegurar mas allá de ~3% molar la presencia de otra fase cristalina).

Patrón de difracción para el compuesto con 1% de cocatalizador a 650°C

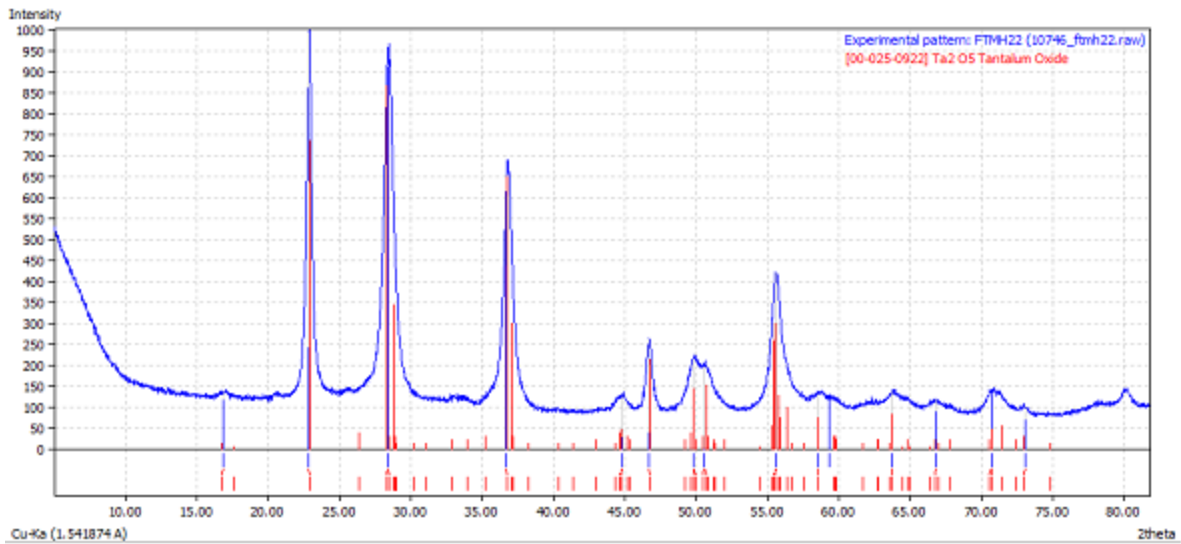


Figura 23. Comparación del patrón de difracción obtenido contra el reportado

En la comparación de los compuestos obtenidos a las dos diferentes temperaturas de calcinación se observa claramente una diferencia en la cristalinidad. La línea base para los compuestos de 600°C presenta una desviación que es atribuible a la presencia de sistemas amorfos, en tanto que para los compuestos de 650°C la línea base es estable y muy indicativa de las señales de difracción de los sistemas cristalinos. Una diferencia de solo 50 °C en la calcinación tiene una respuesta casi dramática en la cristalinidad de los compuestos. En cambio, el tamaño de partícula de los compuestos no se afecta tan drásticamente, debido a la relación observada entre el ancho de una señal y el tamaño de partícula⁽²⁰⁾, en este caso no se observa una diferencia evidente. Haciendo uso de la ecuación de Scherrer se puede determinar de forma numérica esta diferencia.

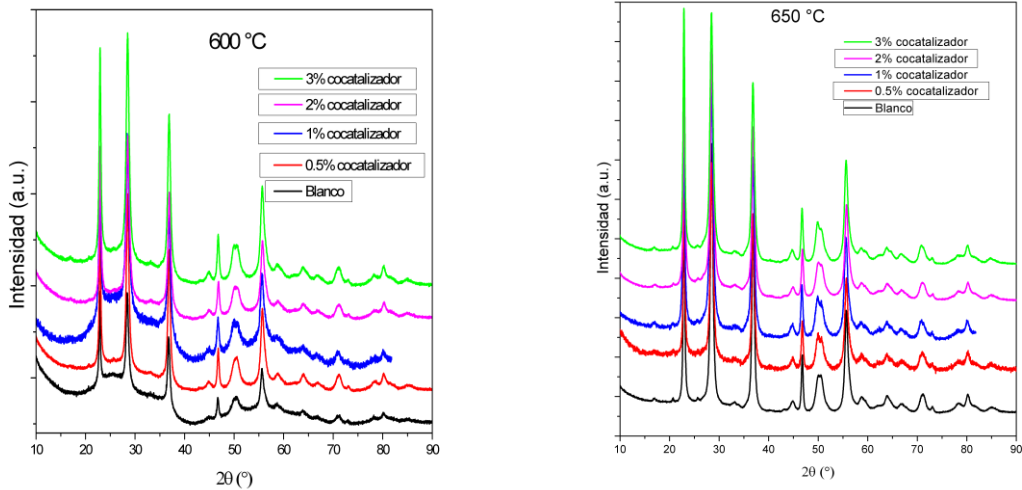


Figura 24. Difracción de compuestos calcinados a 600°C y a 650°C

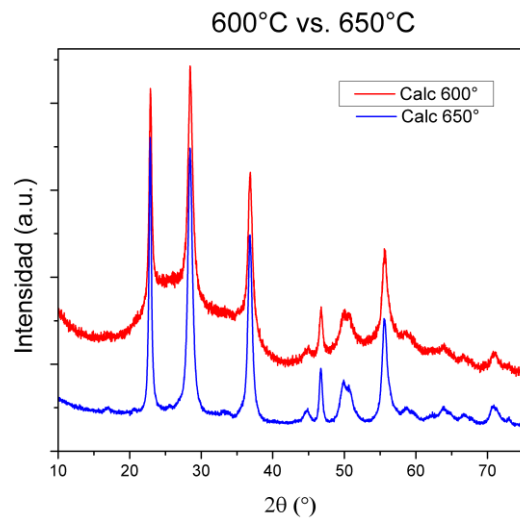


Figura 25. Comparación de patrones para compuestos obtenidos a diferentes temperaturas

La ecuación de Scherrer relaciona el ancho medio de la señal de mayor intensidad de difracción tomada a la altura media con el tamaño del microcristal, como se muestra en la Ecuación 4. Esta relación se establece con base en la coherencia de fase de la radiación difractada; así una señal ancha, además de asociarse con baja cristalinidad, está asociada con un cristal pequeño de poca coherencia de fase en la difracción, en tanto que una reflexión fina e intensa se asocia con un cristal de mucha homogeneidad cristalina y de gran tamaño. En la ecuación de Scherrert es el tamaño de

partícula, K es un factor de forma adimensional, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de difracción (en radianes) y β es el ancho medio de la reflexión. Esta ecuación sólo es válida para tamaños de partícula nanométricos menores a 0.2 μm normalmente.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ecuación 4. Ecuación de Scherrer

En la tabla se encuentran los tamaños de cristal para todos los sistemas obtenidos. Se observan desviaciones que oscilan entre 8-10 nm, lo cual nos indica que el tamaño de partícula está determinado principalmente por la ruta de síntesis.

Serie 1 Calcinación a 650 °C		Serie 2 (Calcinación a 600°C)	
Concentración de Ru (%)	Tamaño de cristalito (nm)	Concentración de Ru (%)	Tamaño de cristalito (nm)
Blanco	24.0	Blanco	25.3
0.5%	20.2	0.5%	22.7
1%	18.0	1%	18.4
2%	20.2	2%	18.7
3%	19.3	3%	18.1

Tabla 2. Tamaños de cristalito según ecuación de Scherrer

4.2 Espectroscopía de reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa nos permitió en una primera instancia determinar el valor de la brecha energética en el bulto del compuesto. Además de proporcionar una noción del intervalo del espectro electromagnético en el que este sistema podría presentar buena absorbanza de radiación electromagnética.

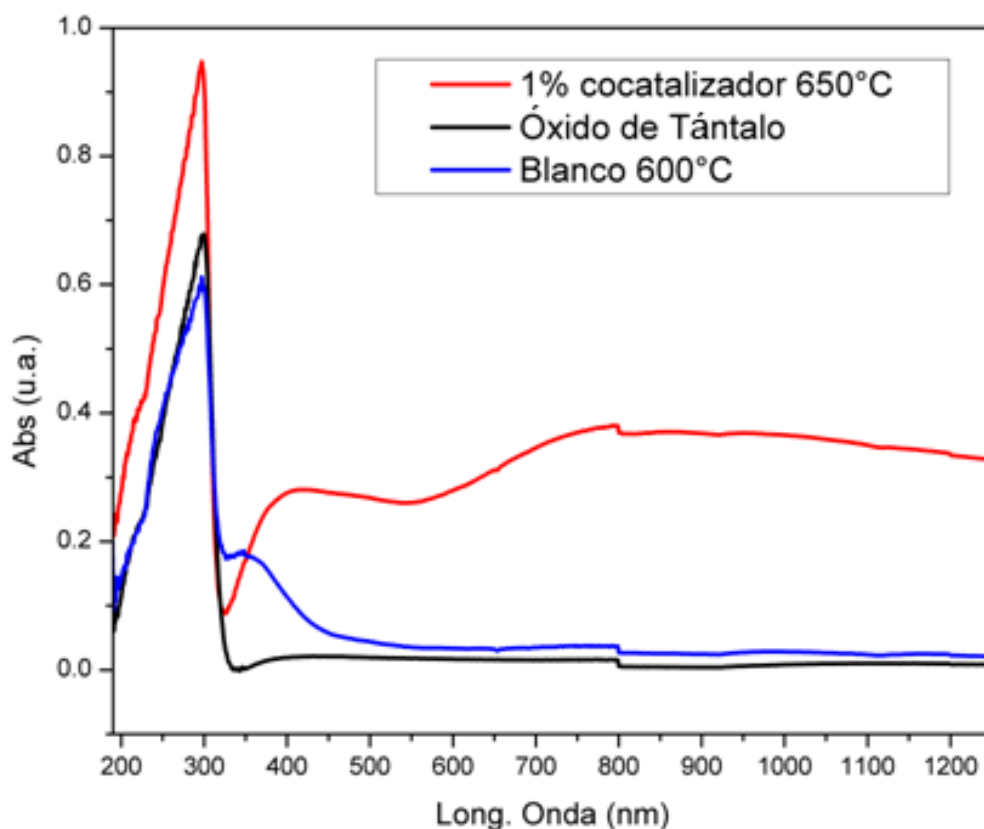


Figura 26. Espectro de absorción para compuesto "blanco", 1% de cocatalizador y óxido de tántalo comercial

En la Figura 27 se muestran los espectros de absorción para todos los compuestos sintetizados. El salto que se observa en los 800 nm lo causa el cambio de lámpara dentro del equipo, es un error sistemático que no imposibilita la determinación de la brecha energética. Restando el valor del salto en la absorción se puede contrarrestar en cierta medida el error. Para todos los compuestos se observa el máximo de absorción en los 299 nm lo cual coincide con el máximo de absorción para el óxido de tántalo comercial.

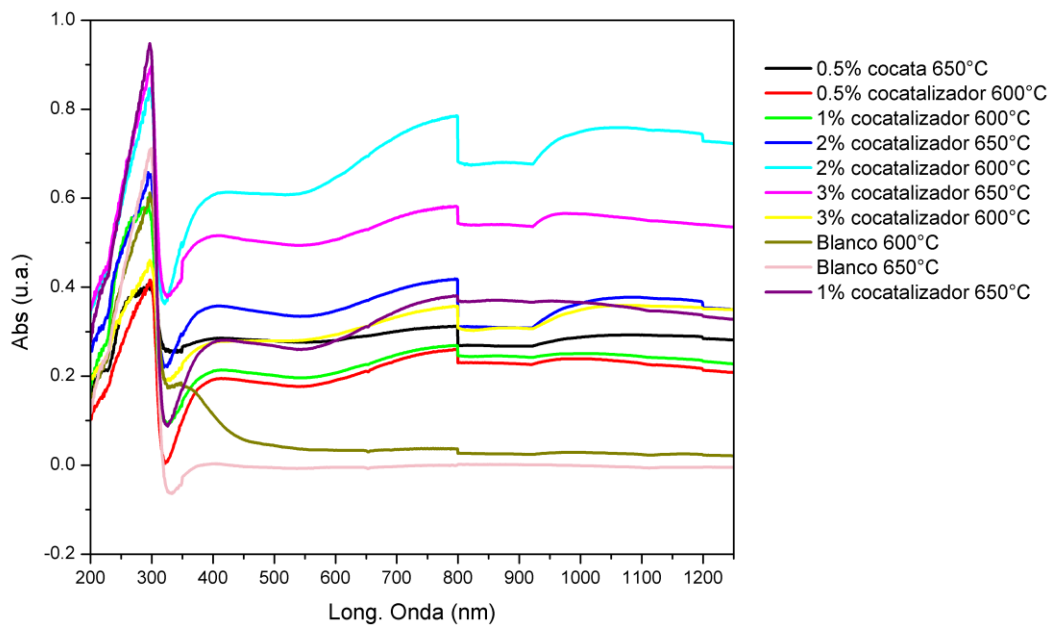


Figura 27. Espectro de absorción de los compuestos sintetizados

Otra diferencia importante que presentan los compuestos con cocatalizador ocurre en la región del espectro visible. En la Figura 28 se presenta la comparación entre el "blanco" (B1 y B2) y los compuestos con 1% y 2% de cocatalizador (22 y 33). La adición de rutenio en el compuesto le permite absorber fotones en la región del espectro visible, lo cual se corrobora con el aumento de absorbancia a partir de los 400nm.

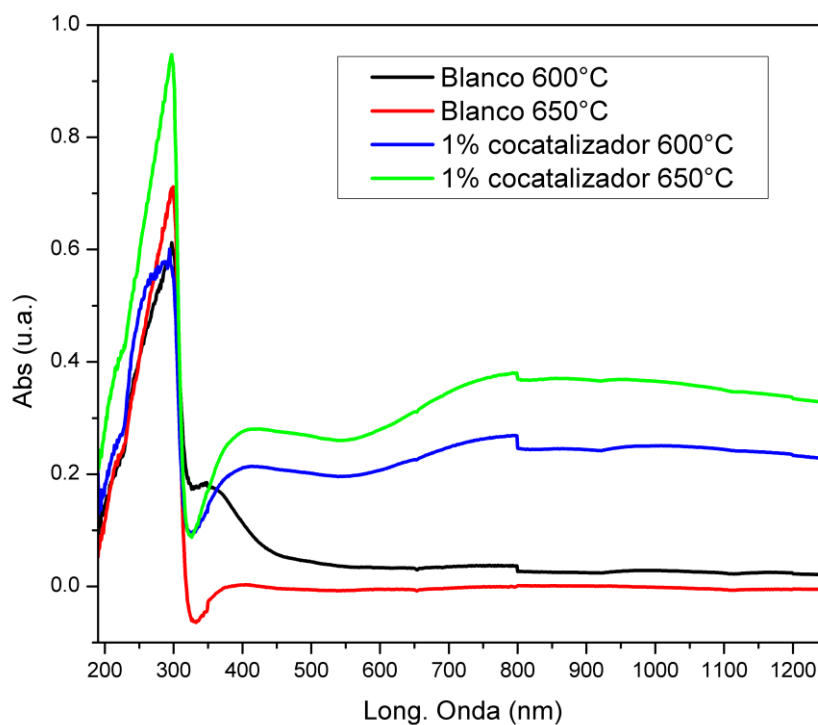


Figura 28. Espectros de absorción para compuestos "blanco" vs compuestos con 1% de cocatalizador

Haciendo uso de la ley de Lambert-Beer se puede obtener el coeficiente de absorción para cada compuesto. Con esto se crea el gráfico de $Tauc$ para la determinación de la brecha energética al construir la gráfica de energía de la luz $h\nu$ contra $(h\nu\alpha)^{1/n}$ con ($n=1/2$ para transiciones directas) de acuerdo con la relación propuesta por $Tauc^{(21)}(h\nu\alpha)^{1/n}=A(h\nu-E_g)$ de manera que la intersección con el eje x es el valor de la brecha E_g . En la Figura 29 se presentan las gráficas de $Tauc$ obtenidas y en la Tabla 3 se compilan los valores obtenidos de la brecha energética. Al compararlos contra una muestra de óxido de tantalio comercial (Sigma-Aldrich pureza 99.99%) se observa que la variación de los valores de la brecha entran dentro del intervalo esperado 3.8-4.0 eV por lo cual podemos afirmar que el efecto de la morfología no tiene impacto importante en el valor de la brecha energética.

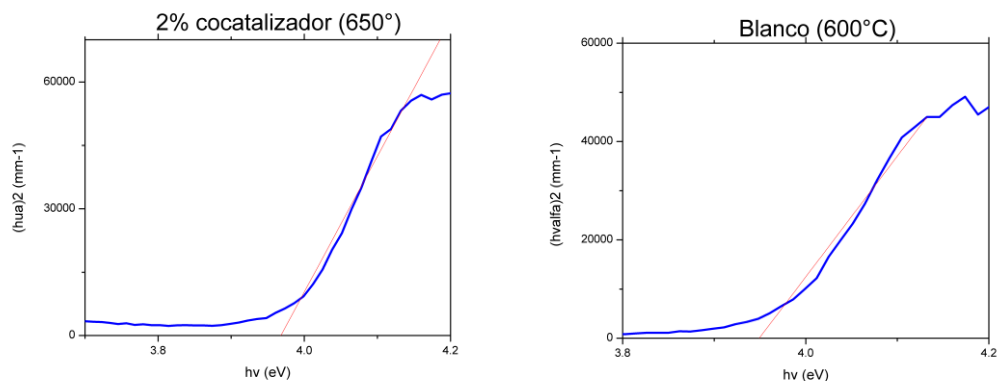


Figura 29. Ejemplo de gráficas de Tauc para la determinación del band gap

Debido a que los espectros de absorción obtenidos representan absorbancia relativa, no es posible determinar con precisión si la desviación de las brechas energéticas es representativa o si su diferencia depende de los errores experimentales ya que a su vez no se observa ningún tipo de tendencia en los valores de los diferentes compuestos. Para poder determinar con precisión este valor se deben obtener los valores de absorbancia absoluta en el espectro, utilizando un patrón interno dentro del experimento. Y además hacer una aproximación de las propiedades ópticas del compuesto (rugosidad superficial y penetración de la radiación).

Serie 1 (calcinado a 650°C)		Serie 2 (calcinado a 600°C)	
Concentración de Ru	Eg (eV)	Concentración de Ru	Eg (eV)
Blanco	3.91	Blanco	3.97
0.5%	3.84	0.5%	4.01
1%	3.98	1%	4.00
2%	3.97	2%	3.85
3%	3.95	3%	3.95
Ta ₂ O ₅ (Aldrich)	3.92	Ta ₂ O ₅ (Aldrich)	3.92

Tabla 3. Valores de lo band gaps obtenidos a partir de la espectroscopia de reflectancia difusa

4.3 Microscopía electrónica (SEM y TEM)

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido a) para los compuestos Blanco a 600°C y 650°C y b) para los sistemas de Ta₂O₅ mesoporoso con 2% de cocatalizador a 650°C y 600°C . La comparación entre ellos revela que se tienen partículas cuyo tamaño varía entre los 100 μm hasta <5μm. No se encuentra ninguna regularidad en la distribución del tamaño de las partículas, y para todos los compuestos se obtienen resultados similares, lo cual indica que el contenido de rutenio que se ha incorporado en el sistema no tiene un efecto importante en aspectos estructurales del sistema.

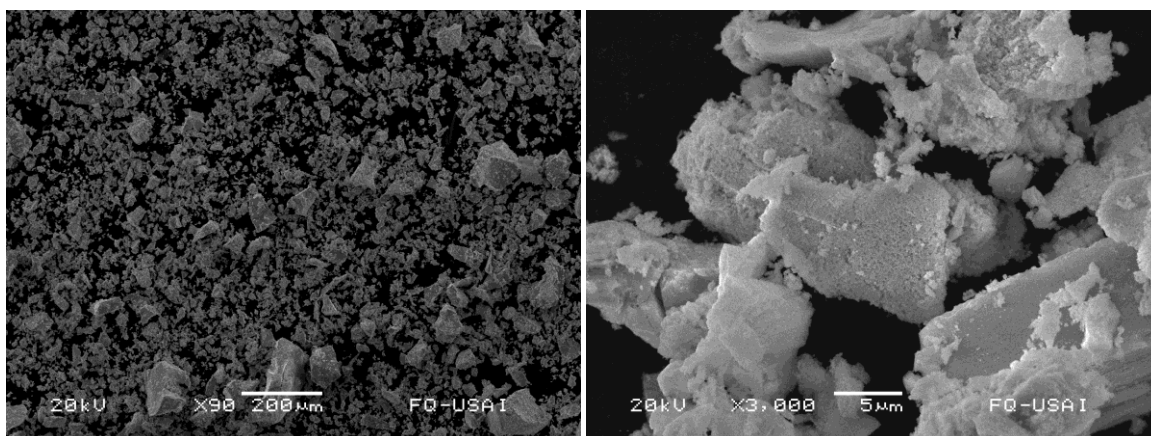


Figura 30. SEM para Blanco calcinado a 600°C

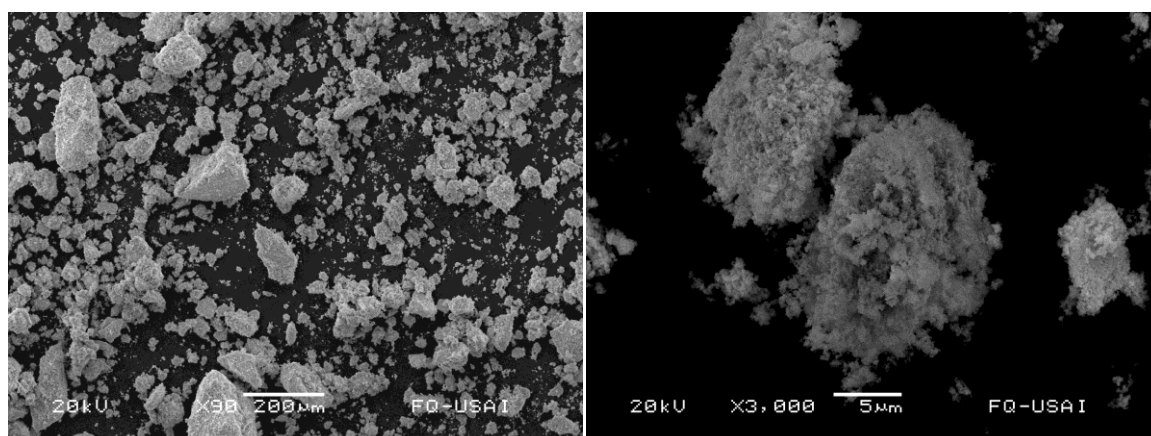


Figura 31. SEM para compuesto Blanco calcinado a 650 °C

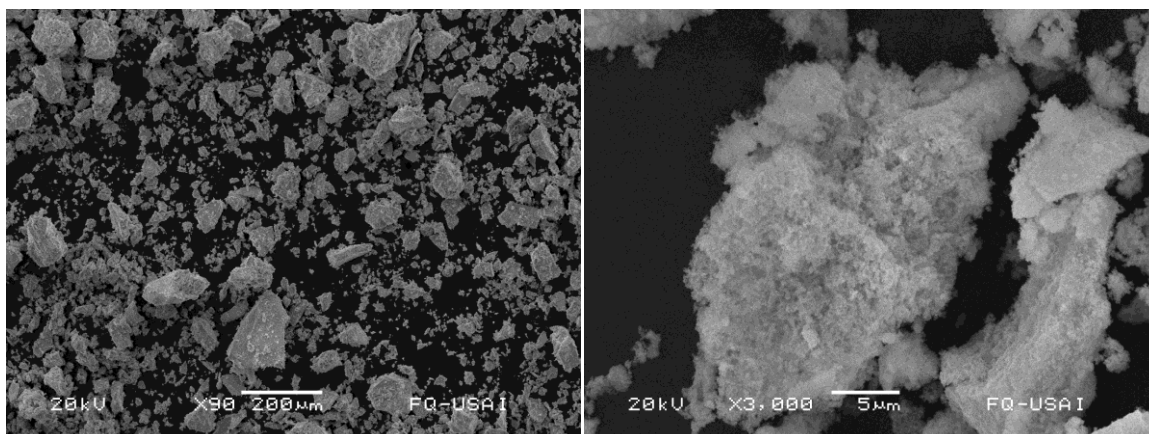


Figura 32. SEM para el compuesto con 2% de cocatalizador calcinado a 600°C

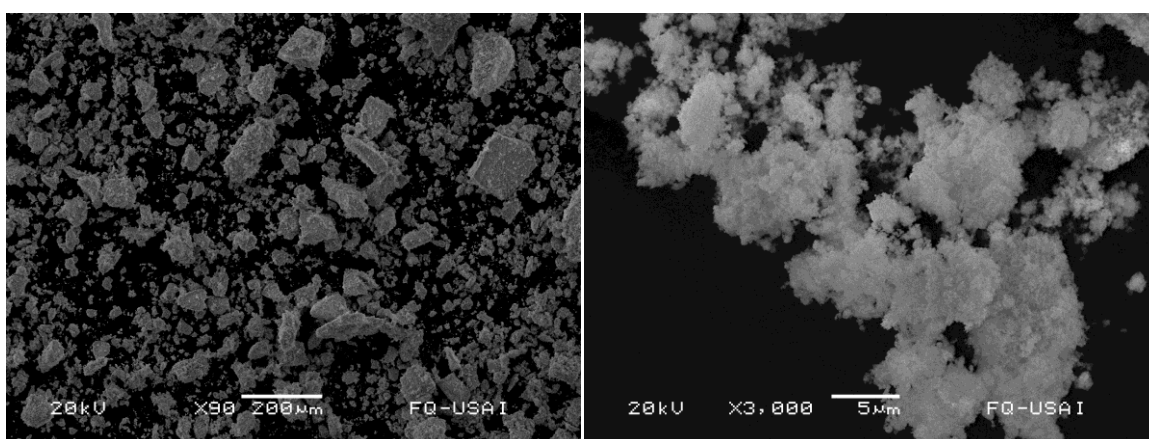


Figura 33. SEM para el compuesto con 2% de cocatalizador calcinado a 650°C

Se obtuvieron resultados de microscopía electrónica de transmisión para todos los compuestos sintetizados y se observan resultados similares para todos. Para ambas temperaturas de calcinación se observan dominios cristalinos del mismo tamaño, ~ 8 nm aproximadamente como se ilustra en la Figura 36. Lo anterior contrasta con los valores de cristal obtenidos mediante la ecuación de Scherrer, y esto puede estar relacionado con el hecho de que no se conoce con exactitud la constante de forma K para el compuesto, y porque la microscopía de transmisión no es una manera de obtener tamaños de cristalito cuantitativamente. De igual manera, no se logran ver mesoporos como se encuentran en compuestos como el MCM-41, donde los mesoporos son de tamaño regular y están ordenados. En este caso como se muestra en las figuras, los mesoporos son generados por la forma irregular en la que se aglomeran los dominios cristalinos del compuesto, haciendo que queden áreas vacías que se convierten en poros dentro del compuesto. Es por esto que se

espera obtener una distribución, sin uniformidad en el tamaño de los poros variados. Finalmente no se distinguen partículas de cocatalizador en las escalas de resolución obtenidas para ninguno de los sistemas preparados, debido posiblemente a que las concentraciones de rutenio agregado son muy pequeñas y los aglomerados, si es que se forman, son tan pequeños que no pueden ser detectados. Para la detección del rutenio se debe realizar un microscopía de transmisión de contraste Z para diferenciar los átomos dependiendo de su número atómico y así poder determinar con certeza en qué tipo de agregación se encuentra el rutenio en el compuesto.

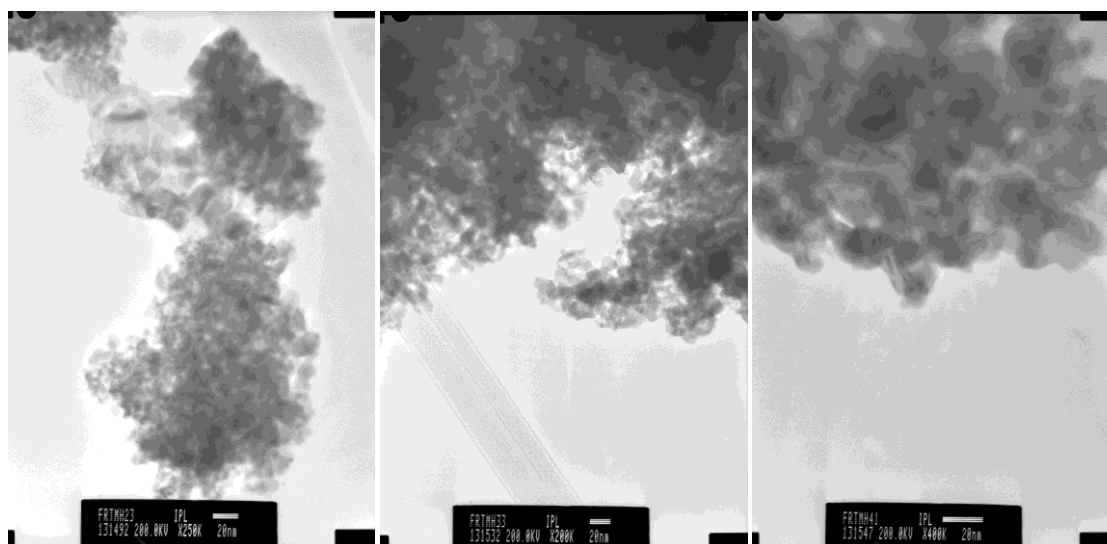


Figura 34. TEM para compuestos calcinados a 650°C con 1%, 2% y 3% de cocatalizador en ese orden

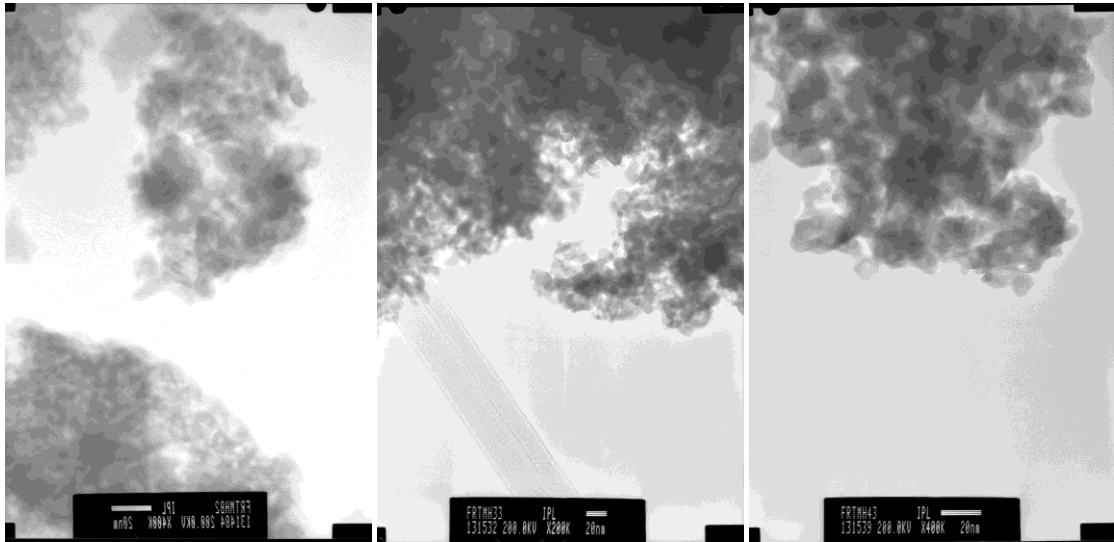


Figura 35. TEM para compuestos calcinados a 600°C "blanco", 2% y 3% de cocatalizador, en ese orden

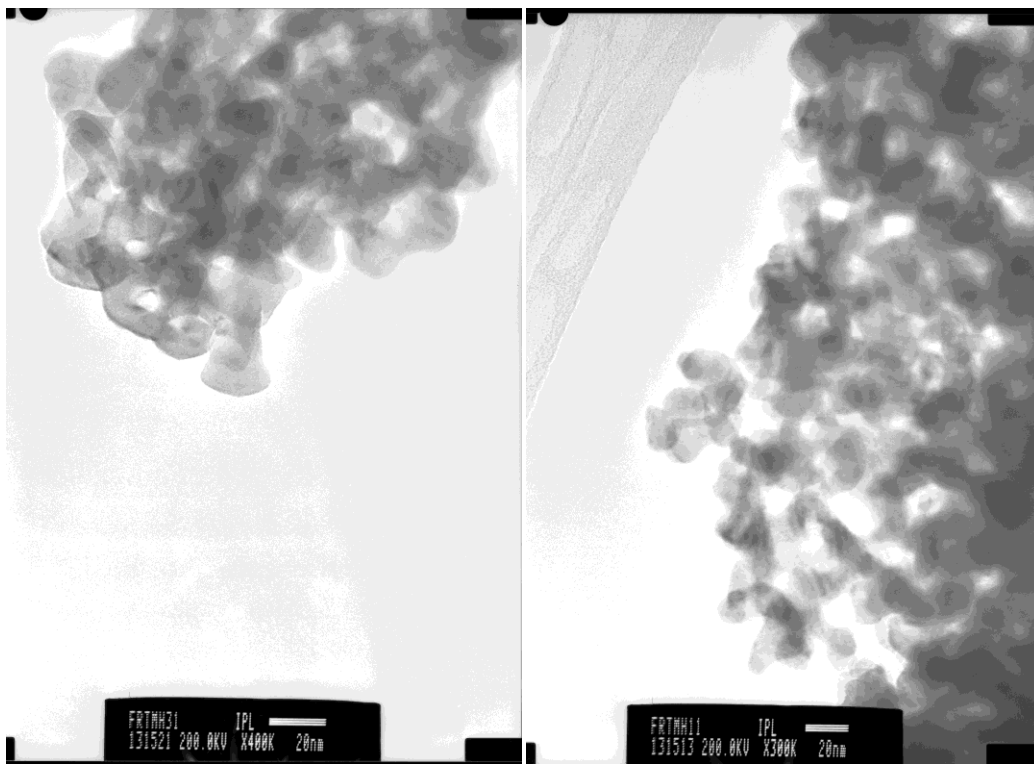
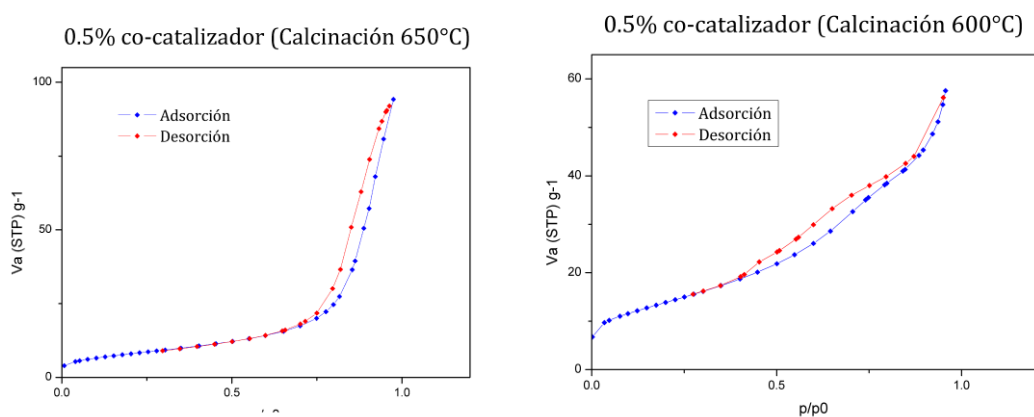


Figura 36. TEM de compuestos 2% y 0.5% de cocatalizador calcinados a 650°C para señalar la formación de mesoporos

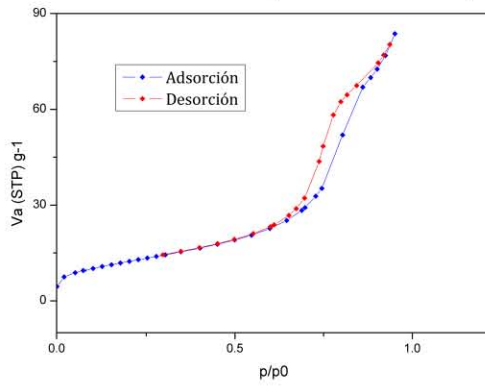
4.4 Área superficial (teoría BET)

Se obtuvieron isotermas de adsorción de nitrógeno para todas las muestras, excepto la del compuesto con 1% de cocatalizador calcinado a 650° C debido a

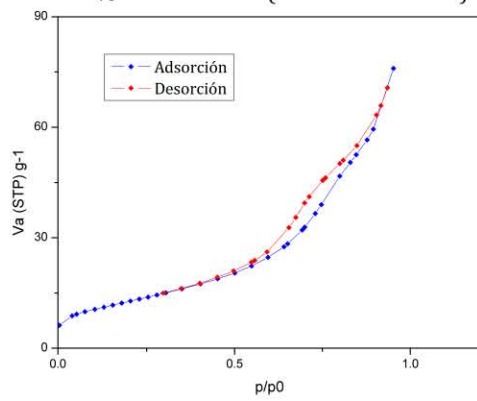
que no se llevó al mismo tiempo que las demás muestras. Se presentan las gráficas obtenidas en la Figura 37. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC para isothermas de adsorción de gas⁽²²⁾ las muestras calcinadas a 650 °C son del tipo IV representativas de fases mesoporosas, debido a la histéresis que presentan. En cambio, las obtenidas a 600°C son más parecidas a las de tipo III, aunque presentan histéresis mucho menor (Figura 38a). Dentro de la clasificación para las curvas de histéresis se presentan dos tipos dependiendo de la temperatura de calcinación del compuesto (Figura 38b). Para los compuestos obtenidos a 650°C se tiene un comportamiento del tipo H3, y los obtenidos a 600 °C presentan un tipo H4. Ambos tipos son representativos de compuestos que presentan poros debido a agregados cristalinos y que tienen una distribución variada de tamaños de poro, en contraste con las que presentan un tipo H1 que se relacionan con compuestos de porosidad uniforme y ordenada⁽²³⁾, se observa también que no existe una presión de saturación para el compuesto que continua adsorbiendo. Este comportamiento es congruente con lo observado en la microscopía de transmisión, donde se muestra que el carácter mesoscópico de los compuestos está dado por el aglomeramiento irregular de los pequeños cristales de óxido de tántalo.



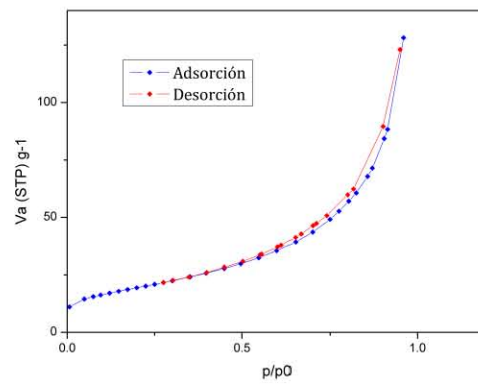
1% co-catalizador (Calcinación 650°C)



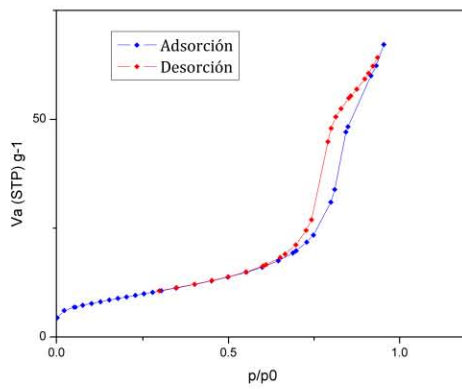
2% co-catalizador (Calcinación 650 °C)



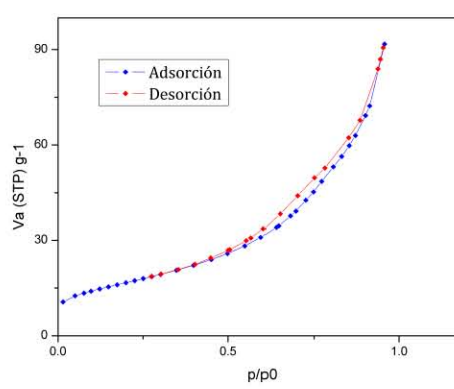
2% co-catalizador (Calcinación 600°C)



3% co-catalizador (Calcinación 650 °C)



3% co-catalizador (Calcinación 600 °C)



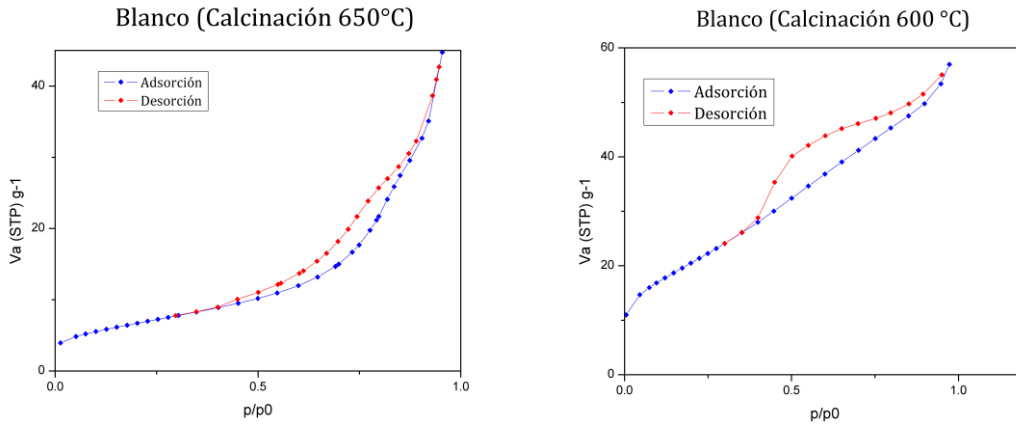


Figura 37. Isothermas de adsorción de nitrógeno

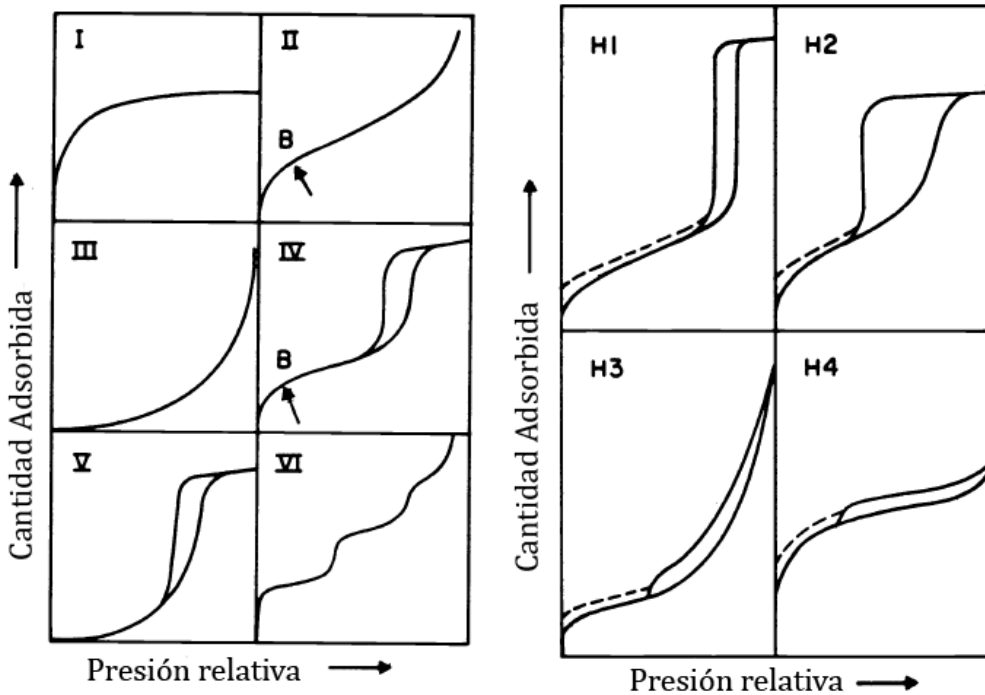


Figura 38. a) Tipos de isothermas de adsorción b) Tipos de curvas de histéresis

En la Tabla 4 se enlistan al área superficial obtenida mediante la teoría BET y los radios de poro promedio obtenidos mediante la teoría BJH. Existe una diferencia apreciable entre el área superficial de la primera serie de compuestos (calcincados a 650°C) y la segunda (calcincados a 600°C), de alrededor de 20 m²g⁻¹. Esta diferencia es debido a que al aumentar la

temperatura, el compuesto comienza a sinterizar y por lo tanto disminuye su área superficial.

Aunque la teoría BJH es aplicable para mesoporos, se pueden obtener información relevante al observar las diferencias entre las dos series de compuestos. El tamaño de poro presenta una diferencia entre ambas series de compuestos, esto se debe a que al aumentar la temperatura el efecto de sinterizado elimina primero a los poros de menor tamaño. Por lo tanto, la distribución de tamaños de poro se mueve hacia tamaños de poro más grandes porque son los que se presentan mayoritariamente en los compuestos calcinados a 650°C. Esto nos permite explicar también las diferencias en los tipos de isotermas obtenidas. Los compuestos obtenidos a 600°C presentan isotermas de adsorción parecidas a las de tipo III que son representativas de compuestos microporosos (tamaño de poro < 2nm) lo cual es congruente con los tamaños de poro obtenido por BJH.

Serie 1 (calcinado a 650 °C)			Serie 2 (calcinado a 600 °C)		
Concentración de rutenio	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Radio de poro promedio (nm)	Concentración de rutenio	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Radio de poro promedio (nm)
Blanco	22.747	5.29	Blanco	74.34	1.64
0.5%	27.871	7.99	0.5%	49.316	1.85
1%	44.431	4.61	1%		
2%	46.138	3.53	2%	66.701	1.85
3%	32.305	6.06	3%	58.5	2.71

Tabla 4. Área superficial y tamaño de poro

5. Conclusiones

Mediante la ruta de reacción hidrotermal propuesta en este trabajo se logró sintetizar un compuesto mesoporoso de óxido de tántalo, Ta_2O_5 . Así, esta ruta de síntesis permite obtener compuestos sin ocupar reactivos costosos y de una manera relativamente sencilla. Se tienen sistemas con propiedades anticipadas, alta área superficial y porosidad de orden "meso", que buscan favorecer su actividad fotocatalítica. Mediante este procedimiento se pretende tener un control más puntual sobre el área superficial. En lo que refiere a las temperaturas de calcinación de los compuestos, se han comparado los resultados sobre muestras tratadas a $600^\circ C$ y a $650^\circ C$ (optimización de experimentos previos). Al asegurar mediante difracción de rayos X que ambas series de compuestos presentan la misma fase cristalina. Se puede asegurar que hay una diferencia importante ente aquellas tratadas a 600° y las de $650^\circ C$, sobre la cristalinidad del compuesto. Observando que para los compuestos calcinados a $650^\circ C$ se obtiene una distribución de radios de poro de mayor tamaño, esto no quiere decir que se obtengan mas poros, sólo que el efecto de sinterizado hace desaparecer con mayor facilidad a los poros de menor tamaño; esto se confirma observando la pérdida de área superficial de $\approx 20 \text{ m}^2/\text{g}$ con solo $50^\circ C$ de diferencia en la calcinación. Aún falta realizar las pruebas fotocatalíticas para determinar el efecto real que presenta la adición del cocatalizador al compuesto, si tiene un efecto favorable en su actividad fotocatalítica, y si la diferencia de comportamiento a diferentes longitudes de onda.

Haciendo uso de los resultados de reflectancia difusa, podemos confirmar que la adición del cocatalizador en forma de $RuCl_2$ al sistema en el que se ha de formar Ta_2O_5 mesoporoso, tiene el efecto deseado ya que los compuestos con cocatalizador presentan absorción de luz en el espectro visible, a diferencia de los compuestos a los que no se agregó el cloruro de rutenio. Se pudo determinar también que no se encontró un cambio en el tamaño de la brecha energética, ya sea por efecto del cocatalizador o el efecto de la morfología, ya

que se obtiene una energía de brecha muy parecida la que presenta el óxido de tántalo comercial sin ninguna modificación.

Con las pruebas realizadas sobre el sistema de Ta_2O_5 , difracción de rayos X en polvos, espectroscopía de reflectancia difusa DRS, y microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM) no se logró determinar en qué estado de agregación se encuentra el cocatalizador de rutenio impregnando al óxido de tántalo. Debido a su baja concentración en el óxido mesoporoso y, muy probablemente debido al hecho de que fue homogenizado durante la reacción hidrotermal, no ha sido posible determinar su estado, ya que para la difracción de rayos X no se observa un desplazamiento de las señales como se esperaría para una solución sólida, ni tampoco un señales que difieran del patrón reportado que podrían ser evidencia de rutenio en forma de óxido o en forma de óxido compuesto con tántalo. En los espectros obtenidos por espectroscopia de reflectancia difusa se observa el efecto del cocatalizador, pero no es posible determinar si el espectro es debido a rutenio como óxido o como solución sólida. En TEM, donde se esperaba observar aglomerados de óxido de rutenio, no se observó una diferencia de contraste en las partículas. Lo anterior es indicativo de que el rutenio se encontraba homogéneamente distribuido en el sistema. Una forma propuesta para observar al rutenio es la microscopía de transmisión de contraste Z, que permitiría observar diferencias de contraste en el compuesto, basándose en las diferencias de número atómico de los átomos del compuesto.

Finalmente es importante mencionar que esta investigación está aún en proceso, del cual, su enfoque principal es la actividad fotocatalítica. Pero debido a la extensión del trabajo y al tiempo delimitado para una tesis de licenciatura es que no se puede discutir aún cual será el efecto que presente el compuesto dentro de la fotocatalisis.

Bibliografía

1. **Lubitz, Wolfgang and Tumas, Bill.***Hydrogen: An overview.* 10, 2007, Chemical Reviews, Vol. 107.
2. **Kudo, Akihiko and Miseki, Yugo.***Heterogenous photocatalyst for water splitting.* Octubre 18, 2008, Chemical Society Reviews.
3. **Xiaobo, Chen, et al.***Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation.* 11, 2010, Chemical Reviews, Vol. 110, pp. 6503-6570.
4. **Kato, Hideki, Asakura, Kiyotaka and Kudo, Akihiko.***Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped photocatalyst with crystallinity and surface nanostructure.* 2003, Journal of the American Chemical Society, Vol. 125, pp. 3082-3089.
5. **International Energy Agency.***Keyword Energy Statistics.* 2012.
6. **Energy Watch Group.***Crude Oil-The Supply Outlook..* 2008.
7. **United Nations Development Program.***World Energy Assasement Report.* Nueva York : s.n., 2000.
8. **Organization of the Petroleum Exporting Countries.***Annual Report 2012.* Vienna : s.n., 2012. ISSN 0474-6317.
9. **Consejo Mundial de Energía.***Informe Mundial de Energí.* Nueva York : Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, 2000.
10. **Rand, D.A.J. and Dell, R.M.***Hydrogen Energy: CHallenges and Preospects.* Cambridge : RCS Publishin, 2008. ISBN: 978-0-85404-597-6.
11. **Ortega Guzmán, Jesús Emmanuel.***Obtención fotocatalítica de hidrógeno a base de catalizadores Ni/Halloysita (Tesis de licenciatura).* México : UNAM, 2013.
12. **Memming, Rüdiger.***Semiconductor Electrochemistry.* s.l. : Wiley-VCH, 2001. ISBN 3.257-30147-X.
13. **Bard, Allen J.***Photoelectrochemistry and heterogenous photocatalysts at semiconductors.* 1, 1979, Journal of Photochemistry, Vol. 10, pp. 59-75.
14. **Reisman, Arnold and al., et.***Reactions of the Group VB Pentoxides with Alkali Oxides and Carbonates.* 18, 1956, Journal of the American Chemical Society, Vol. 78, pp. 4514-4517.

15. **Stephenson, N.C. and Roth, R.S.** *Structural Systematics in the Binary System Ta₂O₅-WO₃*. V. 1971, Acta Crystallographica B, Vol. B27, pp. 1037-1044.
16. **Conlon, D.C and Doyle, W.P.** *Absorption spectra of Vanadium, Niobium and Tantalum pentoxides*. 1961, The Journal of Chemical Physics, Vol. 35, p. 752.
17. **Kresge, C.T., et al.** *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. 1992, Nature, Vol. 359, pp. 710-712.
18. **Kondo, Junko N., et al.** *Synthesis, Mesosstructure, and Photocatalysis of a Highly ordered and thermally stable mesoporous Mg and Ta mixed oxide*. 2004, Chemistry of Materials, Vol. 16, pp. 4304-4310.
19. **Roth and al, et.** *Effecto of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide. IV. The system Ta₂O₅·Ta₂WO₈* 1970, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 2, p. 445.
20. **Pecharsky, Vitalij K. and Zavalij, Peter J.** *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. 1°. Nueva York : Springer, 2005. pp. 170-173.
21. **Murphy, A.B.** *Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting*. 2007, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 91, pp. 1326-1337.
22. **Sing, K.S.W., Everett, D.W. and al., et.** *Reporting physisorption data for gas/solid systems*. 4, 1985, Journal of Pure and Applied Chemistry, Vol. 57.
23. **Lowell, S., et al.** *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*. Dordrecht : Springer, 2004. ISBN-10 1-4020-2302-2.
24. **Chun, Wang-jae and al., et.** *Conduction and Valence Band Positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and Electrochemical Methods*. 8, s.l. : ACS, 2003, Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, pp. 1798-1803.