



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**ESTRUCTURA CRISTALINA Y CATÁLISIS DE PEROVSKITAS LAMINARES DE  
TÁNTALO PARA LA FOTÓLISIS DE AGUA**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA  
M en C. HOOVER ALBEIRO VALENCIA SANCHEZ

TUTOR: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado  
Facultad de Química  
México, D.F. Abril de 2015



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.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México por ser una institución de alta calidad que acoge a toda Latinoamérica en su campus y hace posible la realización de los sueños a quienes deseamos seguir adelante.

A mi tutor, Dr. Gustavo Tavizón Alvarado. Por sus aportes a mi formación, por la comprensión en los momentos difíciles y por acompañarme hasta el final y nunca renunciar.

Al grupo de trabajo de estado sólido de la Facultad de Química UNAM, por sus consejos, aportes y apoyo. Siempre hubo una mano amiga para continuar.

A los miembros de mi comité tutorial, Dra. Alicia Negrón y Dr. Rodolfo Zanella. Siempre me indicaron el camino a seguir en cada reunión. Especialmente a la Dra. Negrón por su apoyo.

A los miembros del jurado para mi examen de grado Dra. Alicia Negrón, Dr. Hugo Avila, Dr. Dwight Acosta, Dr. José Saniger y Dr. Luis Cedeño. Por sus valiosos comentarios y aportes para presentar una tesis doctoral enriquecida.

Al estupendo personal del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por su apoyo, amabilidad y colaboración cuando más lo necesité. Especialmente a Josefina Tenopala.

*Esta Tesis está dedicada a mi familia,  
Motivo de lucha y de orgullo.  
Mis padres Hoover y Luz Dary,  
Mis hermanos Edward y María Isabel  
Mis hijos Daniel, Sara y Lucia y  
Mi esposa y compañera de lucha Katherine  
Gracias por estar siempre a mi lado.  
La familia es primero siempre.*

*“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor,  
la electricidad y la energía atómica: la voluntad.”*

***Albert Einstein***

## Trabajos Publicados y Aceptados

1. Synthesis and Characterisation of  $K_2[LnTa_3O_{10}].nH_2O$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ): cation-deficient layered perovskite tantalates for water photolysis. Hoover Valencia-Sánchez, Heriberto Pfeiffer, Dwight Acosta, Alicia Negrón-Mendoza, Gustavo Tavizon. *Canadian Journal of Chemistry*, 2014, Publicado e-firts. DOI: 10.1139/cjc-2014-0355
2. Synthesis and Characterization of  $K_2Ln_{2/3}Ta_2O_7.nH_2O$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ), Layered Tantalates Photocatalysts for Water Splitting. Hoover Valencia-Sanchez, Heriberto Pfeiffer, Dwight Acosta, Alicia Negrón-Mendoza, Gustavo Tavizon. *Journal of the Mexican Chemical Society*. Aceptado Enero de 2015.

## Publicaciones en Memorias de Congresos

1. Evaluation of the Band-Gap of Ruddlesden-Popper Tantalates, APS March Meeting 2013, volume 58, Number 1, March 18-22, Baltimore, Maryland.
2. Water Photolysis by the  $K_2Ln_{2/3}Ta_2O_7$  and  $K_2LnTa_3O_{10}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) Tantalates, APS March Meeting 2014, Volume 59, Number 1, March 3-7, Denver, Colorado.
3. Perovskitas Laminares a Base de Ta para la producción de Hidrógeno, 45° Congreso Mexicano de Química, Riviera Maya, Quintana Roo, Septiembre 18-22 de 2010.
4. Refinamiento por el Método de Rietveld del Sistema  $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$ , 45° Congreso Mexicano de Química, Riviera Maya, Quintana Roo, Septiembre 18-22 de 2010.
5. Dos Nuevos Fotocatalizadores Nanoestructurados del Tipo Ruddlesden-Popper ( $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$  y  $K_2PrTa_3O_{10}$ ), XIII Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques, Santa Marta, Colombia, Noviembre 18-23 de 2012.

# CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
PEROVSKITAS Y FASES RELACIONADAS.....	3
Propiedades y Aplicaciones de las Perovskitas.....	4
Estructuras Tipo Ruddlesden-Popper (RP) y Dion-Jacobson (DJ). ....	7
HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA RENOVABLE .....	10
Disponibilidad .....	11
Procesos de Producción de Hidrógeno .....	14
Electrólisis .....	15
Conversión de Biomasa.....	16
a) Gasificación .....	18
b) Pirólisis .....	19
c) Conversión Biológica: Fermentación .....	20
Reacciones Termoquímicas Realizadas con Luz Solar.....	21
Fotólisis y Disociación Fotoelectroquímica del Agua.....	23
SEMICONDUCTORES EN LA FOTOCATÁLISIS.....	27
Funcionamiento de un Semiconductor.....	27
Requisitos para el Proceso Fotocatalítico .....	28
Antecedentes de Fotocatalizadores Usados en la Producción de Hidrógeno .....	30
Investigaciones Recientes .....	33
Tántalato de Sodio (NaTaO <sub>3</sub> ).....	41
Compuesto de partida: K <sub>2</sub> La <sub>2/3</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	44
HIPÓTESIS.....	47
OBJETIVOS.....	48

Objetivo General.....	48
Objetivos Específicos .....	48
METODOLOGÍA .....	50
Preparación de la Muestra.....	50
Caracterización Cristaloquímica.....	51
Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	53
Microscopía Electrónica de Transmisión .....	53
Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) UV-Vis.....	53
Análisis de Adsorción .....	54
Impregnación con el co-catalizador .....	55
Evaluación fotocatalítica de los compuestos .....	55
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	58
Caracterización Cristaloquímica.....	59
Caracterización Estructural .....	71
Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).....	71
Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM). .....	75
Análisis Termogravimétrico .....	82
Estimación del Área Superficial por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) .....	85
Actividad Fotocatalítica.....	89
CONCLUSIONES .....	101
BIBLIOGRAFÍA.....	102
PUBLICACIONES .....	115

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Perovskitas de la forma  $ABX_3$  donde. a)  $KTaO_3$  grupo espacial Pm-3m; b)  $NaTaO_3$  grupo espacial P4/mbm. 4
- Figura 2 Estructura tipo perovskita: a) perovskita cúbica grupo espacial Pm-3m ( $KTaO_3$ ); b) Dion-Jacobson (DJ) con  $n = 3$  ( $KLa_2Ti_3O_{10}$ ) grupo espacial P4/mmm; c) Ruddlesden-Popper (RP) con  $n = 3$  ( $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ) grupo espacial I4/mmm. 7
- Figura 3 Estructura tipo Ruddlesden-Popper para  $n = 2$  y 3. a)  $K_2La_{2/3}Ta_2O_7$ ; b)  $K_2LaTa_3O_{10}$ . 9
- Figura 4 a) Origen de la producción de hidrógeno usado en el mundo en el 2010, b) Sectores consumidores de hidrógeno en el mundo<sup>27</sup>. 13
- Figura 5 Maneras de producir hidrógeno de manera renovable a partir de energía solar<sup>31</sup>. 14
- Figura 6 Sistema fotovoltaico acoplado a un electrolizador en el que se usa un medio ácido como electrolito<sup>33</sup>. 17
- Figura 7 Rutas para producción de hidrógeno a partir de biomasa<sup>31</sup>. 18
- Figura 8 Fotografía de a) canales parabólicos, b) torre, y c) sistema de discos solares<sup>31</sup>. 24
- Figura 9 La luz solar se puede usar como fuente de energía para iniciar la reacción fotoelectroquímica o directamente para producir electricidad mediante una celda fotovoltaica<sup>36</sup>. 25
- Figura 10 Representación esquemática de una celda fotoelectroquímica con un semiconductor cargado con un co-catalizador para reducción y un cocatalizador para oxidación<sup>33</sup>. 26
- Figura 11 Reacción de disociación del agua sobre dos tipos de semiconductores, tipo p y tipo n. El círculo lleno representa los electrones y el círculo vacío, huecos<sup>31</sup>. 26
- Figura 12 Descripción esquemática del modelo de bandas en un sólido<sup>38</sup>. 28
- Figura 13 Diagrama esquemático para la explicación de los pasos necesarios en la fotocatalisis<sup>15</sup>. 30
- Figura 14 Diagrama de las diferentes ubicaciones de las bandas de valencia y conducción. D es un donador de electrones y A es un aceptor de electrones: a) Correcta ubicación de la banda de valencia para buen oxidante pero incorrecta ubicación de la banda de conducción; b) Correcta ubicación de la banda de conducción e incorrecta para la banda de valencia; c) Incorrecta ubicación para ambas bandas; d) Correcta ubicación para ambas bandas<sup>42</sup>. 31
- Figura 15 Relación de la actividad fotocatalítica con la superficie en  $TiO_2$ . a) El contenido de anatasa sobre la superficie de rutilo. b) Producción de hidrógeno con respecto a

la temperatura de calcinación y a la cantidad de anatasa sobre la superficie del rutilo <sup>41</sup> .	32
Figura 16 Esquema de los procesos de fotosíntesis natural y artificial <sup>12</sup> .	35
Figura 17 Posiciones de bandas de algunos semiconductores en contacto con soluciones acuosas a pH = 1 <sup>35</sup> .	37
Figura 18 Diagrama de orbitales moleculares para los octaedros TaO <sub>6</sub> sin dopar y dopados con nitrógeno <sup>15</sup> .	38
Figura 19 Diagrama del mecanismo propuesto para la disociación del agua sobre la partícula de InTaO <sub>4</sub> cargado con nanopartículas de Ni/NiO <sup>89</sup> .	40
Figura 20 Estructura esquemática del HSr <sub>2</sub> Ta <sub>x</sub> Nb <sub>3-x</sub> O <sub>10</sub> /Pt y el mecanismo de reacción de la descomposición de metanol en H <sub>2</sub> <sup>96</sup> .	40
Figura 21 Comparación de las posiciones de las bandas de algunos semiconductores con el NaTaO <sub>3</sub> <sup>15</sup> .	42
Figura 22 Diagrama esquemático de los niveles de energía de NiO y NaTaO <sub>3</sub> : a) Antes de la junta; b) después de la junta; c) bajo iluminación después de la junta. E <sub>c</sub> , E <sub>v</sub> y E <sub>f</sub> representan las posiciones de energía de los bordes de la banda de conducción, valencia y nivel de Fermi, respectivamente <sup>100</sup> .	45
Figura 23 Diagrama esquemático de los niveles de energía del NiO y NaTaO <sub>3</sub> en contacto con la interdifusión de Ni <sup>2+</sup> y Na <sup>+</sup> para formar el NiO p-dopado (Na <sub>x</sub> Ni <sup>2+1-2x</sup> Ni <sup>3+x</sup> O) y NaTaO <sub>3</sub> n-dopado (Ni <sub>x</sub> Na <sub>1-x</sub> TaO <sub>3</sub> ) en la interfase. E <sub>c</sub> , E <sub>v</sub> y E <sub>f</sub> representan las posiciones del borde de energía de la banda de conducción, valencia y nivel de Fermi, respectivamente <sup>101</sup> .	46
Figura 24 Método del complejo polimerizable (PC) o método de Pechini, método usado en la síntesis de los compuestos.	52
Figura 25 Equipo para análisis de área superficial por el método BET (equipo Minisorp-II Bel Japan). a) Equipo de adsorción, b) equipo de desgasificación.	54
Figura 26 Partes en vidrio y cuarzo del reactor fotoquímico usado en la fotocatalisis.	56
Figura 27 a) Reactor fotoquímico marca VICHÍ usado para la fotocatalisis, b) vista del recipiente con la lámpara UV de mercurio encendida, c) bomba Toepler usada para la inyección de las muestras, d) cromatógrafo de gases Variant usado para la cuantificación del hidrógeno obtenido en la fotocatalisis.	57
Figura 28 Diagrama hecho en Diamond 3.0 de los compuestos con n = 2 y las medidas entre capas. Se puede apreciar la ubicación de los átomos de oxígeno correspondientes al agua de hidratación (esferas rojas) en el centro de la celda e intercaladas entre las láminas de octaedros. Se muestra además la distancia entre láminas para los distintos compuestos.	67

- Figura 29 Diagrama hecho en Diamond 3.0 para los compuestos con  $n = 3$  y las distancias entre las capas. Las esferas rojas en el centro de la celda, representan los oxígenos de las aguas de intercalación. 68
- Figura 30 Micrografía de los compuestos LnN<sub>2</sub>. Se presentan zonas de medición con sus respectivos patrones de difracción de electrones. a) LaN<sub>2</sub>; b) LaN<sub>2</sub>; c) LaN<sub>2</sub>; d) PrN<sub>2</sub>; e) PrN<sub>2</sub>; f) PrN<sub>2</sub>; g) NdN<sub>2</sub> y h) NdN<sub>2</sub>. En las micrografías se pueden observar la cristalinidad de los compuestos y sus patrones de difracción de electrones con sus correspondientes planos cristalográficos. En la figura h) se observa tamaño de partícula inferior a 100 nm. 77
- Figura 31 Representación de los planos cristalográficos para compuestos con  $n = 2$ . a) Plano [110]; b) plano [100]; c) Plano [002]. 78
- Figura 32 Micrografía para los compuestos LnN<sub>3</sub>. a) PrN<sub>3</sub>; b) PrN<sub>3</sub>; c) PrN<sub>3</sub>; d) PrN<sub>3</sub>; e) PrN<sub>3</sub>; f) LaN<sub>3</sub>; g) PrN<sub>3</sub> y h) NdN<sub>3</sub>. Se puede observar una buena cristalinidad de los compuestos y la presencia del plano cristalográfico [003] propio de los LnN<sub>3</sub>. Además, se observa tamaño de partícula del orden entre 20 y 100 nm. 80
- Figura 33 Representación de los planos cristalográficos para los compuestos LnN<sub>3</sub>. a) plano [110]; b) plano [111]; c) plano [101]; d) plano [100] y e) plano [003]. 81

## LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1 Patrones de difracción de los 6 compuestos sintetizados: a) $K_2La_{2/3}Ta_2O_7$ (LaN2), b) $K_2LaTa_3O_{10}$ (LaN3), c) $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$ (PrN2), d) $K_2PrTa_3O_{10}$ (PrN3), e) $K_2NdTa_3O_{10}$ (NdN3) y f) $K_2Nd_{2/3}Ta_2O_7$ (NdN2).	61
Gráfica 2 Refinamiento por el método de Rietveld para los compuestos sintetizados; a) LaN2; b) LaN3; c) PrN2; d) PrN3; e) NdN2; f) NdN3.	63
Gráfica 3 Espectros UV-Vis para los compuestos sintetizados LaN2, PrN2, NdN2, LaN3, PrN3 y NdN3.	72
Gráfica 4 a) Representación UV-Vis para LaN2 y LaN3. Los picos de absorción se dan a 287 nm para LaN3 y 300 nm para LaN2. b) Gráfica DRS para PrN2 y PrN3. La gráfica muestra absorción a 375 nm para ambos compuestos. c) Gráfica DRS para NdN2 y NdN3. Los gap calculado para estos compuestos se tomaron desde el máximo a 590 nm. En las gráficas inmersas se representa la extrapolación de la parte lineal al eje x para calcular el gap de cada compuesto.	73
Gráfica 5 Termogramas de los compuestos sintetizados: a) NdN3; b) LaN2; c) LaN3; d) PrN2; e) PrN3 y f) NdN2.	83
Gráfica 6 Análisis DTG para los compuestos sintetizados: a) LaN2, b) PrN2, c) PrN3, d) LaN3, e) NdN2 y f) NdN3.	84
Gráfica 7 Isotermas de adsorción de los compuestos desnudos y cargados usando nitrógeno como adsorbato a 77 K. a) LaN2 desnudo y cargado; b) LaN3 desnudo y cargado; c) PrN2 desnudo y cargado; d) PrN3 desnudo y cargado; e) NdN2 desnudo y cargado; f) NdN3 desnudo y cargado.	89
Gráfica 8 Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de solución metanol/agua al 14 % para los seis compuestos sintetizados.	90
Gráfica 9 Fotocatálisis en agua desionizada de los seis compuesto desnudos.	93
Gráfica 10 Representación cinética de todos los compuestos cargados con el co-catalizador NiOx	94
Gráfica 11 Producción de hidrógeno para los compuestos de lantano en agua, cargados y sin cargar con co-catalizador de NiOx.	95
Gráfica 12 Cinética fotocatalítica en agua de los compuestos de praseodimio cargados y sin cargar con el co-catalizador de NiOx.	96
Gráfica 13 Producción de hidrógeno en agua de los compuestos de neodimio, con carga y sin carga del co-catalizador NiOx.	97

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades del hidrógeno frente a distintos combustibles <sup>27</sup> .	11
Tabla 2 Reacciones para la conversión térmica <sup>30</sup> .	22
Tabla 3 Parámetros cristalográficos resultantes del análisis estructural Rietveld.	64
Tabla 4 Parámetros de refinamiento obtenidos para los compuestos sintetizados, así como los ángulos Ta-O-Ta.	65
Tabla 5. Análisis de suma de valencias usando la ley de Zachariasen <sup>122-124a</sup> .	69
Tabla 6 Análisis de suma de valencias usando la ley de Zachariasen <sup>124,125a</sup>	70
Tabla 7 Valores de band gap para los seis compuestos sintetizados. Calculado mediante DRS.	74
Tabla 8 Cantidad de moléculas de agua intercalada para cada compuestos calculada a partir de TGA.	84
Tabla 9 Áreas superficiales de los compuestos sintetizados desnudos e impregnados.	86
Tabla 10 Constantes cinéticas de pseudo-orden cero para los compuestos sintetizados.	99

---

# INTRODUCCIÓN

---

Los materiales semiconductores, además de su utilización para la elaboración de dispositivos electrónicos, pueden también ser usados como sistemas fotoelectroquímicos en reacciones de catálisis heterogénea<sup>1</sup>. Entre los usos más ampliamente extendidos está, el usarse en la transformación de sustancias orgánicas mediante las técnicas llamadas procesos avanzados de oxidación (PAO)<sup>2,3</sup>. Más recientemente se ha investigado la producción de hidrógeno por medio de fotocatalizadores vía fotólisis de agua, usando semiconductores, como una técnica más para la obtención de este combustible<sup>4-10</sup>. Estas investigaciones provienen desde el descubrimiento del efecto Honda-Fujishima, en el que se usó el TiO<sub>2</sub> (en fase de rutilo) como ánodo y un contra-electrodo de platino<sup>11</sup>. En el ánodo ocurre la oxidación del agua produciendo oxígeno y en el cátodo (electrodo de platino) ocurre la reducción del ion hidrógeno, produciendo así el gas hidrógeno. La reacción de rompimiento de la molécula de agua tiene un cambio en la energía libre de Gibbs positivo ( $\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ/mol}$ ), convirtiéndola en una “reacción ascendente”, contraria a las reacciones de destrucción de materiales orgánicos, las cuales son “descendentes”, por disminución en la energía libre de Gibbs. Las reacciones descendentes son las más usadas en fotocatalisis<sup>12-16</sup>. Cuando la reacción de descomposición de agua es mediada por un fotocatalizador, se le da el nombre de fotosíntesis artificial.

La investigación para la obtención de nuevos fotocatalizadores que sean eficientes en la producción de hidrógeno a partir de agua, se ha enfocado en estructuras del tipo laminares, como por ejemplo las perovskitas<sup>12</sup>. Usando como elemento central el tántalo. Este elemento proporciona una correcta ubicación de las bandas de conducción y de valencia para la reacción de disociación del agua. Es además, un elemento químico muy estable, con propiedades similares al titanio.

Las estructuras tipo Ruddlesden-Popper (RP), son estructuras derivadas de las perovskitas. Estas estructuras poseen láminas de octaedros separadas por iones de metal alcalino, facilitando la intercalación de otras especies como agua, iones, moléculas orgánicas, etc.

El ion metálico que ocupa los huecos entre los octaedros, en este caso lantánidos, proporciona una variación en las propiedades electrónicas (ancho de la brecha), cantidad de agua intercalada y área superficial. Estas diferencias se ven directamente reflejadas en la actividad fotocatalítica.

En el presente trabajo se sintetizaron y estudiaron estructuras RP con los iones lantano, praseodimio y neodimio. Todas las estructuras cristalizadas en el grupo espacial  $P4/mmm$ . Para caracterizar los compuestos sintetizados se utilizó microscopía electrónica de barrido (HRTEM), espectrometría de reflectancia difusa (DRS), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X de polvo (DRX) y área superficial por el método BET. Los ensayos fotocatalíticos se desarrollaron en una celda de cuarzo con lámpara UV, acoplado a un cromatógrafo de gases con detector de conductividad térmica.

---

## PEROVSKITAS Y FASES RELACIONADAS

---

Las perovskitas naturales, son en su mayoría, conforman parte del manto de la Tierra (50-90%) en la forma de  $MgSiO_3$ . Otro mineral, el  $CaTiO_3$ , fue descubierto por el químico alemán y mineralogista Gustav Rose en 1939. Este tipo de estructura fue denominada “perovskita” por el ruso Lev Alexeievich Perovsky.

Esta estructura con forma típica  $ABX_3$  cristaliza en el sistema cúbico (perovskita ideal). Está basada en octaedros que forman una red tridimensional, conectados entre sí por vértices (Figura 1). Algunas, constan de capas de octaedros que forman láminas (compuestos laminares) con iones metálicos ubicados entre ellas. Las estructuras de las perovskitas pueden sufrir distorsiones que ocasionan la cristalización en otros grupos espaciales. Ejemplos de minerales con diferentes grupos espaciales que poseen estructura tipo perovskita son:  $CaTiO_3$  (grupo espacial Pm-3m),  $KTaO_3$  (grupo espacial Pm-3m) y  $NaTaO_3$  (grupo espacial P4/mbm), entre otros. La diversidad de grupos espaciales en la cristalización ocurre por deformaciones de los octaedros en su ángulo M-O-M<sup>17</sup>.

Las perovskitas presentan gran flexibilidad en cuanto a su composición, incorporando muchos de los elementos de la tabla periódica en sus intersticios o realizando sustitución de sus átomos. Entre las especies incorporadas se encuentran: metales de transición y de transición interna, así como oxígeno, nitrógeno, etc.

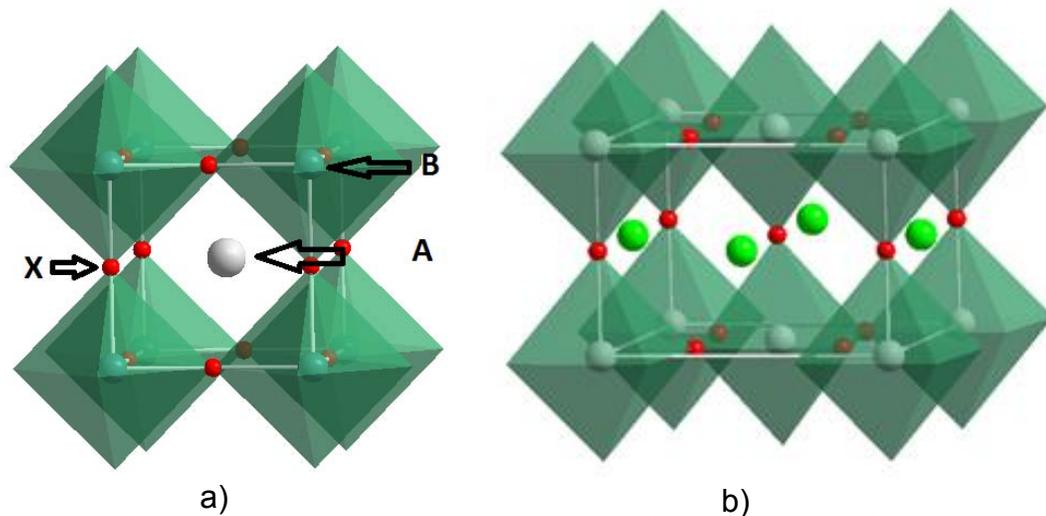


Figura 1. Perovskitas de la forma  $ABX_3$  donde. a)  $KTaO_3$  grupo espacial  $Pm-3m$ ; b)  $NaTaO_3$  grupo espacial  $P4/mbm$ .

## Propiedades y Aplicaciones de las Perovskitas

Las perovskitas simples o laminares son de gran interés en un amplio campo de aplicaciones prácticas. Estructuras de este tipo son adoptadas por una gran cantidad de materiales, con diversas propiedades, desde comportamiento ferroeléctrico hasta superconductividad y magnetoresistencia colosal<sup>18</sup>.

Una gran variedad de composiciones conducen a una amplia diversidad de propiedades físicas en materiales de este tipo. Por ejemplo, la fabricación de convertidores catalíticos de los automóviles con base en compuestos como el  $La(Fe_{0.57}Co_{0.38}Pd_{0.05})O_3$ <sup>19</sup>. Igualmente, algunas soluciones sólidas de  $CaTiO_3$ - $NdAlO_3$ <sup>20</sup> son usadas como resonadores de microondas en las estaciones base para teléfonos móviles de tercera generación. Otras, son usadas como materiales dieléctricos (tantalatos de Ba y Zn).

Respecto a sus propiedades eléctricas, hay materiales con estructura tipo perovskita que pueden ser conductores hasta aislantes<sup>17,18</sup>. Algunos materiales se usan como material ferroeléctrico ( $BaTiO_3$ ), capacitores, materiales piezoeléctricos, micrófonos supersensibles, poderosos sonares, sistemas de

piezoignición, medidores de presión y transductores, generadores de imágenes ultrasónicas y reales, sin olvidar los superconductores (perovskita de Ba, Pb y Bi)<sup>17</sup>.

Los métodos de síntesis para estos materiales son tan variados como sus composiciones, originando cantidades interminables de propiedades. Entre ellos, el método de reacción en estado sólido (SSR), genera áreas superficiales menores a los métodos basados en sol-gel o similares, debido a que inician su proceso a partir de un tamaño de partícula mayor. Otros métodos a mencionar son: coprecipitación, combustión, citratos, complejo polimerizable (PC) e hidrotérmico.

Uno de los factores que causan diferencias en las propiedades de los materiales (perovskitas) es la distorsión en el ángulo M-O-M (entre el catión B y el anión X, *Figura 1*) mencionado anteriormente. La distorsión puede ser causada, en la mayoría de las veces, por diferencias en el radio iónico del elemento ubicado en el centro del cubo o hueco (catión A) que forman los octaedros. Esta distorsión afecta las transiciones electrónicas, causando un cambio en el valor del band gap, como es el caso del fotocatalizador NaTaO<sub>3</sub> (tipo perovskita). Kudo *et al.*<sup>12</sup> menciona la importancia del radio del metal alcalino (Na, K, Li) usado como catión A. En su estudio, la sustitución de Na<sup>+</sup> por K<sup>+</sup> o Li<sup>+</sup>, causa una distorsión que se refleja en el valor del ángulo M-O-M. El valor ideal para una perovskita regular es de 180°<sup>12</sup>. Por lo tanto, la sustitución del Na<sup>+</sup> por estos iones (K<sup>+</sup> y Li<sup>+</sup>) cambia el valor del ángulo en el NaTaO<sub>3</sub>. El valor más cercano a 180° se alcanza cuando se usa K<sup>+</sup>. La distorsión ocasiona alteraciones en la eficiencia fotocatalítica y en el ancho de la brecha debido a la deslocalización de las cargas fotogeneradas (par electrón-hueco) favoreciendo (caso de KTaO<sub>3</sub>) o desfavoreciendo (caso de LiTaO<sub>3</sub>) la migración de estas especies hacia los sitios de reacción. La deslocalización también mejora la velocidad de difusión de las especies fotogeneradas (electrones y huecos) que conlleva a una mayor cantidad de cargas disponibles en los sitios de reacción. El fenómeno disminuye la tasa de recombinación de los portadores de carga. Este comportamiento lo menciona

*Zhang et al.*<sup>21</sup>, mientras que Yamashita *et al.* por el contrario, menciona la relación entre la distorsión y la actividad fotocatalítica, de una manera directamente proporcional. Es decir, cuanto menor sea la distorsión (ángulo Ta-O-Ta más cercano a 180°), menor es la actividad fotocatalítica. Su explicación radica en la necesidad de producir especies O<sup>-</sup>, para lo cual se requiere de enlaces débiles en el octaedro como pueden ser los generados por enlaces con átomos de oxígeno del agua. Un octaedro distorsionado, contiene más enlaces débiles, por consiguiente, mejor actividad fotocatalítica<sup>22</sup>.

Otro tipo de perovskitas, las perovskitas en capas como las Ruddlesden-Popper (RP) y las Dion-Jacobson (DJ) (Figura 2 b y c) han sido objeto de estudio por su variedad de aplicaciones. Entre algunas de sus propiedades se encuentra la intercalación entre las láminas de especies como agua, protones o cationes metálicos. Estas especies intercaladas permiten la conductividad protónica en estado sólido. Una más de sus propiedades es la superconductividad<sup>18</sup>. Superconductores como el La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> tiene estructura tipo RP. Por otro lado, estudios sobre fases tipo DJ de óxido de manganeso han demostrado magnetoresistencia colosal. Las estructuras Aurivillius que están relacionadas con la forma RP, se han estudiado en propiedades multiferroicas. En cuanto a sus propiedades fotocatalíticas, se ha encontrado que dependen fuertemente del tipo de lantánido (Ln) usado<sup>23</sup>.

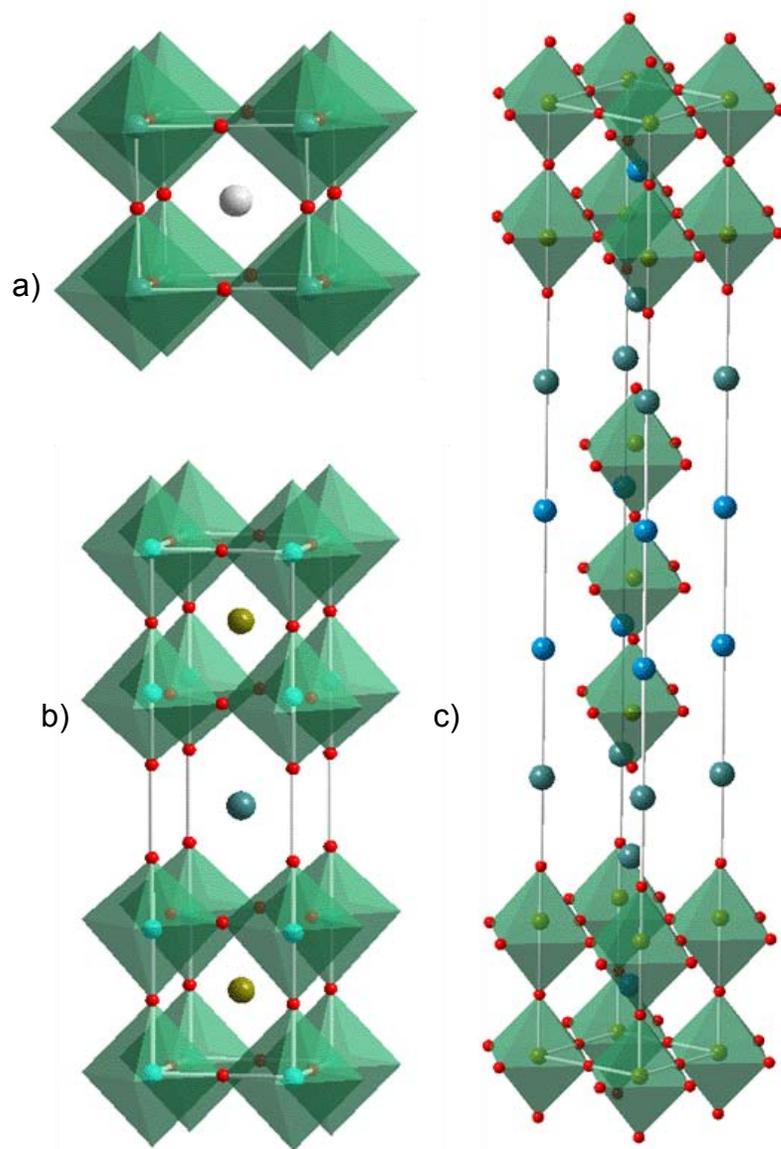


Figura 2 Estructura tipo perovskita: a) perovskita cúbica grupo espacial  $Pm-3m$  ( $KTaO_3$ ); b) Dion-Jacobson (DJ) con  $n = 3$  ( $KLa_2Ti_3O_{10}$ ) grupo espacial  $P4/mmm$ ; c) Ruddlesden-Popper (RP) con  $n = 3$  ( $K_2La_2Ti_3O_{10}$ ) grupo espacial  $I4/mmm$ .

## Estructuras Tipo Ruddlesden-Popper (RP) y Dion-Jacobson (DJ).

La estructura Dion-Jacobson (DJ) tienen una estequiometría  $A_nB_nX_{3n+1}$  en una estructura laminar, conformada por perovskitas en dos dimensiones, separadas

por cationes (A), en la que  $n$  se refiere al número de octaedros apilados por capa. La estequiometría más simple para esta estructura tiene la forma  $ABX_4$  donde  $n = 1$ . Cuando  $n = \infty$ , la estructura tiene la forma de la perovskita original.

Al igual que las DJ, las RP consisten de bloques de perovskitas separados por cationes A, pero con una estequiometría un poco distinta. La forma estequiométrica de una RP es  $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$  o, puede poseer dos tipos de iones A que la transforma en  $A_2'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$  (Figura 3). La fase RP es más probable cuando los cationes A son de valencia +1 o +2. Los cationes A tienen coordinación cubo octaédrica (CN = 12) ubicados dentro de la caja cúbica formada por los octaedros en la perovskita. Los cationes A' (CN = 9) se localizan entre las láminas de octaedros. Los cationes B se ubican dentro de los octaedros unidos a seis átomos de oxígeno. La estructura interlaminar es tipo CsCl para las DJ y NaCl para las RP.

La forma más simétrica para una estructura tipo RP se encuentra en el grupo espacial  $I4/mmm$  con  $Z = 2^{24}$ . En la Figura 3 se muestran las capas de perovskitas en este grupo (RP) desplazadas en  $1/2a + 1/2b$ , relacionadas entre sí por un eje helicoidal o de tornillo.

En la síntesis de compuestos con estructura tipo RP se presentan algunas impurezas difíciles de evitar. Entre ellas están las estructuras tipo bronce de tungsteno (compuestos con Nb, Ta y Ln)<sup>25</sup>.

Este tipo de estructuras laminares presentan una ventaja muy importante para su uso como fotocatalizadores y es su capacidad para intercalar especies como agua, iones o moléculas orgánicas. La intercalación crea sitios activos desfavoreciendo la recombinación de las especies fotogeneradas (electrones y huecos).

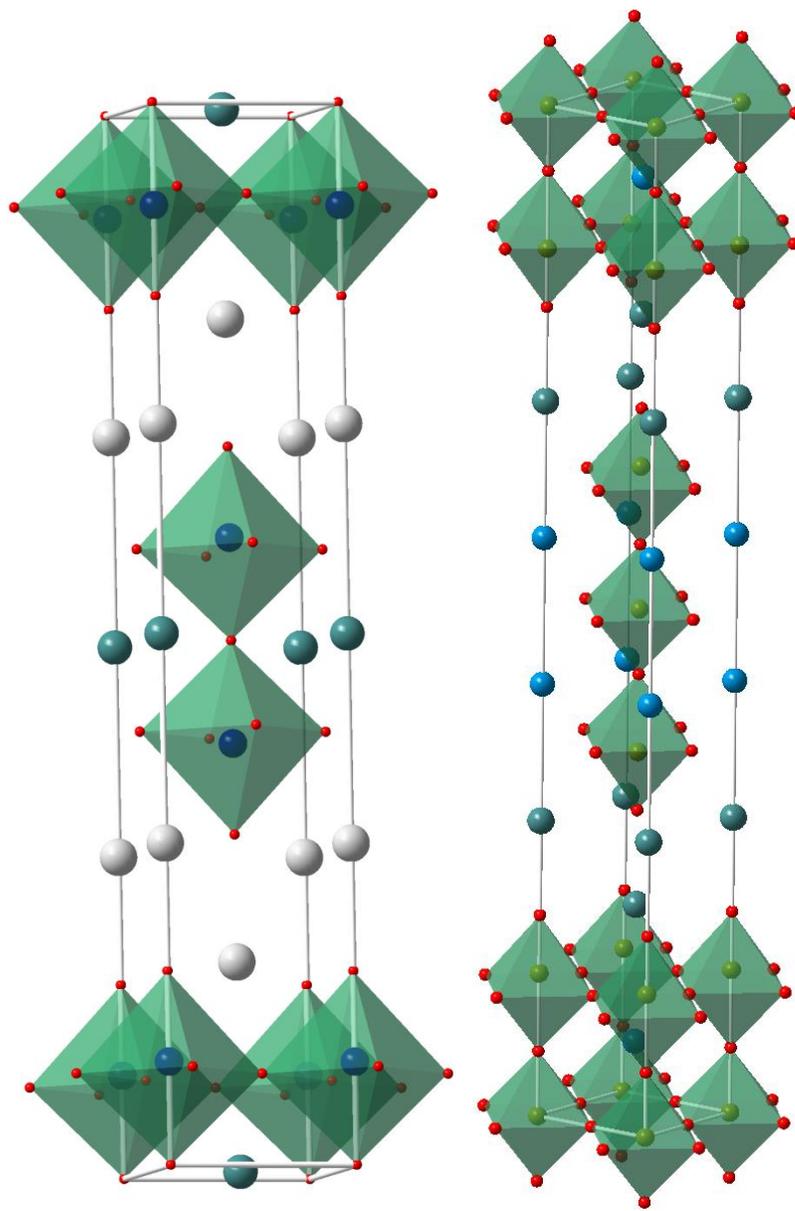


Figura 3 Estructura tipo Ruddlesden-Popper para  $n = 2$  y  $3$ . a)  $K_2La_{2/3}Ta_2O_7$ ; b)  $K_2LaTa_3O_{10}$ .

---

# HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA RENOVABLE

---

El proveer una fuente de energía sustentable y amigable con el medio ambiente, libre de agentes contaminantes en su producción y uso, es uno de los principales objetivos en las investigaciones sobre energías limpias en la actualidad<sup>26</sup>. Se proyecta que la población mundial crecerá en un 36% con respecto a la población a 2001, para llegar a 8900 millones de personas en el 2050. Este crecimiento poblacional origina una preocupación mundial en cuanto a consumo energético se refiere. En promedio, el requerimiento energético por persona, sólo para los Estados Unidos, sería de  $0.4 \cdot 10^{-6}$  quads/año (1 quad =  $2.9 \cdot 10^{11}$  kWh) para mediados de siglo. Teniendo en cuenta que Estados Unidos posee aproximadamente el 5 % de la población mundial, se necesitaría un promedio de  $2.32 \cdot 10^6$  kW/persona/año<sup>9</sup>.

Por otro lado, según Dresselhaus *et al.*, el requerimiento energético se incrementará en un 77 % (con respecto al requerimiento energético para 2001 en Estados Unidos) para mediados de siglo, y la necesidad de reemplazar los combustibles fósiles (principal fuente de energía en la actualidad), dirige el pensamiento de la comunidad científica hacia fuentes de energía limpias y más amigables con el medio ambiente (libres de emisiones de gases efecto invernadero en su producción y uso). Una de las fuentes de energía limpias, que atrae la mirada del mundo como opción para el reemplazo de los combustibles fósiles, es el hidrógeno. Este combustible, obtenido de manera limpia, podría ser usado domésticamente e industrialmente alrededor del mundo. En la *Tabla 1* se muestra una serie de propiedades de diferentes combustibles entre los que se encuentra el hidrógeno<sup>27,28</sup>. En esta tabla se puede observar las ventajas y desventajas de usar hidrógeno como fuente de energía. Entre las desventajas, se

encuentra que es uno de los gases con menor punto de ebullición, por lo tanto, resulta difícil de licuar. Por otro lado, su densidad es muy baja, lo que causa un problema para su almacenamiento. Entre las ventajas, es uno de los gases con más alta inflamabilidad (punto de ignición de 800K), haciéndolo apropiado para usarlo como combustible. Además, usarlo de esta manera genera productos inertes para el medio ambiente (agua). La resolución de las desventajas mencionadas es objeto de investigación en la actualidad. Solucionarlas o disminuirlas, potenciaría el uso del hidrógeno como fuente de energía limpia.

*Tabla 1 Propiedades del hidrógeno frente a distintos combustibles<sup>27</sup>.*

Combustible	Punto de ebullición (K)	Densidad del Líquido (kg/m <sup>3</sup> )	Densidad del Gas (kg/m <sup>3</sup> )	Límite inferior de Inflamabilidad (% Vol en aire)	Límite superior de Inflamabilidad (0°C, 1atm) (% Vol en aire)
Hidrógeno	20,3	71	0,08	4	75
Gasolina	350-400	702	4,68	1	6
Metanol	337	797	-	7	36
Metano	112	425	0,66	5	15
Propano	231	507	1,87	2	10
Amoniaco	240	771	0,69	15	28

La pequeña molécula de hidrógeno se puede difundir fácilmente a través de diversos materiales. Es altamente inflamable y se quema en el aire en un intervalo amplio de concentraciones. A temperatura ambiente, sin comprimir, puede ocupar un espacio de 11250 L kg<sup>-1</sup>. A una presión de 35.5 MPa o 350 atm puede llegar a 56 L kg<sup>-1</sup>. La temperatura de licuefacción es de -253°C (20K). El hidrógeno licuado ocupa solamente 14.1 L kg<sup>-1</sup>. El hidrógeno tiene un alto contenido energético, 120 MJ kg<sup>-1</sup> (33.3 kWh kg<sup>-1</sup>), comparado con la gasolina, 44.4 MJ kg<sup>-1</sup> (12.4 kWh kg<sup>-1</sup>)<sup>27</sup>.

## Disponibilidad

El hidrógeno es uno de los elementos más abundante en el universo. Más del 75 % de la materia es hidrógeno, y es el tercer elemento más abundante en la

superficie terrestre. Bajo condiciones ordinarias en la Tierra, el hidrógeno puede existir en forma gaseosa como una molécula diatómica ( $H_2$ ). No es tóxico, y es muy ligero. Sin embargo, es muy escaso en la atmósfera terrestre en su forma gaseosa (cerca de 1 ppm en volumen) pues es tan ligero que es capaz de escapar a la fuerza gravitacional.

Debido a su alta reactividad, el hidrógeno siempre se encuentra combinado con otros elementos, como en el agua y los hidrocarburos.

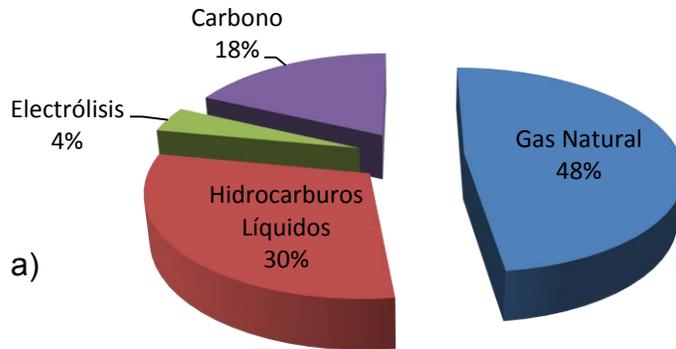
La combustión en aire puede producir óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), ya que el nitrógeno constituye el 78% del aire. Esto ocurre en combustión a altas temperaturas, como por ejemplo, los motores de combustión interna. Esto puede ser corregido con un ajuste en la relación aire/hidrógeno. En celdas de combustible, el hidrógeno, al combinarse con el oxígeno genera electricidad, calor, y un único producto, el agua. En las misiones espaciales, el hidrógeno usado de esta manera produce electricidad y agua para beber<sup>29</sup>.

Para el 2011 según Armaroli *et al*<sup>27</sup>, cerca de 50 millones de toneladas de hidrógeno se produjeron a lo ancho del mundo. Esta cantidad solo corresponde al 2 % de la principal demanda energética global. En su gran mayoría, este hidrógeno producido se usó como materia prima para la industria química y petroquímica, y en el refinado de combustibles fósiles por hidrocraqueo<sup>30</sup>. El hidrógeno producido para este fin es consumido *in situ* en grandes plantas. Muy poco del hidrógeno producido es usado como combustible, su excepción son los lanzamientos espaciales. El consumo *in situ* ahorra la preocupación sobre el tema de almacenamiento, que es una de sus más grandes desventajas.

Por otro lado, más del 95 % del hidrógeno producido en la actualidad se obtiene a partir de combustibles fósiles (*Figura 4*), desde una variedad de procesos que también originan dióxido de carbono ( $CO_2$ ) como subproducto. El dióxido de carbono, gas de efecto invernadero, hace que estos procesos no sean limpios, y los convierte en indeseables como solución al problema de producción libre de emisiones contaminantes. Lastimosamente, este es el método más usado para la

producción de hidrógeno, debido a su bajo costo (US.\$2.00-\$3.00 kg<sup>-1</sup>, incluyendo producción, entrega y distribución)<sup>31</sup>.

### Orígenes de la Producción de Hidrógeno



### Sectores que Consumen Hidrógeno

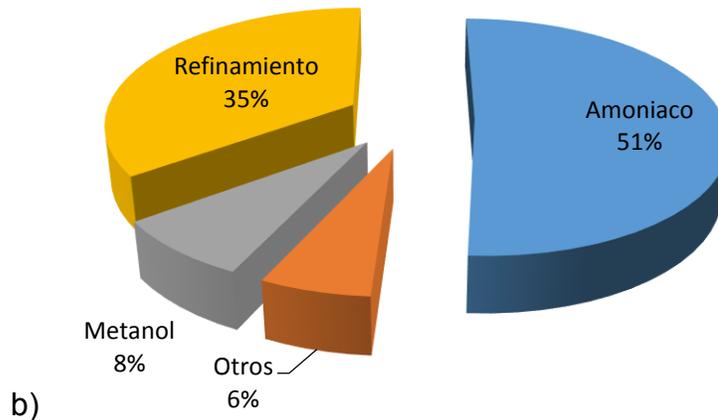


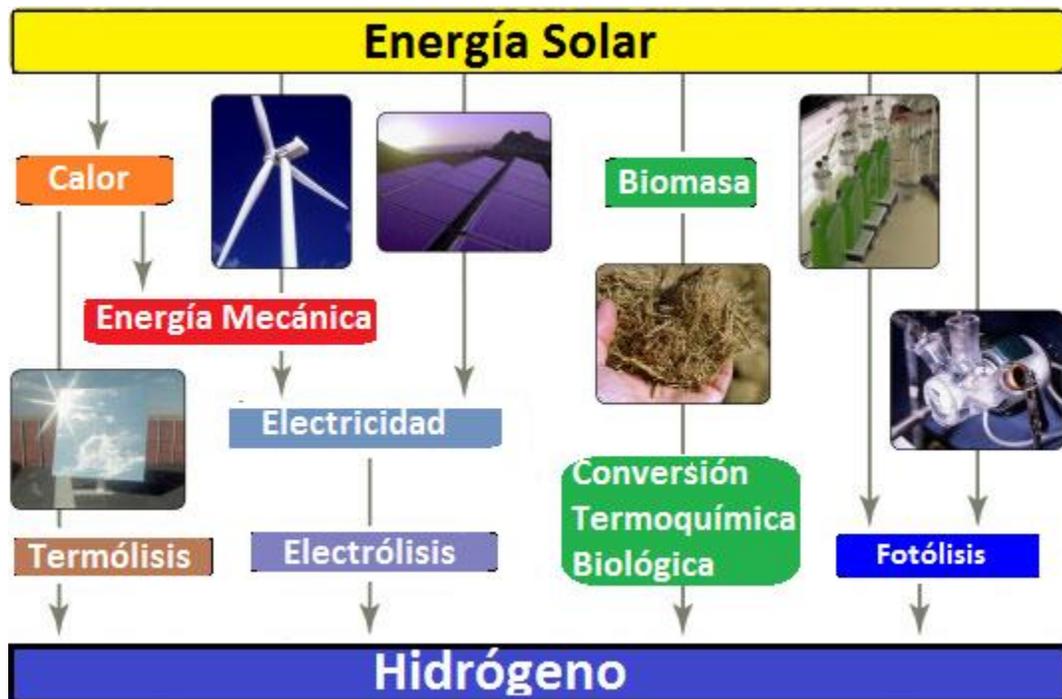
Figura 4 a) Origen de la producción de hidrógeno usado en el mundo en el 2010, b) Sectores consumidores de hidrógeno en el mundo<sup>27</sup>.

El uso de la energía solar como fuente de energía renovable para la producción de hidrógeno sería la solución más efectiva en una producción limpia de esta

sustancia, pero el uso de técnicas basadas en energía solar, no abarca un porcentaje apreciado como se observa en la *Figura 4a*.

## Procesos de Producción de Hidrógeno

La producción de hidrógeno se puede dar en distintas formas, dependiendo de la fuente o materia prima utilizada, como por ejemplo la luz solar. Entre las técnicas que usan el Sol como fuente de energía se encuentran; electrolisis, termólisis, conversión termoquímica o biológica de biomasa, fotólisis, procesos fotoquímicos, procesos fotoelectroquímicos, procesos fotocatalíticos, procesos bioquímicos<sup>32</sup>. En la *Figura 5* se indican algunas de las técnicas mencionadas a base de luz solar.



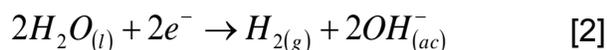
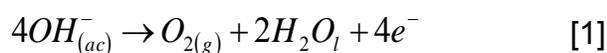
*Figura 5* Maneras de producir hidrógeno de manera renovable a partir de energía solar<sup>31</sup>.

## Electrólisis

La electrólisis es un método eficiente para producir hidrógeno, además permite obtener hidrógeno de alta pureza. Según Turner *et al.*<sup>31</sup>, para producir hidrógeno con una eficiencia del 100 %, se necesitan 39 kW/h y 8.9 litros de agua para obtener 1 kg de hidrógeno a 25°C y 1 atm. Las electrólisis típicas tienen eficiencias del 56-73 %, lo que corresponde a 70.1-53.4 kWh/kg. Las soluciones empleadas comúnmente en la electrólisis son alcalinas con base en KOH, en concentraciones entre el 25-30%, aunque también se han utilizado NaOH y NaCl.

La electrólisis del agua se da por medio de un par de reacciones electroquímicas. Estas requieren de cargas en movimiento, lo que se da con una corriente eléctrica directa (DC). La descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno por este medio, es una manera limpia, no presenta residuos y los únicos productos son H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, con una pureza para el hidrógeno mayor al 99.999 %. Esta forma de producción es entonces, una de las más limpias incluyendo la materia prima utilizada, siempre y cuando la electricidad usada para esta reacción tenga orígenes libres de carbono o combustibles fósiles. El hidrógeno obtenido por este medio es usado principalmente en las industrias de síntesis química, farmacológica y análisis instrumental (Cromatografía). El gran obstáculo para que este procedimiento sea ampliamente usado es el costo de producción.

Algunos electrolizadores poseen una membrana electrolítica polimérica (PEM), o electrolitos alcalinos. Estos dispositivos son electrolizadores a baja temperatura. Las reacciones para el ánodo y cátodo que se dan en estos electrolizadores se muestran en las ecuaciones [1] y [2], respectivamente.



La electrólisis consiste en un polímero consiste en un polímero electrolito que actúa como membrana intercambiadora de protones (PEM). Esta membrana tiene

entonces dos funciones en este tipo de dispositivos, como separador de los compartimentos y electrolitos, y como transportador de los protones de un compartimento al otro, no es conductividad eléctrica, es un fenómeno de difusión. Un requisito indispensable en este método es usar agua desionizada de alta pureza, con una resistividad recomendada de  $1 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ .

Los sistemas de electrolizadores que usan energías renovables, presentan un panorama con un excelente potencial cuando se requiere trabajar a bajos costos, bajo impacto en el medio ambiente, por no decir casi nulo, y con altas purzas de hidrógeno obtenido. Adicionalmente, usando energía solar o eólica como fuente de energía, el aumento de este potencial es drástico en cuanto a economía e inocuidad o amigabilidad con el medio ambiente (*Figura 6*). Este sistema consiste de un panel fotovoltaico acoplado a un electrolizador. La energía eléctrica necesaria para electrolizar el agua, proviene de la celda solar.

### ***Conversión de Biomasa***

Otra manera de producir hidrógeno de manera renovable es a partir de biomasa, aprovechando la gran cantidad de biomasa en el mundo. Desechos caseros, industriales, entre los que cabe mencionar los de la industria azucarera. Esta manera de producción se podría integrar a otros procesos productivos de hidrógeno, para aumentar la eficiencia en la producción. Tales procesos, por ejemplo, podrían ser la producción de combustibles como etanol o metano.

El rendimiento teórico de producción de hidrógeno a partir de biomasa es del 17 % con base en el peso de biomasa, aunque el rendimiento experimental es más bajo<sup>31</sup>. La intervención de un proceso energético adicional se requiere para convertir los productos intermedios, aquellos que no se han convertido en  $\text{CO}_2$  e hidrógeno. Esta técnica, por lo tanto, aunque tiene un gran potencial, posee también una barrera a vencer, la heterogeneidad de la materia prima que podría ser usada (proviene de diversas fuentes).

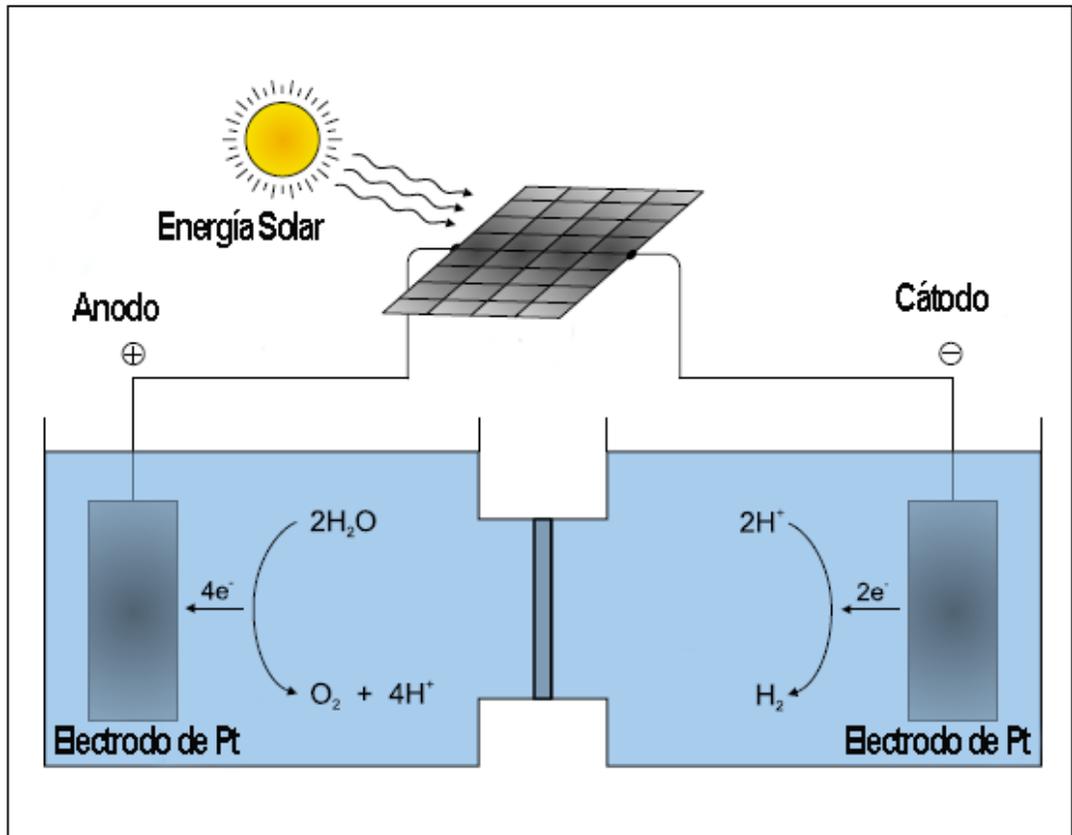


Figura 6 Sistema fotovoltaico acoplado a un electrolizador en el que se usa un medio ácido como electrolito<sup>33</sup>.

Si se usa como materia prima una fuente menos heterogénea, como por ejemplo los bioaceites, la pirólisis del vapor de estos y su reformado proporcionaría un costo potencialmente bajo, a baja escala.

Para obtener hidrógeno a partir de biomasa, pueden ser usadas tres rutas diferentes: ruta térmica, biológica y química (Figura 7).

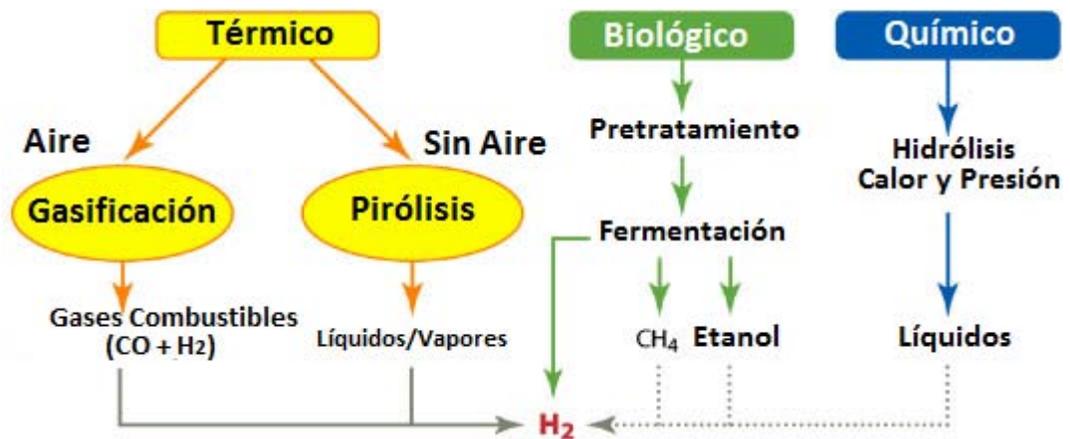


Figura 7 Rutas para producción de hidrógeno a partir de biomasa<sup>31</sup>.

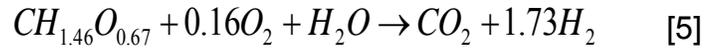
Entre los métodos de conversión térmicos se encuentra la gasificación y la pirólisis (también llamado reformado)<sup>31</sup>.

### a) Gasificación

El proceso de gasificación es una técnica que tiene potencial para producción de hidrógeno a gran escala con abundante materia prima, con la posibilidad de ser integrada con sistemas de distribución de hidrógeno con base en pipas. El hidrógeno producido vía gasificación puede ser coproducido con otros combustibles como el etanol en una refinería de biomasa. El rendimiento teórico del 17% es alcanzado usando biomasa lignocelulósica, correspondiente a la reacción estequiométrica de la biomasa con agua, cuando el carbono es totalmente convertido a dióxido de carbono y las dos terceras partes del hidrógeno provienen del agua.

La gasificación con aire u oxígeno (ecuación 3), seguido por una reacción de desplazamiento de agua-gas (ecuación 4) es una manera simple de producir hidrógeno a partir de la biomasa. La reacción global para esta conversión se presenta en la ecuación 5, usando una composición típica de biomasa. El

rendimiento estequiométrico de hidrógeno producido por oxidación parcial es del 14.3 % en peso<sup>31</sup>.



### ***b) Pirólisis***

Otro tipo de gasificación es la pirólisis severa, frecuentemente conocida como gasificación indirecta. En ésta, se aprovecha el cracking de los reactivos térmicamente volátiles, craquea el vapor a gases permanentes dominados por CO e hidrógeno. El metano (CH<sub>4</sub>) e hidrocarburos de mayor masa molar son removidos por conversión catalítica. El carbón es removido de la corriente de gas y usado para procesos energéticos<sup>31</sup>.

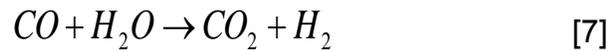
El catalizador (óxido metálico como el CeO<sub>2</sub>) es degradado probablemente por deposición de coque, sulfuro y cloruro sobre él.

Esta gasificación catalítica presenta potencial para la producción de hidrógeno. Uno de los catalizadores usado en esta técnica es: Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> en lecho fluidizado a baja temperatura. La celulosa es completamente convertida a productos gaseosos a 773K. Otros catalizadores usados han sido óxidos ternarios y trimetálicos<sup>28,31</sup>.

También se ha hecho gasificación a altas temperaturas en reactor de lecho fluidizado (700-800°C a 28 MPa) usando carbón activado como catalizador, con una conversión del 84-100 %<sup>31</sup>.

La pirólisis para la producción de hidrógeno, consiste en un proceso de dos pasos que incluye la pirólisis de biomasa (ecuación 6), seguida por una reformación catalítica del vapor (ecuación 7), pirólisis del vapor o líquidos como bioaceites. La pirólisis es entonces una descomposición térmica que ocurre en atmósfera inerte.

La gran transferencia de calor maximiza la producción de compuestos intermediarios volátiles, con un rendimiento del 70-75 % en peso usando bioaceites a 500-600°C. Igualmente se han usado catalizadores basados en níquel a temperaturas entre los 750-850°C.



### **c) Conversión Biológica: Fermentación**

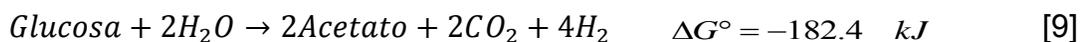
La producción biológica de hidrógeno es otra de las alternativas viables y sustentables con la superación de algunas barreras. Muchos organismos anaeróbicos pueden llevar a cabo la fermentación en oscuridad durante la cual el metabolismo de azúcares, aminoácidos y ácidos grasos, por ejemplo, resultan en la producción de hidrógeno, CO<sub>2</sub> y otros productos reducidos<sup>27</sup>. Esta producción de hidrógeno es catalizada vía hidrogenasa de acuerdo con la siguiente ecuación:



La hidrogenasa está presente en microorganismos filogenéticamente diversos y han sido investigados con el fin de encontrar variedades que sean buenas productoras de hidrógeno<sup>28</sup>.

El rendimiento de hidrógeno producido, depende de la ruta metabólica que el microorganismo emplee. Usando glucosa como sustrato, una simple fermentación vía glicólisis permite la producción de hidrógeno en dos pasos: primero, una bacteria como la *Escherichia coli* usa el complejo formato-piruvato hidrogenasa y segundo, un estricto ambiente anaerobio tal como muchas especies clostridiales vía piruvato-ferredox en oxidoreductasa se acopla con la hidrogenasa<sup>28</sup>. Esta ruta puede llegar a un rendimiento teórico de 184 a 2710 mL

de hidrógeno por hora<sup>31</sup>. De esta manera, se puede decir igualmente, que la fermentación es también una ruta potencialmente viable para la producción de hidrógeno sobrepasando algunas barreras, como el elevado costo de la materia prima (glucosa) y el relativo bajo rendimiento molar de hidrógeno.



### **Reacciones Termoquímicas Realizadas con Luz Solar**

El agua es un recurso de hidrógeno ilimitado, pero se requiere una gran energía para romper o disociar su molécula, debido a su alta estabilidad. Si un proceso de obtención de hidrógeno de manera limpia, implica eliminar emisiones en su producción e incluso la obtención de la energía necesaria para llevar a cabo el proceso, usar el agua como fuente de hidrógeno y el Sol como fuente de energía sería la mejor opción.

La energía solar puede ser usada en dos formas: para obtener calor (termoquímica) o para usar sus fotones (fotoquímica). En la parte termoquímica se han usado catalizadores como el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en su forma de espinela<sup>34</sup>.

La energía solar colectada en forma de calor, puede ser la más eficiente para producir hidrógeno a partir de agua, ya que no tiene ineficiencias asociadas con transformaciones fotoquímicas o la conversión de energía solar a electricidad, seguida por electrólisis. Sin embargo, el agua no se descompone térmicamente de una manera significativa a temperaturas más bajas de  $2500\text{K}$ <sup>31</sup>. Los sistemas que sólo usan agua como materia prima tienen como únicos productos hidrógeno y oxígeno. Las demás especies químicas son recicladas con mínimas pérdidas durante el proceso, como lo hace el uso de catalizadores heterogéneos. A continuación se muestran algunas reacciones térmicas con sus respectivos

requerimientos energéticos expresados en temperatura y el catalizador usado para la obtención del hidrógeno a partir del agua (Tabla 2)<sup>30</sup>.

Para usar sistemas térmicos que operan bajo radiación solar y llegar a las temperaturas requeridas, se necesitan grandes regiones con alta radiación solar (la radiación se mide en soles, donde 1 sol = 1 kWm<sup>-2</sup>) con la implantación de estructuras colectoras de la radiación. En la *Figura 8* se pueden observar colectores o captadores de la radiación solar (Planta solar en Almería, España). Los requisitos estructurales incluyen ejes acoplados a espejos parabólicos, torres con un campo lleno de espejos direccionando la radiación hacia su centro, así como sistemas de discos con alta reflexión.

Tabla 2 Reacciones para la conversión térmica<sup>30</sup>.

Termólisis	Temperatura (K)	
$H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	>2500	[11]
<b>Zinc-Óxido de zinc</b>		
$ZnO \rightarrow Zn + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	2473	[12]
$Zn + H_2O_{(g)} \rightarrow ZnO + H_{2(g)}$	900	[13]
<b>Níquel-Ferrita de Manganeso</b>		
$NiMnFe_4O_6 + 2H_2O_{(g)} \rightarrow NiMnFe_4O_8 + 2H_{2(g)}$	1073	[14]
$NiMnFe_4O_8 \rightarrow NiMnFe_4O_6 + O_{2(g)}$	1273	[15]
<b>Sulfuro-Yoduro</b>		
$H_2SO_{4(g)} \rightarrow SO_{2(g)} + H_2O_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$	1123	[16]
$2HI_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)}$	573	[17]
$I_{2(g)} + SO_{2(g)} + 2H_2O \rightarrow 2HI_{(ac)} + H_2SO_{4(ac)}$	373	[18]

Los espejos parabólicos pueden adquirir una relación de concentración cerca de los 100 soles y alcanzar temperaturas de alrededor a los 800K con una eficiencia máxima del 60 %. Las configuraciones con torres llegan a los 1000 soles y temperaturas cercanas a los 1000K con una eficiencia del 75 %. Los discos pueden llegar a los 10000 soles, con temperatura máxima de 2200K y alcanzar eficiencias del 85 %<sup>31</sup>. La concentración y eficiencia adquirida de cada configuración puede ser incrementada por la adición de concentradores secundarios anidólicos al camino óptico. La eficiencia energética total es entonces una combinación de la eficiencia solar y los ciclos químicos.

### ***Fotólisis y Disociación Foelectroquímica del Agua***

El potencial eléctrico para la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno a 25°C es de 1.23 V, este requisito puede ser alcanzado usando energía solar en una fotólisis directa o en una celda fotoelectroquímica (*Figura 9*). Incluyendo pérdidas por sobrevoltaje, la energía requerida es de 1.6-1.8 V. De hecho, los electrolizadores comerciales operan a 1.7-1.9 V<sup>31</sup>. Si se realiza la conversión de la energía requerida (1.9 V) a una correspondiente longitud de onda de un fotón de luz, se llegaría a unos 650 nm, región de la luz roja. Este tipo de radiación se encuentra ubicada en la más baja porción de energía del espectro visible. Por lo tanto, cualquier fotón del espectro visible, teóricamente, poseería la suficiente energía para disociar una molécula de agua en sus componentes (hidrógeno y oxígeno). La clave sería entonces, encontrar una correcta combinación de un sistema colector de luz con un catalizador, que utilice eficientemente la radiación, y la direccione a la reacción de disociación del agua con alta eficiencia.

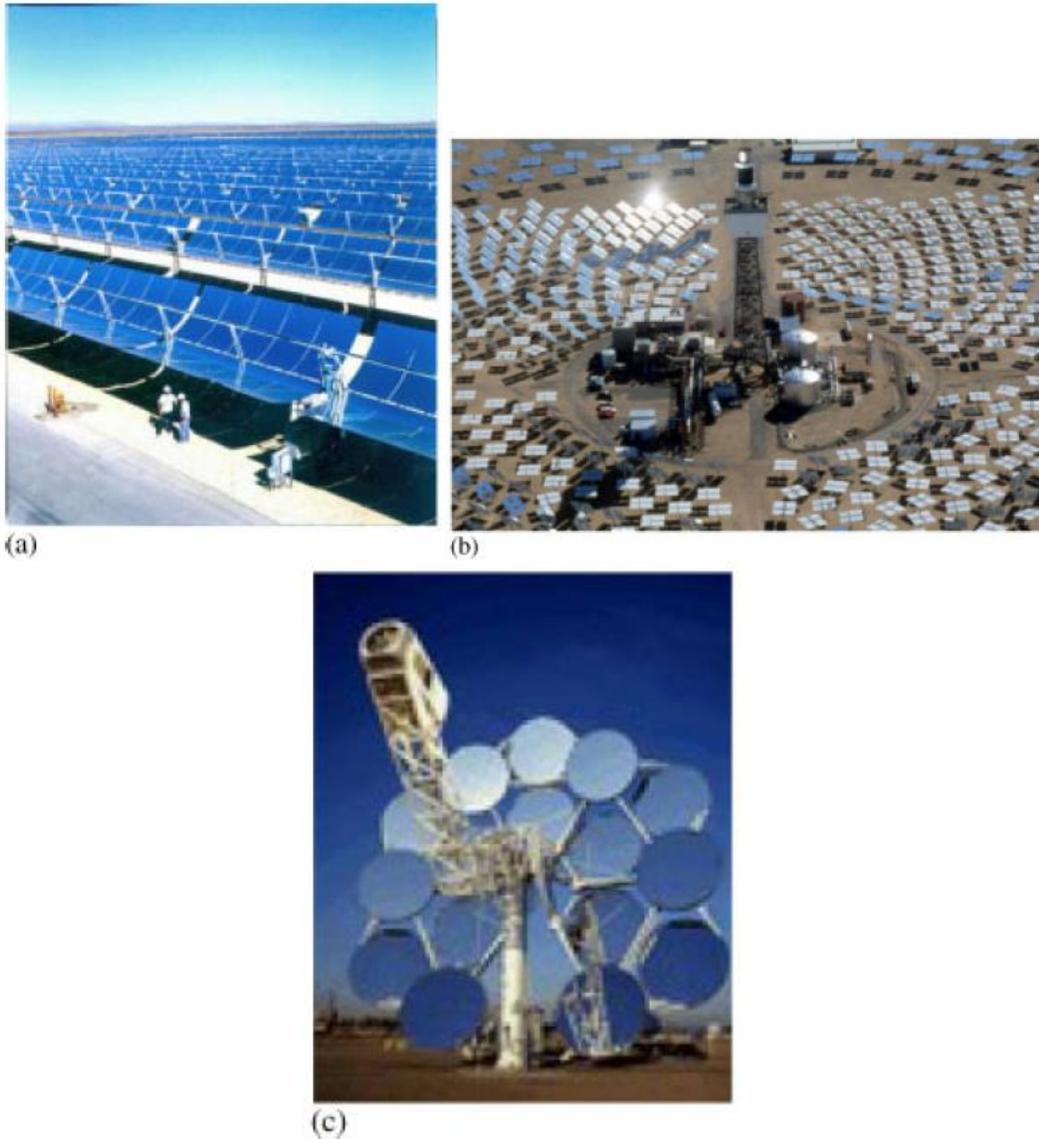


Figura 8 Fotografía de a) canales parabólicos, b) torre, y c) sistema de discos solares<sup>31</sup>.

La aplicación fotovoltaica para obtener electricidad directamente por la transformación de la radiación solar, se realiza en dispositivos como la celda de Grätzel<sup>26</sup>. Esta celda es un ejemplo de utilización eficaz de la luz solar en una fotólisis directa. Dispositivos como éste poseen gran potencial para ser usados en obtención de energía a partir de la luz solar como fuente de energía renovable, aprovechando el enorme suministro de energía del Sol a la Tierra (cerca de  $3 \cdot 10^{24}$  J/año,  $4.3 \cdot 10^{20}$  J/h,  $1000 \text{ W/m}^2$  a nivel del mar). Solo usando el 0.1% de la

superficie terrestre cubierto con celdas solares, con un 10% de eficiencia, se podría satisfacer el requerimiento energético mundial (2002)<sup>35</sup>.



*Figura 9 La luz solar se puede usar como fuente de energía para iniciar la reacción fotoelectroquímica o directamente para producir electricidad mediante una celda fotovoltaica<sup>36</sup>.*

Por otro lado, la disociación fotoelectroquímica directa del agua, para producir hidrógeno usando radiación solar, inicia cuando se ilumina un semiconductor inmerso en la solución acuosa, descomponiendo directamente el agua. Este tipo de conversiones directas combinan un material fotovoltaico y un electrolizador en un solo dispositivo. La luz es entonces absorbida por el semiconductor y el agua es disociada sobre la superficie de éste (*Figura 10*). La viabilidad de este proceso radica en cumplir al menos, con dos criterios principales: En primera, la luz recolectada debe generar el suficiente voltaje para descomponer el agua. En segunda, el sistema debe ser estable en ambiente acuoso.

El sistema fotoelectroquímico más simple consiste de un semiconductor con un ancho de brecha mayor que 1.6 eV, acoplado a una superficie inmersa en una solución acuosa. En la *Figura 11* se muestra como la reacción de disociación puede tomar lugar sobre dos tipos de semiconductores, uno del tipo *p* y otro del tipo *n*<sup>9,30,31,33,37</sup>.

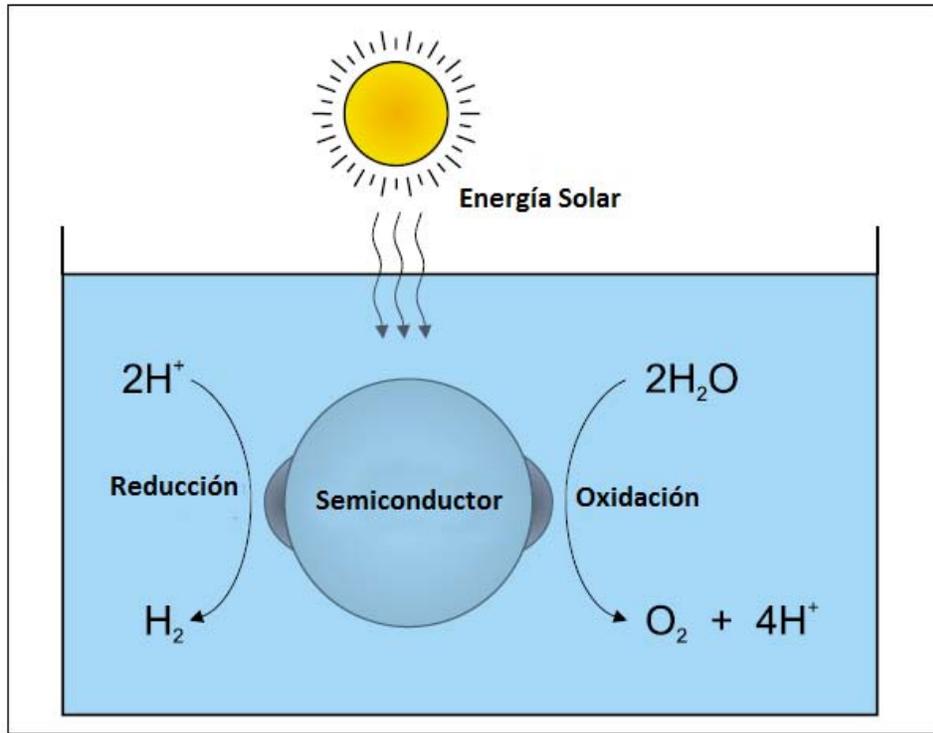


Figura 10 Representación esquemática de una celda fotoelectroquímica con un semiconductor cargado con un co-catalizador para reducción y un cocatalizador para oxidación<sup>33</sup>.

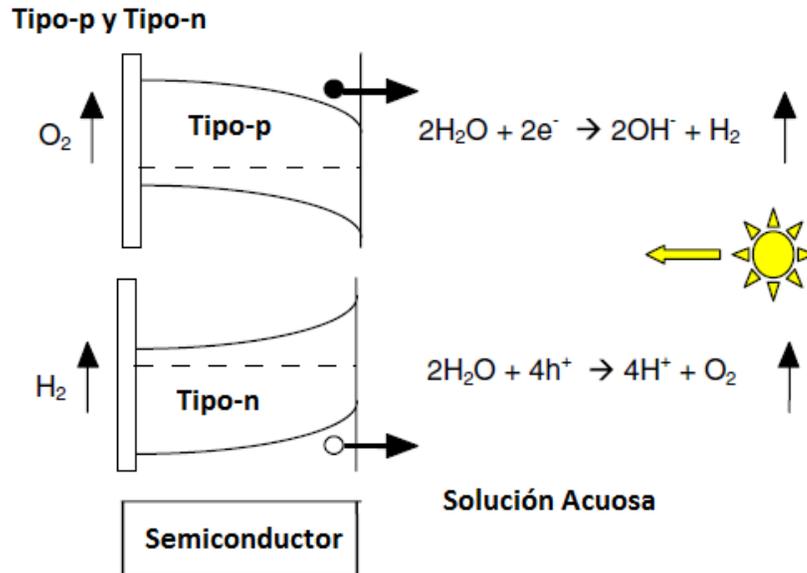


Figura 11 Reacción de disociación del agua sobre dos tipos de semiconductores, tipo p y tipo n. El círculo lleno representa los electrones y el círculo vacío, huecos<sup>31</sup>.

---

# SEMICONDUCTORES EN LA FOTOCATÁLISIS

---

Los sólidos semiconductores pueden ser usados como fotocatalizadores en reacciones para la degradación de sustancias contaminantes, o para la producción de hidrógeno a partir de agua pura o soluciones acuosas. Los semiconductores deben cumplir ciertos requisitos para ser usados, los cuales se mencionarán posteriormente. A continuación se describen los fundamentos y generalidades de los semiconductores usados como fotocatalizadores.

## Funcionamiento de un Semiconductor

Los sólidos cristalinos poseen una estructura electrónica que puede describirse con un modelo de bandas creada por la presencia de una gran cantidad de átomos unidos en una red periódica, cuyos orbitales atómicos se combinan y dan origen a las bandas. La diferencia entre los bordes de las bandas en la proximidad del nivel de Fermi (banda de valencia y banda de conducción) (*Figura 12*) se conoce como ancho de la brecha y permite clasificar los sólidos en aislantes, semiconductores y conductores.

Cuando sólidos semiconductores intervienen como fotocatalizadores, los electrones en la banda de valencia reciben una excitación energética que ocasiona que sean promovidos a la banda de conducción. La energía necesaria para que ocurra esta excitación es igual a la magnitud de la brecha energética o energía del ancho de la brecha. Esta energía puede provenir de fotones absorbidos que poseen igual o mayor energía a la que presenta el ancho de la brecha. Las especies fotogeneradas se conocen como excitones o par electrón-hueco. Cada especie así generada está en la condición de poder difundirse entonces a través de la red hasta conseguir ubicarse en los sitios de reacción<sup>38</sup>.

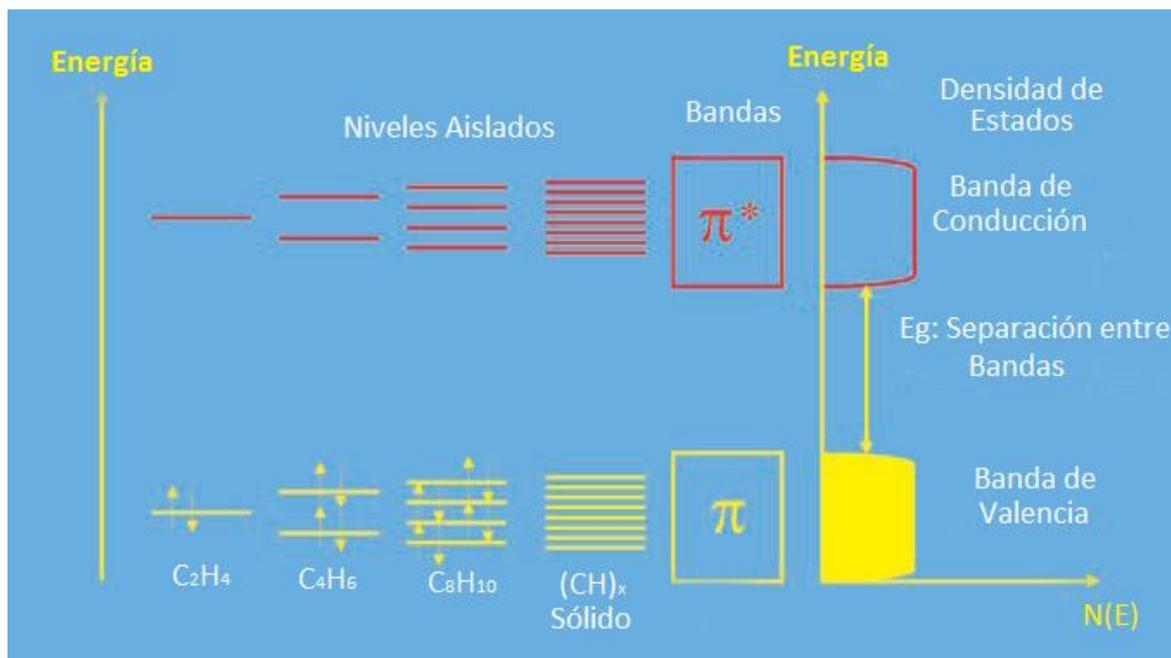


Figura 12 Descripción esquemática del modelo de bandas en un sólido<sup>38</sup>.

## Requisitos para el Proceso Fotocatalítico

En el proceso fotoelectroquímico, donde un semiconductor es usado como fotocatalizador en un proceso con transferencia de carga para la producción de hidrógeno a partir de la disociación del agua pura, se debe cumplir con tres pasos principales (Figura 13)<sup>2,39</sup>.

- a) **La absorción de un fotón de luz**, que posea una energía equivalente o mayor que la del ancho de brecha, y que éste corresponda a la energía necesaria para la reacción de disociación del agua ( $1.7 < E_g < 2.2$  eV, tomando en cuenta los sobrepotenciales, para hacer la reacción perceptible en tiempos medibles). De esta manera se garantiza un salto electrónico desde la banda de valencia a la banda de conducción. Este salto genera el excitón o especie fotogenerada (par electrón-hueco).
- b) **Una correcta ubicación de las bandas de valencia y conducción** para la disociación del agua. El borde inferior de la banda de conducción debe ser

más negativo que el potencial de reducción de hidrógeno y el borde superior de la banda de valencia debe ser más positivo que el potencial de reducción de oxígeno. En la *Figura 14a*, se observa la correcta ubicación de los bordes de las bandas de conducción y valencia para permitir la transferencia del electrón y el hueco, respectivamente<sup>21</sup>.

Si un semiconductor no cumple la condición de la correcta ubicación de ambas bandas, se puede usar la combinación de dos semiconductores. Uno que cumpla la condición del borde inferior de la banda de conducción (*Figura 14b*) para reducir eficientemente el hidrógeno, y otro que cumpla con la condición del borde superior de la banda de valencia (*Figura 14c*) para oxidar el oxígeno del agua. Este esquema donde se usan dos semiconductores, se denomina “Esquema Z”.

- c) **Separación de los portadores de carga (electrón y hueco):** Estos portadores de carga fotogenerados deben migrar hacia los sitios de reacción. Los huecos deben ir a los sitios de oxidación y los electrones a los sitios de reducción. La separación de las cargas es de suma importancia, de esto depende la pérdida de eficiencia fotocatalítica por recombinación, que se relaciona con la eficiencia cuántica del proceso. En este paso, la cristalinidad influye en gran medida, igualmente el tamaño de partícula, la separación de los sitios de reacción y el fenómeno de difusión de las cargas.

La cristalinidad influye de manera positiva, es decir, a mayor cristalinidad menor cantidad de defectos que actúan como trampas para portadores de carga. El tamaño de partícula influye de una manera inversa, a menor tamaño, mayor actividad debido a la menor distancia a recorrer por los portadores de carga, por lo tanto, menor posibilidad de recombinación de las especies, electrón y hueco electrónico.

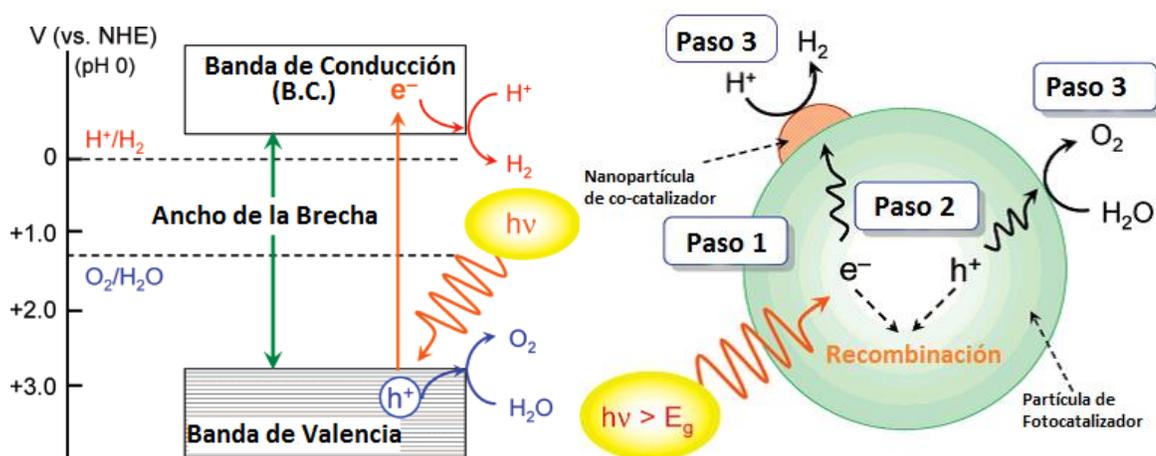


Figura 13 Diagrama esquemático para la explicación de los pasos necesarios en la fotocatalisis<sup>15</sup>.

## Antecedentes de Fotocatalizadores Usados en la Producción de Hidrógeno

El  $\text{TiO}_2$  ha sido uno de los fotocatalizadores más usados desde los 70s<sup>14,40</sup>. Diversos estudios se han efectuado sobre sus polimorfos, e igualmente, sobre los tamaños de partícula que se debe tener para una mejor eficiencia en la reacción. Un ejemplo de la relación entre la forma de la superficie y actividad se da en la *Figura 15*. La actividad de  $\text{TiO}_2$  se acentúa cuando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (anatasa) se depositan sobre partículas de rutilo<sup>41</sup>. Se observa además, una mejora en la actividad fotocatalítica cuando se usa una temperatura de calcinación de  $670^\circ\text{C}$ , en la cual un contenido de anatasa (nanoparticulada) en la superficie del rutilo es benéfico para la fotocatalisis.

Una de las vías más usadas para incrementar la eficiencia de un catalizador **es la creación de sitios de reacción por la impregnación de co-catalizadores**. Los co-catalizadores son partículas de otro semiconductor adherido a la superficie del fotocatalizador, como en el caso anterior (nanopartículas de anatasa sobre partículas de rutilo). Estas nanopartículas de un nuevo semiconductor actúan como el esquema Z, ellas pueden ser mejores reductores o mejores oxidantes.

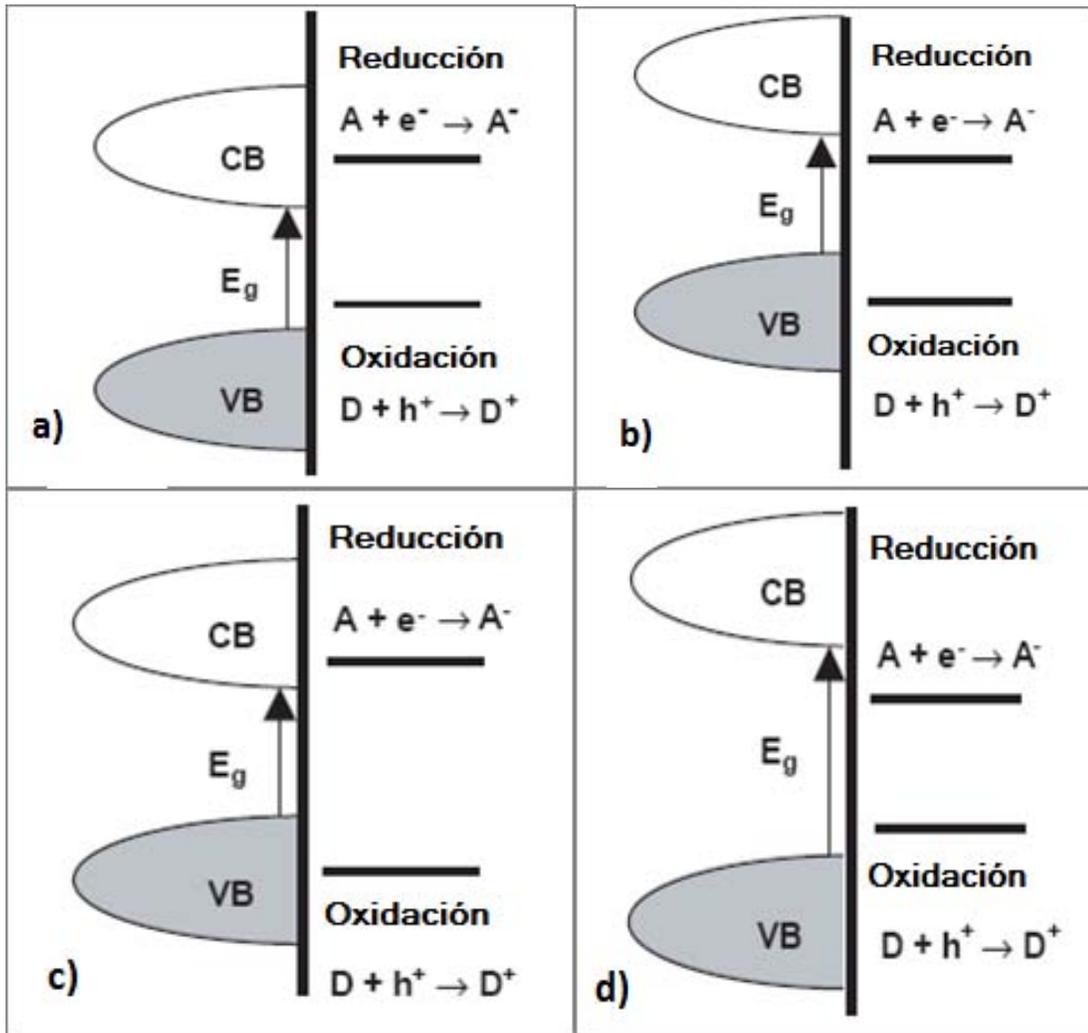


Figura 14 Diagrama de las diferentes ubicaciones de las bandas de valencia y conducción. D es un donador de electrones y A es un aceptor de electrones: a) Correcta ubicación de la banda de valencia para buen oxidante pero incorrecta ubicación de la banda de conducción; b) Correcta ubicación de la banda de conducción e incorrecta para la banda de valencia; c) Incorrecta ubicación para ambas bandas; d) Correcta ubicación para ambas bandas<sup>42</sup>.

Co-catalizadores como el NiO, actúan como sitios de reducción, realizando un atrapamiento de electrones que son usados en la reacción de reducción de hidrógeno. De esta manera, aumenta el tiempo de vida de las especies fotogeneradas evitando la recombinación. La tasa de recombinación ha sido

estudiada en su dependencia con la intensidad de luz recibida sobre  $\text{TiO}_2$  (57%, 400ns,  $530\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ; 29%, 1000ns,  $350\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ; nula,  $170\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )<sup>43,44</sup>.

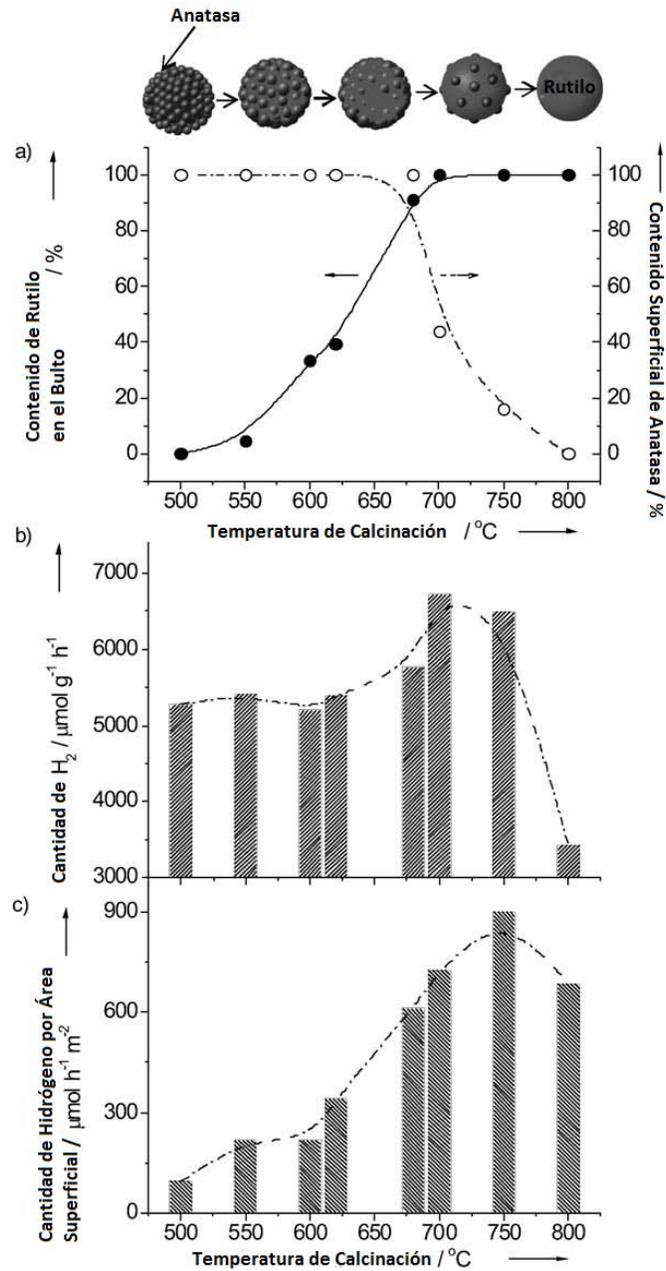


Figura 15 Relación de la actividad fotocatalítica con la superficie en  $\text{TiO}_2$ . a) El contenido de anatasa sobre la superficie de rutilo. b) Producción de hidrógeno con respecto a la temperatura de calcinación y a la cantidad de anatasa sobre la superficie del rutilo<sup>41</sup>.

## *Investigaciones Recientes*

Las investigaciones recientes en el campo de la síntesis de fotocatalizadores, se basan en la búsqueda de semiconductores que cumplan con todas o la mayoría de las condiciones mencionadas anteriormente<sup>45</sup>. El  $\text{TiO}_2$  fue el primer semiconductor usado para producir hidrógeno por medio de fotocatálisis. Honda-Fujishima realizaron este experimento en los años 70s<sup>14,40</sup>. Sin embargo, el campo de semiconductores sintetizados va mucho más allá de un óxido simple. Es posible usar diversas combinaciones de elementos para formar óxidos ternarios, cuaternarios o mayores, ofreciendo de esta manera más de 2 millones de combinaciones posibles<sup>31</sup>.

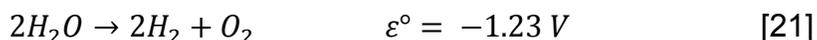
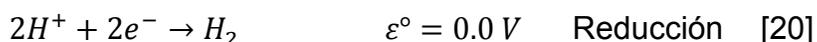
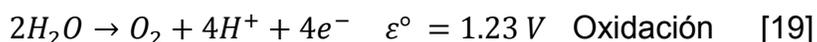
Un gran número de los fotocatalizadores muy usados, sufren de fotocorrosión o disolución en agua, por lo tanto, es necesario crear nuevos fotocatalizadores que combinen las propiedades óptimas, como band gap en el intervalo visible, estabilidad química, alta movilidad de portadores de carga, grandes tiempos de vida media<sup>46</sup>, etc.

Con el fin de mejorar la eficiencia de un fotocatalizador, se han planteado diferentes estrategias, como son las mezclas de semiconductores. Por ejemplo,  $\text{ZrO}_2/\text{TaON}$  cargado con  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{RuO}_x$ <sup>47</sup> como co-catalizadores o, sobre  $\text{TiO}_2$ <sup>11,36,48</sup>. La carga con estos co-catalizadores ha llevado a presentar una disminución del band gap de la fase anatasa, desde 3.2 a 2.5 eV, haciéndolo activo en el intervalo visible.

Por otro lado, el uso de sensibilizadores sobre partículas de semiconductores, también se ha investigado en el proceso de producción de hidrógeno. Estos sensibilizadores, son moléculas orgánicas activas para la absorción de radiación en el intervalo visible. La gran mayoría son complejos organometálicos adsorbidos sobre fotocatalizadores<sup>47,49</sup>. Los sensibilizadores se encargan de absorber fotones en el intervalo visible, y transfiere cargas al fotocatalizador para dar inicio a la reacción. Un proceso similar es el que realiza la clorofila en el proceso fotosintético.

Los procesos en los cuales se usan fotocatalizadores para descomponer el agua en hidrógeno y oxígeno, usando luz solar como fuente de energía, y agua como sustrato, ha sido llamado por varios autores como “fotosíntesis artificial”<sup>16</sup>. Este proceso, al igual que la fotosíntesis natural, incurren en un gasto de energía, llegando a un  $\Delta G^\circ$  mayor que los compuestos de partida (273 kJ/mol para el caso de la disociación del agua) (ver *Figura 16*)<sup>12</sup>.

Para realizar la fotosíntesis artificial se deben tener en cuenta ciertos factores, como son las reacciones involucradas en la oxidación y reducción para producción de hidrógeno y oxígeno<sup>1</sup>:



En algunas investigaciones, como las reportadas por Xing *et al.*, se han sintetizado diversos fotocatalizadores y evaluado su efectividad, con carga y sin carga de co-catalizador<sup>50</sup>. Xing *et al.*, proporciona una lista resumen de los catalizadores más usados y estudiados para disociación del agua<sup>37</sup>, mientras que, en otros reportes también son usados para la degradación de compuestos orgánicos<sup>51,52</sup>. Entre los sólidos inorgánicos estudiados para generación de hidrógeno, se encuentran los tantalatos, titanatos y niobatos, en forma de óxidos ternarios y mezclas de óxidos<sup>53,54</sup>. Una selección de ellos se muestra en la *Figura 17*. En esta figura se presentan los anchos de brecha correspondientes, y la posición de los bordes de las bandas de conducción y de valencia con respecto a la energía en el vacío y al electrodo normal de hidrógeno. Se puede apreciar una óptima posición de las bandas para el TiO<sub>2</sub>, especialmente la banda de valencia, dándole la propiedad de buen oxidante (productor de oxígeno). A pesar que la banda de conducción está ubicada para ser reductor de hidrógeno, esta posición no es del todo eficiente. Se puede decir entonces, que el TiO<sub>2</sub> puede reducir hidrógeno, pero la transferencia electrónica no es eficiente, produciendo una tasa de recombinación alta, afectando

la eficiencia fotocatalítica. Otros semiconductores, como el ZnO, poseen bandas bien posicionadas, y un ancho de banda apropiado. Pero, su inestabilidad en medio acuoso es su mayor desventaja.

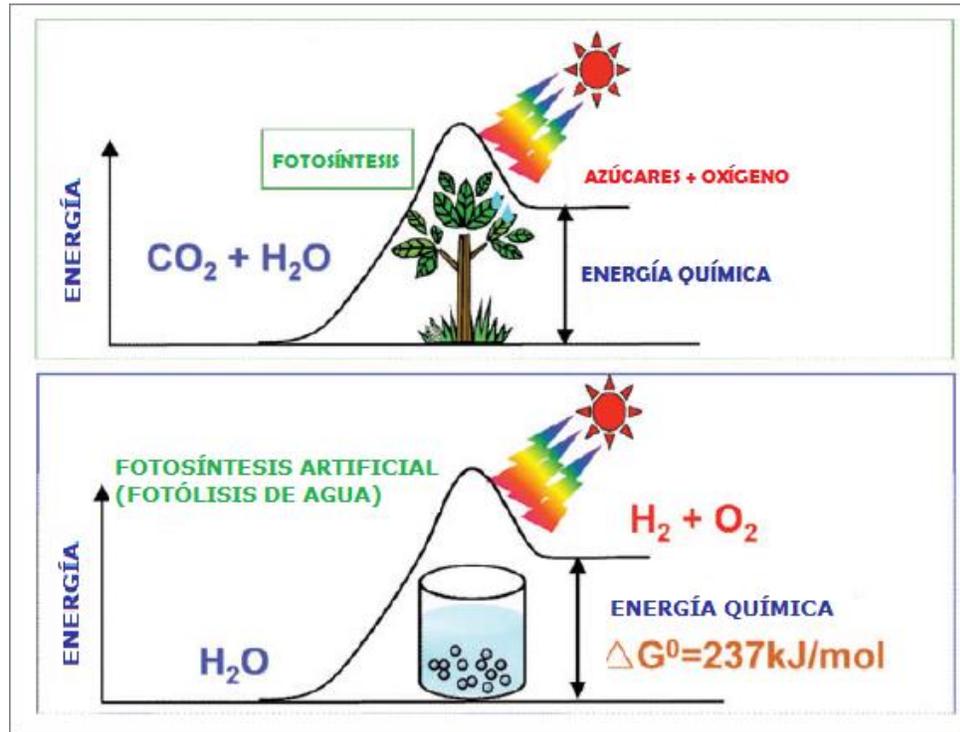


Figura 16 Esquema de los procesos de fotosíntesis natural y artificial<sup>12</sup>.

Deseando usar como fuente de radiación el sol, los semiconductores seleccionados serían aquellos que posean band gap pequeños (activos en el intervalo visible). De esta manera, se puede aprovechar una mayor cantidad de fotones provenientes del espectro solar (~45 %). Este requerimiento proporciona la necesidad de modificar o crear nuevos semiconductores activos en el intervalo visible del espectro electromagnético<sup>55,56</sup>.

Los cationes metálicos usados en la búsqueda de estos nuevos semiconductores se encuentran entre los cationes  $d^0$ , como son;  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ . Los Compuestos formados por este tipo de cationes, presentan una banda de conducción formada por orbitales tipo  $\pi^* t_{2g}$  que se da entre el metal y el oxígeno,

y una banda de valencia formada por orbitales 2p del oxígeno<sup>15</sup>. Para compuestos isoestructurales formados con estos cationes, se ha observado un band gap aumentado, inversamente proporcional a la electronegatividad efectiva de los iones del metal de transición ( $\text{Mo}^{6+} > \text{W}^{6+} > \text{Nb}^{5+} \sim \text{Ti}^{4+} > \text{Ta}^{5+}$ )<sup>42</sup>. El band gap es además sensible a los cambios en el ancho de la banda de conducción, el cual se maximiza para enlaces que poseen estructura lineal M-O-M ( $180^\circ$ ), tales como la perovskita cúbica. Cuando este ángulo decrece, la banda de conducción se estrecha y el ancho de brecha aumenta. El efecto inductivo de cationes espectadores electropositivos tiende a ser pequeño y puede ser despreciable<sup>42</sup>. Por otro lado, estos cationes tienen efecto en la variación del ángulo M-O-M, convirtiéndolos en un factor que afecta el valor del ancho de brecha<sup>57</sup>.

Las estructuras tipo perovskita o laminares, presentan un potencial para ser estudiadas en la variación de los iones “espectadores” y confirmar su incidencia en los valores del band gap, y por consiguiente, sobre la actividad fotocatalítica.

Entre los fotocatalizadores estudiados con estructura laminar se encuentran: titanatos ( $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  tipo RP)<sup>58</sup>, vanadatos ( $\text{Bi}_2\text{GaVO}_7$ )<sup>59</sup>, niobatos ( $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$  con ( $\text{M} = \text{Nb}$  y  $\text{Ta}$ )<sup>60</sup>,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_7$ <sup>61,62</sup>,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ <sup>63</sup>,  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ <sup>64</sup>), y tantalatos ( $\text{K}_{1.9}\text{La}_2\text{Ti}_{2.9}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{10}$ )<sup>65</sup>, donde el titanio es reemplazado por Ta, mejorando la posición de la banda de conducción por el aporte de orbitales 5d del Ta. En los niobatos laminares ( $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_7$ ) se identificaron intercapas actuando como sitios activos para la producción de hidrógeno, permitiendo la intercalación de co-catalizadores como el Pt, de moléculas de agua y moléculas orgánicas<sup>66</sup>.

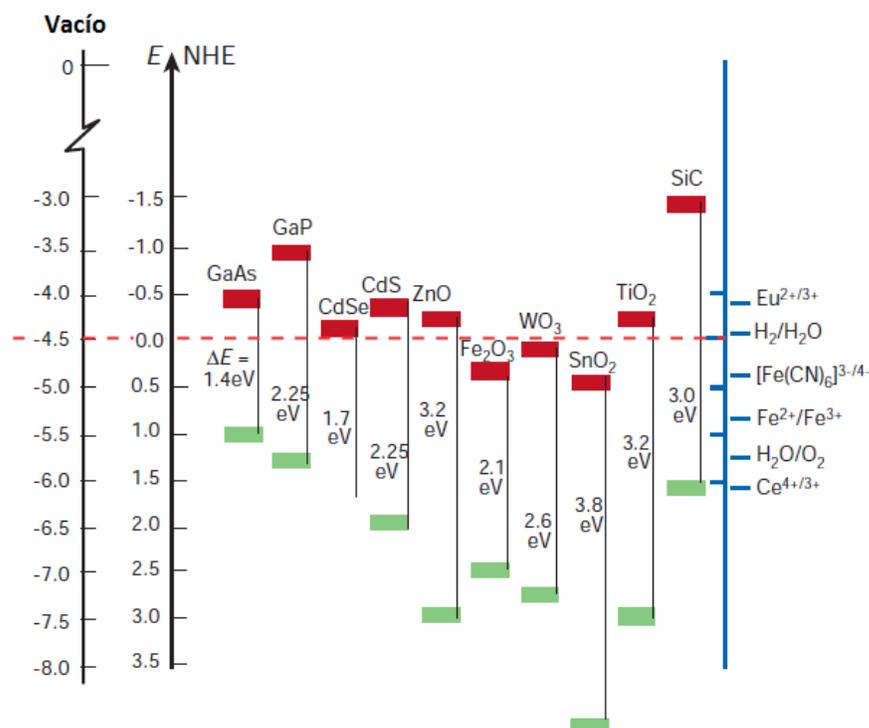
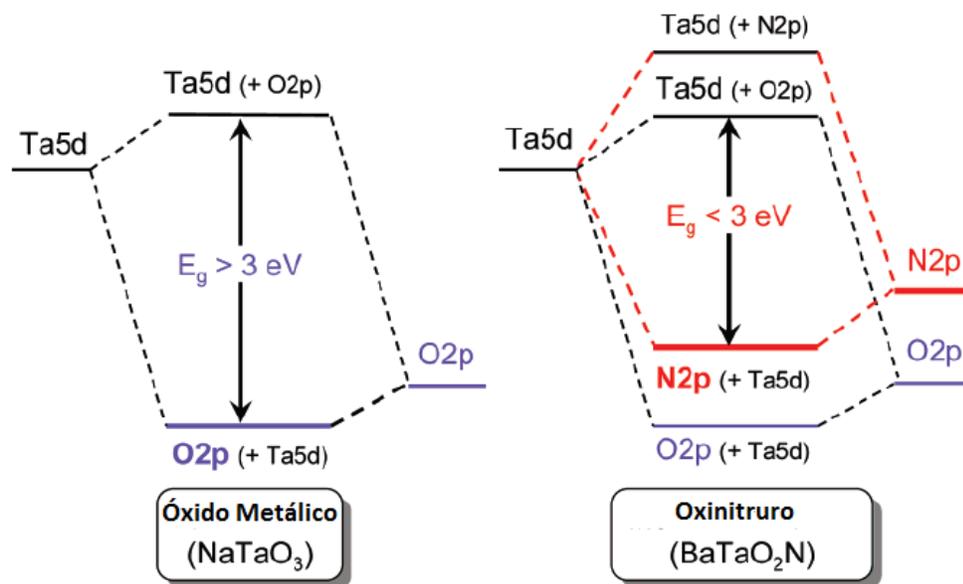


Figura 17 Posiciones de bandas de algunos semiconductores en contacto con soluciones acuosas a  $pH = 13^5$ .

El tántalo es un elemento cuyos compuestos con oxígeno presentan una estabilidad comparable o mayor que aquellos con titanio, con valores de potenciales redox mejor ubicados de la banda de conducción, haciéndolo un mejor reductor de hidrógeno. Por lo tanto, es el mejor candidato para usarse en la obtención de fotocatalizadores si lo que se pretende es una fotólisis de agua. Varios óxidos mixtos de tántalo con metales alcalinos y alcalinotérreos de la forma  $ATaO_3$  ( $A = Li, Na, K, Mg$  y  $Ba$ )<sup>67</sup>,  $Ba_5Ta_4O_{15}$ <sup>68</sup>,  $Rb_4Ta_6O_{17}$ <sup>69</sup>), han sido preparados, al igual que, estructuras laminares como las perovskitas<sup>70</sup>, y entre ellas sus derivadas, Ruddlesden-Popper (RP) y Dion Jacobson (DJ)<sup>71</sup> mencionadas en la primera sección. Por ejemplo:  $MCa_2Ta_3O_{10}$ , tipo DJ<sup>72</sup>,  $Li_2CaTa_2O_7$ , tipo RP<sup>73</sup>, tantalatos reducidos  $LiLaTa_2O_7$ ,  $Li_2CaTa_3O_{10}$  y  $Na_2Ca_2Ta_3O_{10}$ , entre otros<sup>74</sup>. Algunos, han sido dopados con nitrógeno, para sustituir oxígenos de la estructura, generando compuestos denominados

oxinitruros<sup>10,75–80</sup>. Los oxinitruros son compuestos activos en el intervalo visible. Igualmente, se han preparado titanatos de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) dopado con Cr, reemplazando el titanio, persiguiendo el mismo fin (actividad en el intervalo visible)<sup>81</sup>. En la *Figura 18* se aprecia la diferencia en los diagramas de orbitales moleculares entre el  $\text{NaTaO}_3$  sin dopar y aquél dopado con nitrógeno. La disminución del valor de band gap se da en unos 0.5 eV, debido a la inserción de estados proporcionados por orbitales tipo 2p del nitrógeno.



*Figura 18* Diagrama de orbitales moleculares para los octaedros  $\text{TaO}_6$  sin dopar y dopados con nitrógeno<sup>15</sup>.

Por otro lado, Hara *et al.* reportan la obtención de  $\text{TaON}$  y  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ , activos en el visible. Con una producción de hidrógeno de 6  $\mu\text{mol/h}$  a 420 nm en solución acuosa de metanol al 20%. Los band gaps obtenidos para estos compuestos fueron de 2.5 y 2.1 eV, respectivamente<sup>82,83</sup>.

El método de preparación, un factor adicional que influye tanto en el tamaño de partícula obtenido, como en la cristalinidad, ha sido diverso. Entre ellos, el método de Pechini (PC) es uno de los métodos empleado para sintetizar fotocatalizadores

con diversas ventajas como son; la obtención de partículas con tamaños entre 50-125 nm, alta cristalinidad<sup>84</sup> y mayor área superficial.

Como se ha mencionado anteriormente, la carga de co-catalizadores es usada para crear sitios de reacción y realizar separaciones de carga entre ellos. Entre los co-catalizadores más usados está el NiO<sup>85</sup>. El proceso de impregnación de NiO puede ir acompañada de un postratamiento. Este consiste en la reducción y posterior oxidación para producir clusters de Ni metálico (Ni/NiO)<sup>86-89</sup>. Otros co-catalizadores usados son: Ru<sup>90</sup> y Pt<sup>91</sup>. La carga con co-catalizadores no siempre resulta en un incremento de la efectividad, puede no tener ninguna influencia o presentarse influencia negativa. Por ejemplo, algunos pirocloros a base de tántalo se ven mejorados, mientras que a base de niobio, su actividad se ve minimizada o inalterada (*Figura 19*)<sup>92</sup>.

El compuesto laminar K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> fue impregnado con Pt<sup>93,94</sup>. Este compuesto presenta dos intercapas distinguibles con intercalaciones de agua. Sólo en la capa I se intercala Pt (con partículas menores a 6 Å). El platino intercalado puede ser obtenido por dos vías diferentes, la foto reducción o la reducción con H<sub>2</sub>, presentando una mayor actividad en la primera forma de obtención<sup>95</sup>.

El compuesto HSr<sub>2</sub>Ta<sub>x</sub>Nb<sub>3-x</sub>O<sub>10</sub>/Pt se ilustra en la *Figura 20*<sup>96</sup>. En esta figura, se puede apreciar la creación y separación de sitios de reacción, lo cual es causado por la intercalación de Pt. Entre las capas se encuentran los sitios de reducción (sobre el Pt) y en los bordes de la capa, se encuentran los sitios de oxidación.

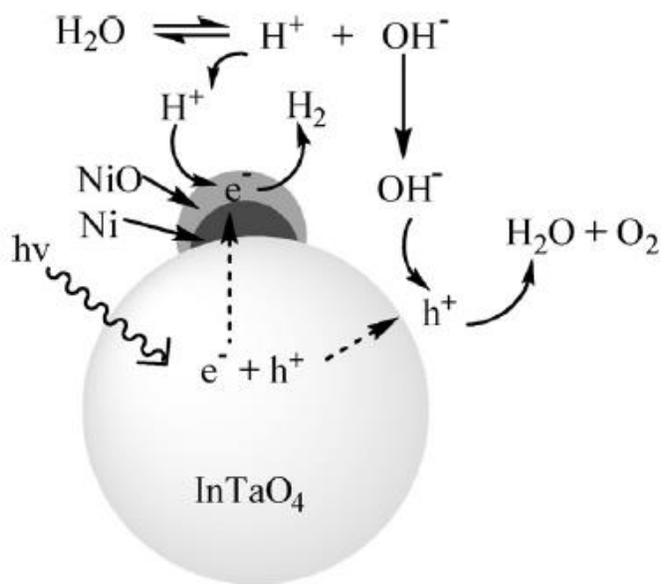


Figura 19 Diagrama del mecanismo propuesto para la disociación del agua sobre la partícula de  $\text{InTaO}_4$  cargada con nanopartículas de  $\text{Ni/NiO}$ <sup>89</sup>.

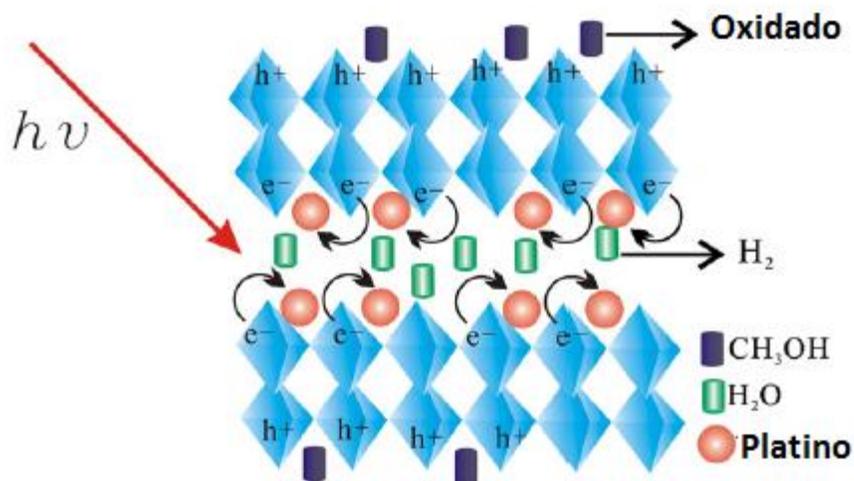


Figura 20 Estructura esquemática del  $\text{HSr}_2\text{Ta}_x\text{Nb}_{3-x}\text{O}_{10}/\text{Pt}$  y el mecanismo de reacción de la descomposición de metanol en  $\text{H}_2$ <sup>96</sup>.

## **Tantalato de Sodio ( $\text{NaTaO}_3$ )**

De las estructuras laminares estudiadas, el  $\text{NaTaO}_3$  es uno de los compuestos sobre el que más se ha publicado. Este compuesto es el mayor productor de hidrógeno gaseoso hasta el momento<sup>97</sup>. Su desventaja, su band gap (alrededor de los 4.0 eV). Este lo hace activo sólo en la región UV. Esta desventaja ha sido centro de atención para estudios posteriores, tratando de modificar su band gap, por medio de dopajes, cargas de co-catalizadores o diferentes rutas de síntesis. Parte de las modificaciones ha sido obtener el oxinitruro, que ha llegado a absorber a 550nm<sup>97</sup>. También se han realizado estudios computacionales por DFT para el  $\text{NaTaO}_3$ , en dos sistemas cristalinos distintos, el cúbico y el ortorrómbico. El sistema cúbico presenta transición electrónica indirecta para la formación del excitón, mientras que el sistema ortorrómbico presenta transición electrónica directa. Teóricamente, la transición directa es la deseada, por su eficiencia en la absorción de fotones<sup>98</sup>. En la *Figura 21*, se puede observar la correcta ubicación de las bandas de conducción y de valencia para el tantalato de sodio, titanato de estroncio y dióxido de titanio. Además, se muestran otros compuestos que tendrían igualmente una correcta ubicación de sus bandas, pero que son inestables en medio acuoso, como son el selenuro de cadmio y sulfuro de cadmio. La carga con co-catalizadores también ha sido objeto de estudio sobre el tantalato de sodio, sintetizado por dos métodos diferentes, PC y SSR<sup>99</sup>. Los estudios realizados han mostrado que al cargarse con NiO, la actividad fotocatalítica aumenta drásticamente, alcanzando un máximo a una carga de 3 % en peso (sintetizado por PC) y 0.7 % en peso (sintetizado por SSR). Estudiando el efecto de la carga de co-catalizador a diferentes porcentajes, se encontró una interdifusión de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ni}^{2+}$  creada por una transición sólido-solución en el exterior de la esfera de  $\text{NaTaO}_3$ <sup>100</sup>. Lo que muestra que a concentraciones menores del 3 % en peso (para el caso de PC), el tratamiento de reducción y oxidación sugerido para formar clusters de Ni/NiO, no mejora la actividad fotocatalítica. Por lo tanto, alta actividad a bajas concentraciones, sugieren que la interdifusión de cationes

entre el semiconductor p-NiO y el semiconductor n-NaTaO<sub>3</sub> reduce el ancho de la zona de empobrecimiento y facilita la transferencia de carga a través de las barreras de interfase. En cuanto al compuesto obtenido por SSR, la carga de NiO aumenta el área superficial por incremento en la rugosidad, lo que no se observa en el compuesto obtenido por PC.

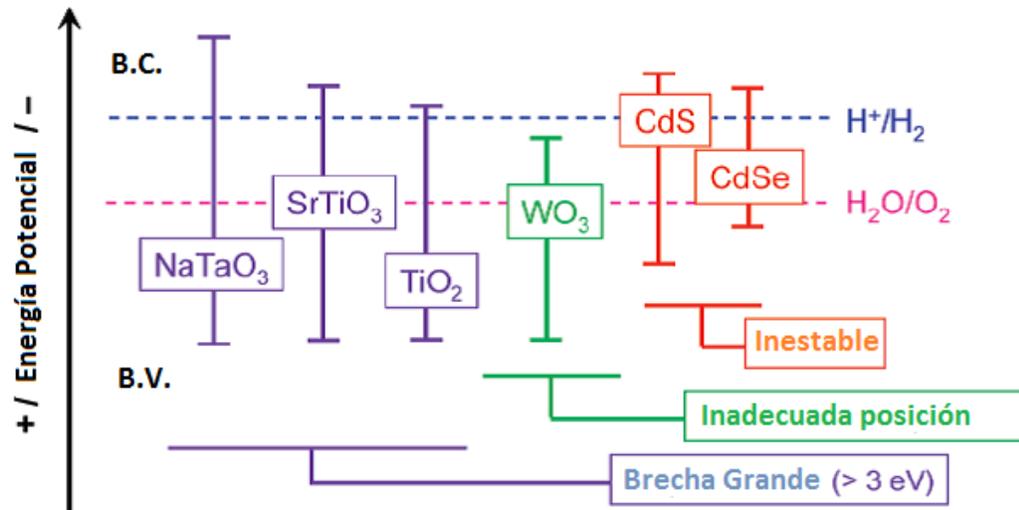


Figura 21 Comparación de las posiciones de las bandas de algunos semiconductores con el NaTaO<sub>3</sub><sup>15</sup>.

La influencia del co-catalizador en reacciones fotoasistidas, depende entonces del tipo de heterojunta formada en la interfase del semiconductor. En la *Figura 22* se muestra el diagrama de niveles de energía entre la junta NiO-NaTaO<sub>3</sub>. Cuando NiO y NaTaO<sub>3</sub> entran en contacto, sus niveles de Fermi se alinean, por el fenómeno de transferencia de carga. En el semiconductor tipo *n* (NaTaO<sub>3</sub>) se forma una región de empobrecimiento cercana a la junta, por lo tanto, bajo la iluminación el semiconductor tipo *n* produce una diferencia de potencial que causa una difusión de electrones a través de la zona de empobrecimiento, hacia el semiconductor tipo *p*, originando la presencia de electrones para la producción de H<sub>2</sub>. Para activar la transferencia de carga a través de la junta en la interfase del catalizador, el co-catalizador de NiO es tratado generalmente con una reducción/oxidación para producir NiO/Ni, en una estructura de doble capa. El

alineamiento de los niveles de Fermi forma un contacto tipo óhmico en la interfase Ni/NiO, originando un fácil transporte de carga a través de la junta<sup>100</sup>. Por otro lado, el contacto en la interfase Ni/NaTaO<sub>3</sub>, forma una barrera tipo Schottky con electrones acumulados sobre el lado metálico. Bajo iluminación, estos electrones se consumen para producir H<sub>2</sub>. Para suplir este consumo de electrones por el balance dinámico de electrones de la barrera Schottky, los electrones fotogenerados se inyectan continuamente desde el bulto NaTaO<sub>3</sub> hacia el metal. Por esta razón, la formación de una doble capa Ni/NiO es benéfica para la producción de H<sub>2</sub> sólo en los compuestos sintetizados por SSR.

Para el compuesto obtenido por PC, se determinó que el pretratamiento del co-catalizador no muestra una mejora significativa en la actividad fotocatalítica, excepto a mayor carga del mismo. Lo anterior sugiere que el pretratamiento sólo es útil para agregados de NiO a altas cargas. De esta manera, los compuestos con menos del 3% de carga, que presentaban buen rendimiento o actividad antes del pre-tratamiento, se vieron disminuidos por éste. El pretratamiento colapsa la estructura, desactivando al catalizador, rompiendo la facilidad de transporte de carga por la formación de fases dopadas (**Na<sub>x</sub>Ni<sup>2+</sup><sub>1-2x</sub>Ni<sup>3+</sup><sub>x</sub>O** y **Ni<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>TaO<sub>3</sub>**) y la difusión de cationes **Ni<sup>2+</sup>** y **Na<sup>+</sup>** a través de la interfase (*Figura 23*). Para llevarse a cabo este fenómeno, la capa debe ser delgada, no mayor a unos 2 nm. Por este motivo sólo funciona con pequeñas cantidades de carga de co-catalizador<sup>101</sup>.

Un estudio más sobre el tantalato de sodio es el dopaje con lantánidos (Ln). Entre los probados se encuentran; La, Pr, Nd, Sm, Gd, TB y Dy. Las mejores características en actividad fotocatalítica fueron para La<sup>102</sup>, con un ancho de brecha entre 4.00-4.10 eV<sup>103</sup>. En cuanto al ángulo Ta-O-Ta, el tipo de método usado para la síntesis (PC o SSR), proporciona diferentes valores<sup>104</sup>. Un método adicional usado para su obtención ha sido el método hidrotérmico, originando nanocristales con alta actividad fotocatalítica<sup>105</sup>.

En resumen, el mayor rendimiento cuántico en la fotocatalisis y producción de hidrógeno está reportado para NaTaO<sub>3</sub>:La (2 %) NiO (0.2 % en peso), con un band gap de 4.1 eV y un rendimiento del 56% a 270nm<sup>106</sup>, a diferencia del compuesto

sin dopar con una eficiencia del 28%<sup>107</sup>. El dopaje con La provoca algunos cambios en la morfología (crea escalones) y tamaño (disminuye el tamaño de 7 a 0.5  $\mu\text{m}$ ). Los escalones generados crean una separación en los sitios de reacción, permitiendo la carga del co-catalizador de NiO en el borde interno y dejando los sitios de oxidación para el borde externo<sup>108</sup>.

Adicionalmente, en busca de mejorar la producción de hidrógeno, se ha realizado la combinación de semiconductores y un medio que favorezca el transporte de portadores de carga entre ellos<sup>109</sup>. Entre las pruebas realizadas se tiene el  $\text{NaTaO}_3:\text{La}(2\ \%) / \text{NiO}$  (0.2 % en peso) en una solución  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  como agente intermediario<sup>16</sup> o con soluciones sacrificantes como  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ <sup>110,111</sup>, así como soluciones  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ <sup>112</sup> (productor de hidrógeno) o  $\text{AgNO}_3$  (productor de oxígeno)<sup>21</sup>.

### **Compuesto de partida: $\text{K}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$**

El compuesto  $\text{K}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$  según Crosnier-López *et al.*, posee la estructura tipo RP en el grupo espacial  $I4/mmm$  (anhidro) y el grupo  $P4/mmm$  (hidratado)<sup>113</sup>. Presentamos este compuesto como base del estudio realizado en el presente trabajo, asegurando la correcta ubicación de las bandas de conducción y de valencia al usar tántalo como átomo central. Con la variación del Ln a usar (La, Pr y Nd) y un  $n = 2$  y 3. Este compuesto es elegido por su estructura laminar, la posibilidad de variar su band gap con el Ln usado y un tamaño de partícula pequeño con buena cristalinidad y libre de impurezas (como la tipo bronce de tungsteno) gracias al método de síntesis elegido (PC). Su intercalación de agua y posibilidad de intercambio iónico, lo hace un buen candidato para una mejora en la actividad fotocatalítica por la carga del co-catalizador de NiO<sup>114</sup>. El potasio como ion acompañante, garantiza la proximidad del ángulo Ta-O-Ta a su valor ideal ( $180^\circ$ ) favoreciendo de esta manera la deslocalización de las cargas generadas, con la posibilidad de disminuir la tasa de recombinación.

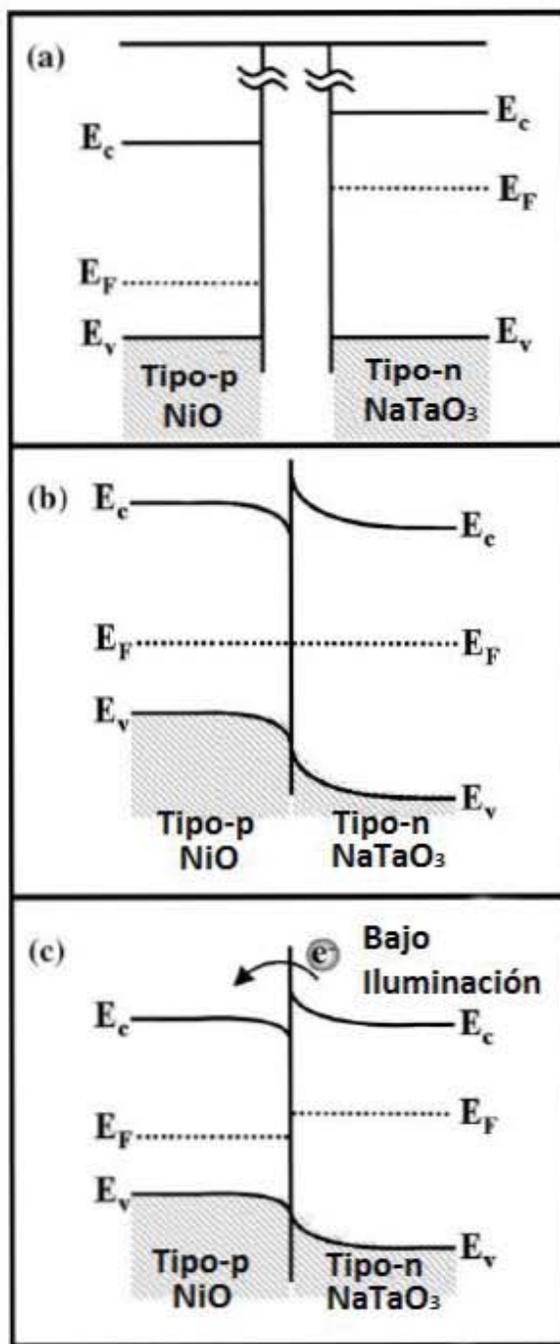


Figura 22 Diagrama esquemático de los niveles de energía de NiO y NaTaO<sub>3</sub>: a) Antes de la junta; b) después de la junta; c) bajo iluminación después de la junta.  $E_c$ ,  $E_v$  y  $E_F$  representan las posiciones de energía de los bordes de la banda de conducción, valencia y nivel de Fermi, respectivamente<sup>100</sup>.

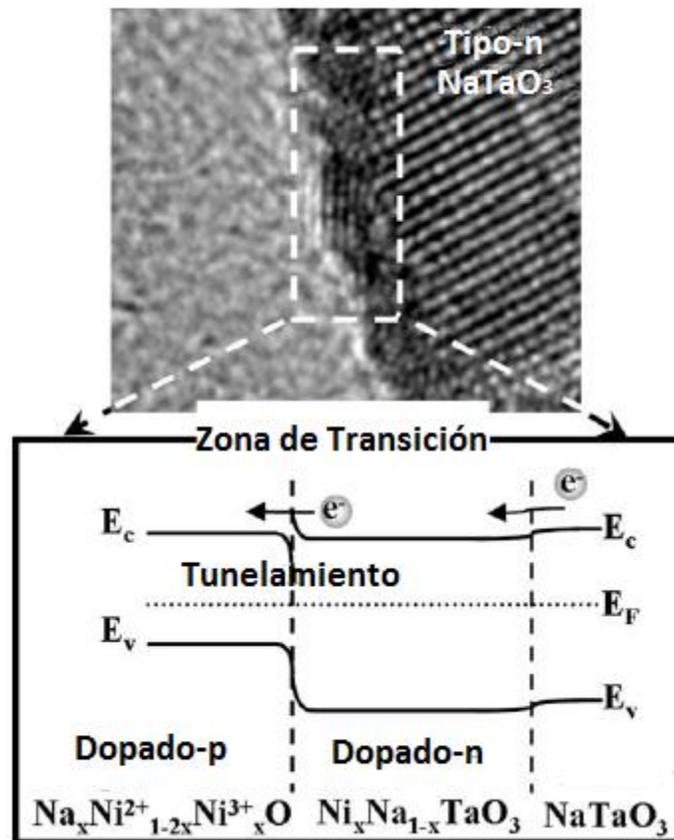


Figura 23 Diagrama esquemático de los niveles de energía del NiO y NaTaO<sub>3</sub> en contacto con la interdifusión de Ni<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> para formar el NiO p-dopado (Na<sub>x</sub>Ni<sup>2+</sup><sub>1-2x</sub>Ni<sup>3+</sup><sub>x</sub>O) y NaTaO<sub>3</sub> n-dopado (Ni<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>TaO<sub>3</sub>) en la interfase. E<sub>c</sub>, E<sub>v</sub> y E<sub>f</sub> representan las posiciones del borde de energía de la banda de conducción, valencia y nivel de Fermi, respectivamente<sup>101</sup>.

---

## HIPÓTESIS

---

Los compuestos del tipo Ruddlesden-Popper, al poseer estructura laminar, con la posibilidad de intercalar moléculas de agua u otra molécula entre sus capas, facilita la creación de sitios activos y la separación de estos. El usar tántalo como base de los compuestos, proporciona estabilidad química, así como una correcta ubicación de las bandas de conducción y de valencia. Esta ubicación es necesaria para presentar actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno. El utilizar cationes lantánidos (La, Pr y Nd) en los sitios A de la perovskita, se influye directamente sobre el valor del ancho de brecha. Este hecho se atribuye a los electrones  $f$  aportados por estos elementos. El praseodimio y el neodimio proporciona cambios en el ancho de brecha hacía la región del visible, facilitando la absorción de fotones en esta región que se refleja en un aumento de la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno. Adicionalmente, el valor de  $n$  afecta el área superficial y es un factor que puede influir sobre el ancho de brecha. En resumen, la inclusión de los lantánidos praseodimio, lantano y neodimio, así como la variación del valor  $n$  (2 y 3) en estructuras tipo Ruddlesden-Popper, son factores importantes sobre la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno. No son factores aislados y se deben tener en cuenta para la preparación de fotocatalizadores con este tipo de estructura.

---

# OBJETIVOS

---

## Objetivo General

- Construir perovskitas laminares del tipo Ruddlesden-Popper  $K_2(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$  a base de Tántalo (con sitios A = La, Nd, Pr; con  $n = 1$  y  $2$ ) con buena cristalinidad y tamaño nanométrico, para ser usados como fotocatalizadores en la producción de hidrógeno a partir de agua pura, e identificar la incidencia por parte de los iones Ln (La, Pr y Nd) y el valor  $n$ , sobre la actividad fotocatalítica.

## Objetivos Específicos

- Analizar la estructura cristalina de los sistemas de perovskitas tipo Ruddlesden-Popper obtenidas, usando difracción de rayos X (DRX) de polvo y el refinamiento estructural por el método de Rietveld.
- Determinar la incidencia del tipo de lantánido (La, Pr y Nd) y el valor de  $n$  (2 y 3) sobre el ancho de la brecha, usando la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).
- Establecer la relación entre el área superficial obtenida en el fotocatalizador y el tipo de lantánido usado (La, Pr y Nd), así como el valor de  $n$  (2 y 3).
- Estudiar los compuestos obtenidos mediante HRTEM, para verificar la obtención de la fase cristalina, además de evaluar su cristalinidad y tamaño de partícula.
- Realizar la evaluación de la actividad fotocatalítica de los compuestos sintetizados bajo radiación UV, sobre agua desionizada y solución acuosa

de metanol. Igualmente evaluar fotocatalíticamente los compuestos cargados con co-catalizador de Ni (pre-tratados por Oxidación/Reducción) y establecer la incidencia de la carga y de los parámetros estudiados (ancho de la brecha, tipo de Ln, valor de  $n$ , área superficial y cantidad de agua intercalada) sobre la producción de hidrógeno.

---

# METODOLOGÍA

---

## Preparación de la Muestra.

Las muestras sintetizadas consisten en perovskitas derivadas del tipo Ruddlesden-Popper de la forma  $A'_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ , donde el catión A' es Potasio (K), el catión B es tántalo (Ta) y catión A fue variado entre lantano (La), praseodimio (Pr) y neodimio (Nd). Se usó además dos valores para  $n$  (2 y 3). Todos los compuestos fueron preparados por medio de la técnica del complejo polimerizable (PC) o método de Pechinni (*Figura 24*)<sup>22,58,84,85,115-118</sup>. Este método de síntesis consiste en usar sales solubles de los metales, como lo son los nitratos de los lantánidos ( $LaNO_3 \cdot 6H_2O$ ,  $PrNO_3 \cdot 6H_2O$ , Aldrich, 99.9 %), el cloruro de tántalo ( $TaCl_5$ , Aldrich, 99.99 %), y el carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ , Aldrich, 99.995 %). Este último se adicionó en exceso (100 %) para prevenir las pérdidas de potasio por evaporación en el proceso térmico, como es recomendado por Ikeda *et al.*<sup>115</sup>. Para el compuesto con neodimio, se utilizó como fuente el  $Nd_2O_3$ , formando el nitrato por reacción con ácido nítrico.

Inicialmente todas las sales fueron solubilizadas en metanol hasta disolución completa, aumentando la temperatura hasta 80°C, y con adición de etilenglicol. La solución debe ser completamente translúcida, sin muestras de sólidos suspendidos ni precipitados. Posteriormente, bajo agitación se adiciona ácido cítrico. Éste ayuda a la estabilización de las sales metálicas disueltas, atrapando los iones y formando un complejo de citratos. El método de Pechinni o Complejo Polimerizable, tiene su nombre debido a la formación de un complejo entre el ácido cítrico y el etilenglicol. Este complejo encapsula los iones de los metales e inhibe la formación de partículas o agregados durante la síntesis. Una vez

alcanzada la mezcla homogénea con ausencia total de partículas, se aumenta la temperatura hasta 130°C, con el objeto de realizar la condensación del polímero. La condensación del polímero se nota por el aumento en la viscosidad de la mezcla. El calentamiento se continúa hasta la formación de un gel café. Este gel se lleva a la mufla a una temperatura de 450°C por dos horas en un crisol de porcelana. El resultado de este primer tratamiento térmico es un sólido negro o grisáceo, llamado sólido precursor. El precursor se muele en mortero de ágata usando acetona como medio dispersivo y se lleva posteriormente a la mufla en nave de alta alúmina, a una temperatura de 850°C por 48 horas. El resultado es un sólido de color diverso según el lantánido usado (blanco La, amarillo Pr, violeta Nd). Adicionalmente, y con el fin de obtener solo la fase hidratada y libre de K en exceso, los sólidos obtenidos se suspenden en agua desionizada bajo agitación durante 30 minutos, seguido de filtración y secado a 80°C por 2 a 3 horas.

## Caracterización Cristalográfica.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron recolectados usando un difractómetro D-5000 (radiación  $\text{CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) en aire a temperatura de ambiente y operando a 35 kV y 35 mA. Para todos los compuestos el intervalo angular de recolección fue de  $6^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$  cada 11 segundos, bajo la geometría Bragg-Brentano. El estudio estructural se realizó por el método de Rietveld usando el código *General Structure Analysis System* (GSAS Package)<sup>119</sup> con la interface gráfica EXPGUI en el intervalo  $8^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ .

Anterior al análisis por Rietveld, se verificó la existencia de fases puras, sin residuos de reactivos precursores. Para ello se utilizó la base de datos *International Centre for Diffraction Data* (ICDD PDF2) por medio del programa Match. El uso de esta base de datos consistió en comparar las difracciones obtenidas experimentalmente con la reportada para el sistema  $\text{K}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$  por Crosnier-Lopez *et al.*<sup>113</sup>. Además, seguido al refinamiento por el método de Rietveld, se usó el software *Diamond 3.0* como programa para la obtención gráfica

de las estructuras analizadas y obtener los datos cristalográficos y distancias interplanares.

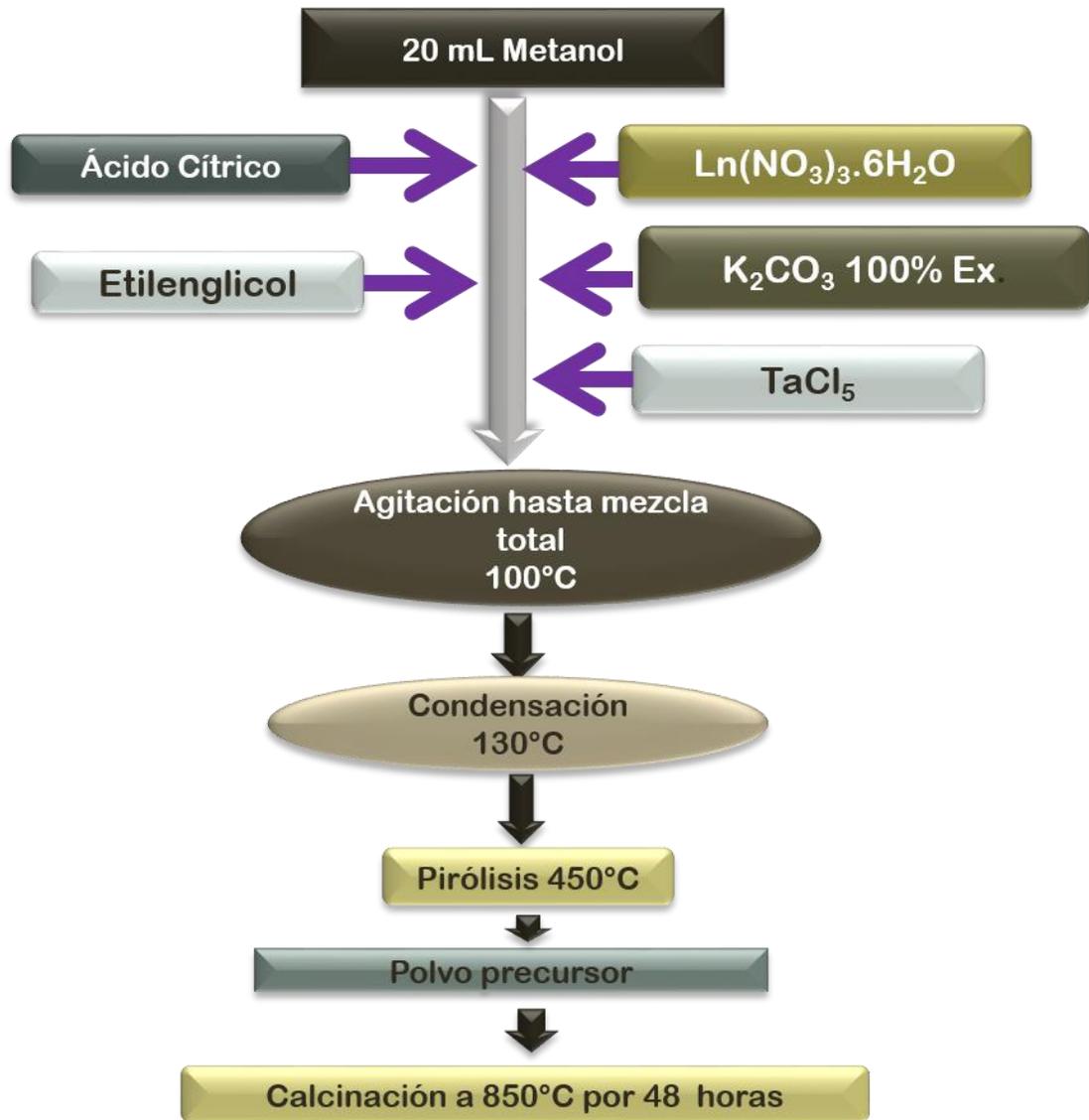


Figura 24 Método del complejo polimerizable (PC) o método de Pechini, método usado en la síntesis de los compuestos.

## Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (*Thermogravimetric Analysis*, TGA) se realizó usando un TGA Q 50 (TA Instruments, New Castle, DE) con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en flujo de aire, hasta llegar a 1000°C.

Todos los gráficos correspondientes a los 6 nuevos compuestos se realizaron en Microcal Origin 8. Con estos gráficos se calcula el número de moléculas de aguas de intercalación correspondientes a cada compuesto, a partir de la pérdida de masa por encima de 100°C.

## Microscopía Electrónica de Transmisión

Se realizaron análisis de microscopía electrónica de transmisión en alta resolución (HRTEM). Para ello se utilizó con un microscopio JEOL FEG 2010 STEM operando a 200 kV. Las muestras fueron preparadas dispersando pequeñas partículas en agua desionizada usando un baño ultrasónico. Una gota de esta dispersión fue puesta en una rejilla de cobre cubierta con una película de carbón para suspenderlas. Las micrografías e información cristalográfica para todos los compuestos fueron realizadas estudiando las micrografías HRTEM usando el programa de computación Digital Micrograph.

## Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) UV-Vis

El espectro UV-Vis de los compuestos se obtuvo por medio de la reflectancia difusa. Para esto, las muestras se sometieron a un barrido espectral en un Cary 5E UV-Vis-NIR spectrophotometer en el intervalo de 250 a 700 nm. Con los espectros obtenidos por esta técnica, se calcula el ancho de brecha óptico de cada compuesto, usando la ecuación dada por Li *et al.*<sup>91</sup>:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $\alpha$  = absorbancia,  $h$  = constante de Planck,  $E_g$  = ancho de brecha,  $\nu$  = la frecuencia de la radiación,  $n$  = indica el tipo de transición,  $A$  = constante.

A partir de la Ecuación 1 y el gráfico  $(\alpha h\nu)^n$  vs  $h\nu$ , donde  $n$  puede ser 2 o  $\frac{1}{2}$ , dependiendo del tipo de transición (directo o indirecto, respectivamente). Se calcula el ancho de brecha por el corte en la abscisa de la línea prolongada a partir de la sección lineal de la curva.

Este análisis está basado en el uso de la absorbancia a partir de la reflectancia. Esta conversión se realiza por el método Kubelka-Munk y es realizado de manera automática por el equipo. El procedimiento es descrito por Zhang *et al*<sup>21</sup>.

## Análisis de Adsorción

Para determinar el área superficial de cada fotocatalizador sintetizado, se recurrió al análisis por el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Para ello se usó un Minisorp-II Bel Japan a 77 K con N<sub>2</sub> como gas adsorbato. Previamente y para asegurar la ausencia de cualquier especie adsorbida en la superficie del fotocatalizador, se sometió a desgasificación bajo vacío y a una temperatura de 200°C por 4 horas. Posteriormente, se realizó una purga con helio para trasladar las muestras al equipo Minisorp-II e iniciar el procedimiento de adsorción con nitrógeno (ver *Figura 25*).



*Figura 25* Equipo para análisis de área superficial por el método BET (equipo Minisorp-II Bel Japan). a) Equipo de adsorción, b) equipo de desgasificación.

## Impregnación con el co-catalizador

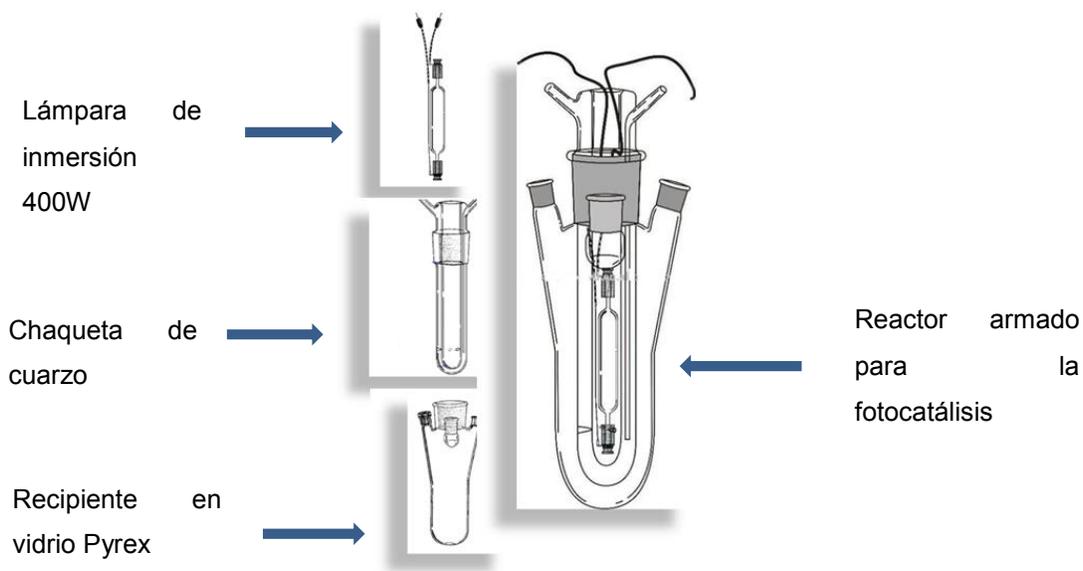
Todos los fotocatalizadores sintetizados en este trabajo fueron impregnados con níquel como co-catalizador en la forma NiOx. La impregnación fue realizada bajo el siguiente procedimiento, como lo describen Zhang *et al.*<sup>21</sup>, Hu *et al.*<sup>101</sup>, Kato *et al.*<sup>107</sup>, Kato *et al.*<sup>108</sup> y Hwang *et al.*<sup>86</sup>. Se preparó una solución de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , de la cual se tomaron 0.7 mL (para compuestos con  $n = 2$ ) y 0.9 mL (para compuestos con  $n = 3$ ) sobre 2 g del sólido. La mezcla fue homogeneizada por medio de varilla de agitación en un crisol de porcelana. El fotocatalizador impregnado se llevó a calcinar a 350°C por 1 hora y 450°C por 2 h, obteniéndose el óxido de níquel (NiO). Posteriormente, con el fin de obtener la mezcla Ni/NiO, también representada por NiOx, se procedió a hacer una reducción/oxidación de los compuestos impregnados. La reducción/oxidación se llevó a cabo en mufla tubular con tubo de cuarzo. Inicialmente bajo flujo de hidrógeno a 500°C durante 2 horas y posteriormente bajo flujo de oxígeno a 200°C durante 1 hora.

## Evaluación fotocatalítica de los compuestos

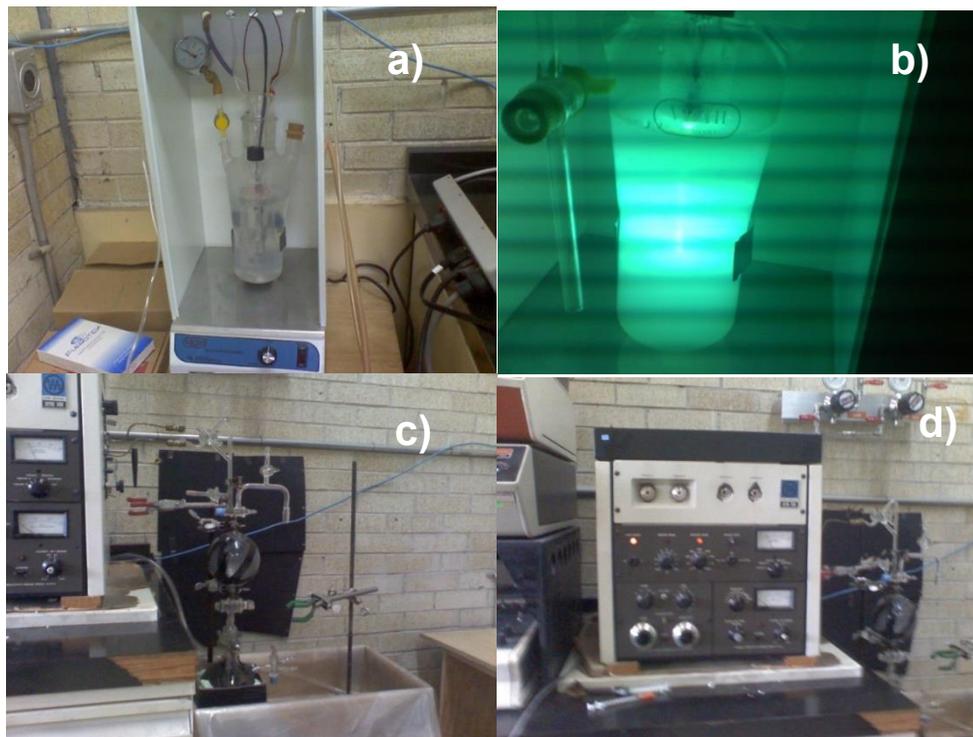
La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor con lámpara UV de inmersión de mercurio. La lámpara cuenta con una potencia de 400 W y va ubicada dentro de una chaqueta de cuarzo que va inmersa en la solución, que a su vez está contenida en un recipiente de vidrio Pyrex. Esta chaqueta cuenta con doble pared por donde recircula el agua para la refrigeración del sistema.

El reactor cuenta con agitación magnética y cabina en acero recubierto por resina epóxica, completamente cerrada para evitar la fuga de radiación UV. El recipiente cuenta con tres bocas: Una central donde es ubicada la chaqueta de cuarzo que contiene la lámpara, y dos más laterales en las cuales se ubicaron llaves para asegurar la hermeticidad del montaje, la toma de muestra y la evacuación o desgasificación de la solución, previa a la fotocatalisis (ver *Figura 26*).

Para evaluar la actividad fotocatalítica, se colocaron 700 mL de agua desionizada o mezcla metanol/agua (14 % volumen de metanol), según sea el caso, y alrededor de 1 g de fotocatalizador, impregnado y sin impregnar con co-catalizador. Antes de encender la lámpara UV, se procedió a realizar la desgasificación de la solución con bomba de vacío por alrededor de 40 minutos. El baño termoestabilizado se programó a 25°C. Al cabo del tiempo de desgasificación, se enciende la lámpara UV e inicia la cuenta del tiempo para la recolección de muestras. Las muestras se inyectaban directamente a un cromatógrafo de gases Variant Aerograph 1400, con detector de conductividad térmica, calentado a 230 °C, y una corriente de 75 mA, la columna usada es de acero inoxidable (4 m de largo x 3.2 mm de diámetro exterior) empacada con gel de sílice con malla de 40/60, ideal para la detección de hidrógeno, la temperatura de la columna se mantuvo a 50 °C. El gas de arrastre usado fue Argón a un flujo de 30 mL/min (invirtiendo la polaridad del electrómetro). La inyección se realizó mediante bomba Toepler, aproximadamente cada 30 minutos de reacción por un periodo aproximado de 2-3 h. La evaluación del hidrógeno producido se realizó midiendo la altura del pico cromatográfico y mediante una curva patrón.



*Figura 26 Partes en vidrio y cuarzo del reactor fotoquímico usado en la fotocatalisis.*



*Figura 27 a) Reactor fotoquímico marca VICHI usado para la fotocatalísis, b) vista del recipiente con la lámpara UV de mercurio encendida, c) bomba Toepler usada para la inyección de las muestras, d) cromatógrafo de gases Variant usado para la cuantificación del hidrógeno obtenido en la fotocatalísis.*

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Para facilitar el seguimiento y presentación de los resultados obtenidos en la investigación, se ha dividido este capítulo en tres bloques principales.

Caracterización cristaloquímica: En este bloque se mostrarán los resultados provenientes de la difracción de rayos X, así como su refinamiento estructural usando el método de Rietveld para cada uno de los 6 compuestos sintetizados, usando el código computacional GSAS (*General Structure Analysis System*) acoplado a la interface gráfica EXPGUI. Además, se determinará la distancia entre capas de octaedros que forman la perovskita para valores de  $n = 2$  y  $3$ , y se calculará el ángulo M-O-M, importante para explicar la eficiencia en la fotogeneración de los pares electrón-hueco.

El tamaño del cristalito se estimó usando la ecuación de Scherrer y el patrón de difracción, a partir del ancho en el valor medio de las reflexiones observadas.

$$t = \frac{0.9\lambda}{\sqrt{B_M^2 - B_S^2 \cos\theta}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $t$  = tamaño en amstrong (Å),  $B_M$  y  $B_S$  son el ancho de las reflexiones, medido en radianes, para la reflexión observada y la de un estándar con alta cristalinidad,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X en Å y  $\theta$  es el ángulo de la reflexión analizada ( $2\theta = 32^\circ$ )<sup>120</sup>.

Caracterización estructural: En este bloque se analizarán los resultados obtenidos para cada compuesto sintetizado, usando otras técnicas entre las cuales se encuentran: Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, siglas en inglés), Análisis Termogravimétrico (TGA, siglas en inglés), análisis de

adsorción por el método BET, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (entre 200 y 700 nm) (DRS, siglas en inglés).

Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno: En este bloque se analizarán los resultados de los pruebas fotocatalíticas para la producción de hidrógeno sobre los 6 compuestos sintetizados, los cuales fueron evaluados en solución acuosa de metanol al 14 % (volumen) y en agua desionizada. Igualmente, los compuestos cargados con co-catalizador de NiO<sub>x</sub> se analizaron sobre agua desionizada únicamente.

## Caracterización Cristalográfica

Usando el método de Pechini como ruta de síntesis, también conocido como método del complejo polimerizable (PC), se sintetizaron 6 compuestos. K<sub>2</sub>La<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LaN<sub>2</sub>), K<sub>2</sub>Pr<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PrN<sub>2</sub>) y K<sub>2</sub>Nd<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (NdN<sub>2</sub>) para  $n = 2$ . K<sub>2</sub>LaTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (LaN<sub>3</sub>), K<sub>2</sub>PrTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (PrN<sub>3</sub>) y K<sub>2</sub>NdTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (NdN<sub>3</sub>) para  $n = 3$ . Todos satisfacen la fórmula A'<sub>2</sub>[A<sub>n-1</sub>B<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>] de la familia RP. El compuesto de partida para este trabajo fue el K<sub>2</sub>La<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, sintetizado por el método del estado sólido convencional por Crosnier-Lopez *et al*<sup>13</sup>. El autor menciona la existencia de una impureza difícil de inhibir, presente en la síntesis de este compuesto. Esta impureza posee una estructura del tipo bronce de tungsteno y ha sido reportada con actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno, aunque con una baja eficiencia por Kudo *et al*<sup>23</sup>. Crosnier-Lopez *et al*<sup>13</sup>, además, comenta la facilidad para la hidratación por parte de este compuesto, debido a intercalación de agua entre las láminas de perovskita. Esta intercalación produce una alteración en la simetría del compuesto, que se trata de un corrimiento estructural  $(a+b)/2$  pasando de un grupo espacial I4/mmm, centrado en el cuerpo, a un grupo espacial P4/mmm, primitivo.

Con el propósito de evitar la formación de la impureza, obtener un compuesto con tamaño de partícula menor, que a su vez presente buena cristalinidad, mayor área

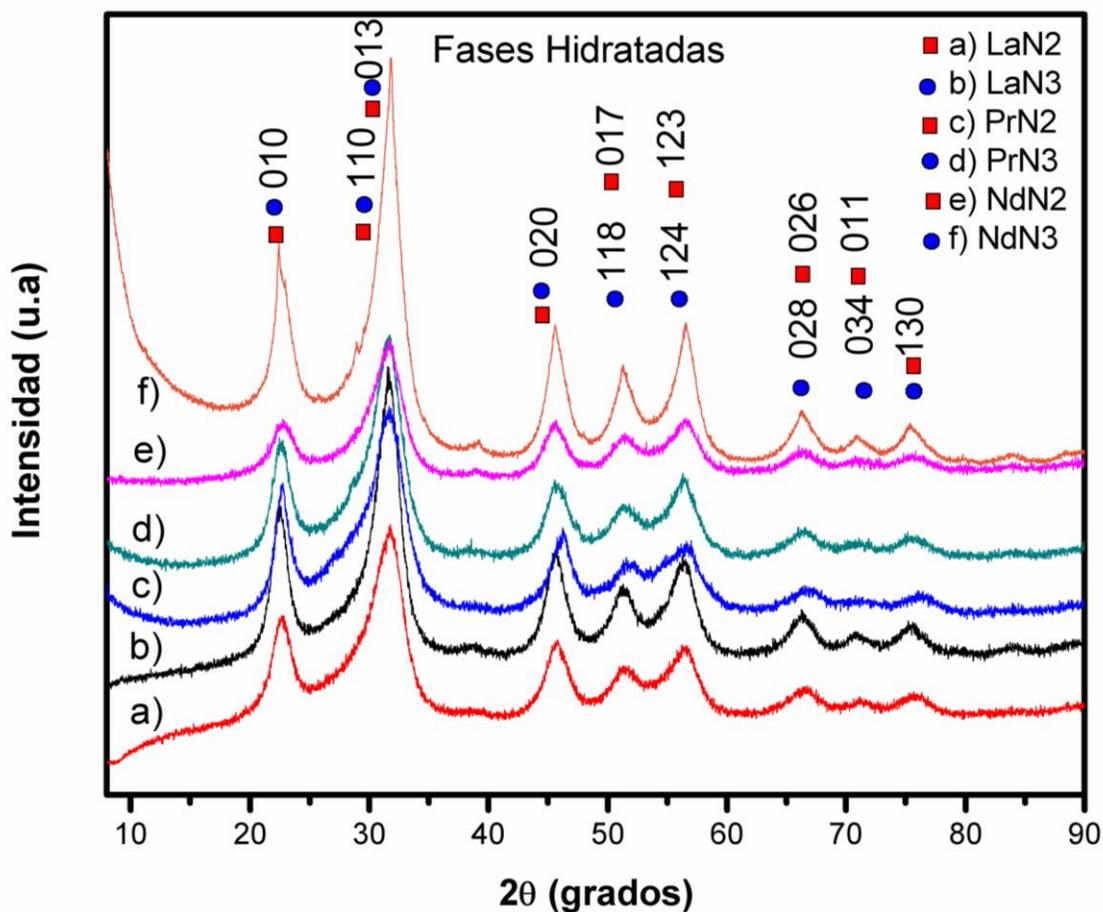
superficial y por consiguiente, una esperada actividad fotocatalítica superior, se utilizó el método PC para la síntesis de los compuestos estudiados en el presente trabajo.

En la literatura se dan numerosos reportes de fotocatalizadores sintetizados por el método PC que, al compararse con los mismos obtenidos por otros métodos de síntesis, han mejorado propiedades como: la pureza, área superficial, tamaño de partícula (nanopartículas entre 50-125 nm), cristalinidad<sup>84</sup>, entre otras. Esta diferencia en las propiedades obtenidas les ha proporcionado, en algunos casos, un aumento significativo en la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno a partir de agua pura o de soluciones con agentes sacrificantes.

Los compuestos obtenidos en el presente trabajo, muestran una ausencia de impurezas detectadas en el patrón de difracción, como se puede observar en la Gráfica 1. Allí se puede observar la presencia de una fase única. La fase presente en cada patrón de difracción corresponde a la fase hidratada, como lo mencionaba Crosnier-Lopez *et al*<sup>13</sup> y que puede ser indexada en el grupo espacial P4/mmm.

La ausencia de impurezas (fase única) se logró después de un estudio en la variación de la temperatura de síntesis, monitoreada por medio de difracción de rayos X de polvo (DRX). De esta manera, se estableció como máxima temperatura de síntesis 850°C. Por encima de esta temperatura aparece efectivamente la impureza tipo bronce de tungsteno, mencionada por Crosnier-Lopez *et al.*, y Kudo *et al.*

Una ventaja más aportada por el método de síntesis, el tamaño de partícula, se ve evidenciado en los anchos medios de los patrones de difracción (Gráfica 1). Estos patrones de difracción con reflexiones anchas son típicos para tamaño de cristalito bajo. Para estimar el valor de este tamaño, se usó la ecuación de Scherrer, la cual arrojó un valor de 4 nm. Aunque el tamaño de cristalito es bajo, el tamaño de partícula no lo fue tanto. Un posible aglomeramiento de partículas debido al tiempo de síntesis usado (48 h) puede ser el responsable. El tamaño de partícula fue determinando por HRTEM y su valor esta entre 20-50 nm.



Gráfica 1 Patrones de difracción de los 6 compuestos sintetizados: a)  $K_2La_{2/3}Ta_2O_7$  (LaN2), b)  $K_2LaTa_3O_{10}$  (LaN3), c)  $K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$  (PrN2), d)  $K_2PrTa_3O_{10}$  (PrN3), e)  $K_2NdTa_3O_{10}$  (NdN3) y f)  $K_2Nd_{2/3}Ta_2O_7$  (NdN2).

Los índices de Miller ubicados sobre las reflexiones observadas en la *Gráfica 1* representan el plano que contribuye en mayor intensidad a las reflexiones observadas. Las reflexiones anchas, en el patrón de difracción, no corresponden a un solo plano cristalográfico, corresponden a la unión de reflexiones próximas que se combinan para formar una sola y ancha reflexión.

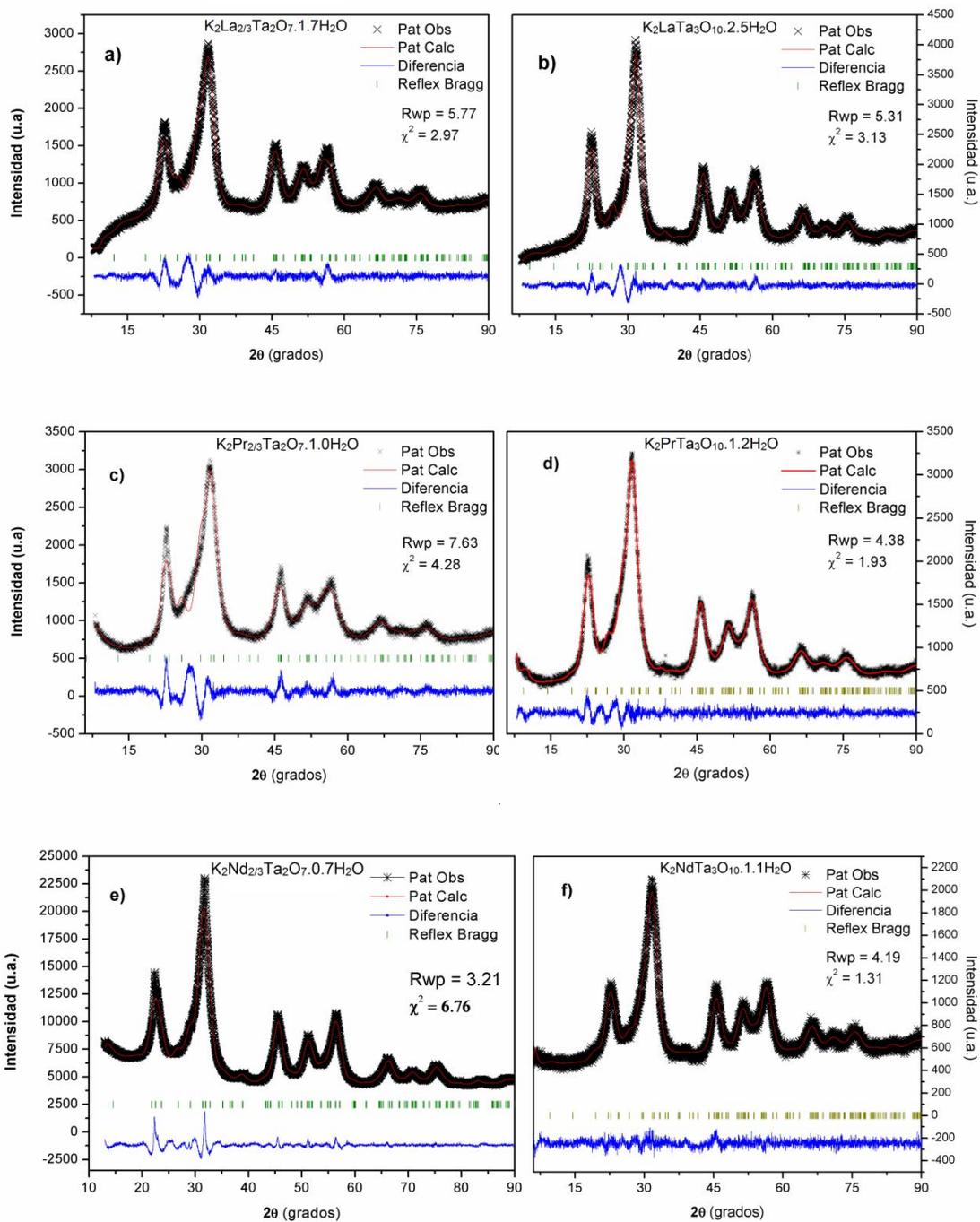
Con los patrones de DRX obtenidos para los compuestos puros, se realizó el refinamiento estructural por el método de Rietveld, en el intervalo del histograma  $8^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  para los compuestos LaN2, LaN3, PrN2, PrN3 y NdN3. Para el compuesto NdN2 se realizó el refinamiento estructural en el intervalo  $13^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  para evitar interferencia por la reflexión a ángulos bajos. Todos los patrones

fueron recolectados a un paso de  $0.02^\circ$  cada 11 segundos, con el fin de obtener difracciones adecuadas, con alta intensidad y que permiten la realización de un mejor refinamiento estructural.

Todos los refinamientos alcanzaron valores de Rwp por debajo del 8 %, indicando valores buenos bajo criterios de bondad del ajuste de refinamientos (ver *Gráfica 2*).

Una vez alcanzado el mínimo de diferencia posible entre el patrón de difracción experimental y la simulación realizada por el método Rietveld, se extrajeron los datos cristalográficos resultantes más representativos, y que brindan información sobre las variaciones cristalinas producidas por la diferencia del tipo de ion lantánido usado, así como del valor de  $n$  ( $n = 2$  y  $3$ ). En la *Tabla 3* se listan parámetros como son las ocupaciones, coordenadas atómicas, posiciones de Wyckoff y vibración térmica isotrópica para cada uno de los seis compuestos sintetizados y refinados.

En los parámetros descritos anteriormente en la *Tabla 3*, se puede observar un aumento en el parámetro  $c$  proporcional al valor de  $n$ . Para el LaN3  $c = 17.0307 \text{ \AA}$ , para PrN3  $c = 17.8010 \text{ \AA}$  y para NdN3  $c = 18.0077 \text{ \AA}$  ( $n = 3$ ). Para LaN2  $c = 13.6587 \text{ \AA}$ , para PrN2  $c = 13.7019 \text{ \AA}$  y para NdN2  $c = 12.4058 \text{ \AA}$ . Por lo tanto, se puede observar que, el parámetro  $c$  en la red cristalina, se ve aumentado con el valor de  $n$ , es decir, por el número de octaedros apilados que forman una capa, al igual que por el tipo de lantánido usado.



Gráfica 2 Refinamiento por el método de Rietveld para los compuestos sintetizados; a) LaN2; b) LaN3; c) PrN2; d) PrN3; e) NdN2; f) NdN3.

Tabla 3 Parámetros cristalográficos resultantes del análisis estructural Rietveld.

Compuesto	Átomo	Ocupación	x	y	z	100U <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )	Simetría de Wyckoff
<b>K<sub>2</sub>La<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·1.7H<sub>2</sub>O<sup>a</sup></b>	K(2)	0.833	1/2	1/2	0.33674	0.0100	2h
	K(1)	0.333	1/2	1/2	0	0.05491	1c
	La	0.667	1/2	1/2	0	0.05491	1c
	Ta		0	0	0.15061	0.02806	2g
	O(1)		0	0	0	0.0100	1a
	O(2)		0	1/2	0.1300	0.0100	4i
	O(3)		0	0	0.28876	0.0100	2g
	O(w)		0	1/2	1/2	0.42201	2e
<b>K<sub>2</sub>LaTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·2.5H<sub>2</sub>O<sup>b</sup></b>	K(1)	0.5	1/2	1/2	0.38236	0.54244	2h
	K(2)	0.5	1/2	1/2	0.12318	0.03305	2h
	La	0.5	1/2	1/2	0.12318	0.03305	2h
	Ta(1)		0	0	0	0.01602	1a
	Ta(2)		0	0	0.25227	0.22140	2g
	O(1)		0	0	0.35805	0.43942	2g
	O(2)		0	1/2	0.24037	0.00650	4i
	O(3)		0	0	0.11670	0.42147	2g
<b>K<sub>2</sub>Pr<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·1.0H<sub>2</sub>O<sup>c</sup></b>	K(1)	0.333	1/2	1/2	0	0.0100	1c
	K(2)	0.833	1/2	1/2	0.32820	0.0100	2h
	Pr	0.667	1/2	1/2	0	0.0100	1c
	Ta		0	0	0.15080	0.0100	2g
	O(1)		0	0	0	0.0100	1a
	O(2)		0	1/2	0.1300	0.0100	4i
	O(3)		0	0	0.28852	0.0100	2g
	O(w)		0	1/2	1/2	0.0100	2e
<b>K<sub>2</sub>PrTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·1.2H<sub>2</sub>O<sup>d</sup></b>	K(1)	0.5	1/2	1/2	0.35072	0.66996	2h
	K(2)	0.5	1/2	1/2	0.11750	0.00512	2h
	Pr	0.5	1/2	1/2	0.11750	0.00512	2h
	Ta(1)		0	0	0	0.02500	1a
	Ta(2)		0	0	0.24135	0.00195	2g
	O(1)		0	0	0.34078	0.06320	2g
	O(2)		0	1/2	0.22773	0.16280	4i
	O(3)		0	0	0.11165	0.27650	2g
<b>K<sub>2</sub>Nd<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·0.7H<sub>2</sub>O<sup>e</sup></b>	K(1)	0.333	1/2	1/2	0	0.19222	1c
	K(2)	0.833	1/2	1/2	0.34998	0.02500	2h
	Nd	0.667	1/2	1/2	0	0.19222	1c
	Ta		0	0	0.14740	0.08297	2g
	O(1)		0	0	0	0.02500	1a
	O(2)		0	1/2	0.12569	0.02500	4i
	O(3)		0	0	0.25533	0.02500	2g
	O(w)		0	1/2	1/2	0.025	2e
<b>K<sub>2</sub>NdTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·1.1H<sub>2</sub>O<sup>f</sup></b>	K(1)	0.5	1/2	1/2	0.39897	0.19205	2h
	K(2)	0.5	1/2	1/2	0.11615	0.04390	2h
	Nd	0.5	1/2	1/2	0.11615	0.04390	2h
	Ta(1)		0	0	0	0.01320	1a
	Ta(2)		0	0	0.24062	0.02642	2g
	O(1)		0	0	0.33687	0.01774	2g
	O(2)		0	1/2	0.22512	0.20782	4i
	O(3)		0	0	0.11037	0.80000	2g
<b>K<sub>2</sub>PrTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·1.1H<sub>2</sub>O<sup>f</sup></b>	K(1)	0.5	1/2	1/2	0.39897	0.19205	2h
	K(2)	0.5	1/2	1/2	0.11615	0.04390	2h
	Nd	0.5	1/2	1/2	0.11615	0.04390	2h
	Ta(1)		0	0	0	0.01320	1a
	Ta(2)		0	0	0.24062	0.02642	2g
	O(1)		0	0	0.33687	0.01774	2g
	O(2)		0	1/2	0.22512	0.20782	4i
	O(3)		0	0	0.11037	0.80000	2g
<b>K<sub>2</sub>PrTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·1.1H<sub>2</sub>O<sup>f</sup></b>	O(4)		0	1/2	0	0.05491	2f
	O(w)		0	1/2	1/2	0.80000	2e

<sup>a</sup>P4/mmm (No. 123), a = 3.9297 Å, c = 13.6587 Å, Rwp = 5.77, χ<sup>2</sup> = 2.97.

<sup>b</sup>P4/mmm (No. 123), a = 3.9829 Å, c = 17.0307 Å, Rwp = 5.31, χ<sup>2</sup> = 3.132.

<sup>c</sup>P4/mmm (No. 123), a = 3.9449 Å, c = 13.7019 Å, Rwp = 6.42, χ<sup>2</sup> = 4.276.

<sup>d</sup>P4/mmm (No.123), a = 3.9397 Å, c = 17.8010 Å, Rwp = 4.38, χ<sup>2</sup> = 1.925.

<sup>e</sup>P4/mmm (No. 123), a = 3.9864 Å, c = 12.4058 Å, Rwp = 3.21, χ<sup>2</sup> = 6.757.

<sup>f</sup>P4/mmm (No. 123), a = 3.9579 Å, c = 18.0077 Å, Rwp = 4.19, χ<sup>2</sup> = 1.311.

En la *Tabla 3* se puede apreciar otro efecto del valor  $n$  y del tipo de lantánido usado en el número de moléculas de agua intercaladas. Éste fue estimado por medio de TGA y su cálculo es descrito más adelante. En la *Tabla 3* se puede observar una tendencia al incremento del número de moléculas de agua intercalada con el aumento en el valor  $n$ .

Un parámetro adicional, determinado a partir de los resultados de los refinamientos de Rietveld, es el ángulo Ta-O-Ta. Este valor puede ser determinante en la actividad fotocatalítica para la disociación del agua, como lo reporta Yoshioka *et al*<sup>121</sup>. sobre tantalatos de estroncio (Sr). En este reporte, Yoshioka *et al.* observa una relación inversa entre la actividad fotocatalítica y la cercanía del ángulo Ta-O-Ta a 180°<sup>121</sup>. En el presente trabajo, el valor promedio del ángulo Ta-O-Ta para todos los compuestos es de 165° (*Tabla 4*). No se observa una relación entre el tipo de lantánido usado y el valor del ángulo Ta-O-Ta (*Tabla 4*).

*Tabla 4* Parámetros de refinamiento obtenidos para los compuestos sintetizados, así como los ángulos Ta-O-Ta.

Compuesto	Rwp	Angulo Ta-O-Ta	$\chi^2$
LaN2	7.89	163.692°	2.97
PrN2	7.63	163.557°	4.28
NdN2	3.21	164.608°	6.76
LaN3	5.18	168.375°	2.51
PrN3	3.97	165.871°	1.62
NdN3	4.22	164.035°	1.28

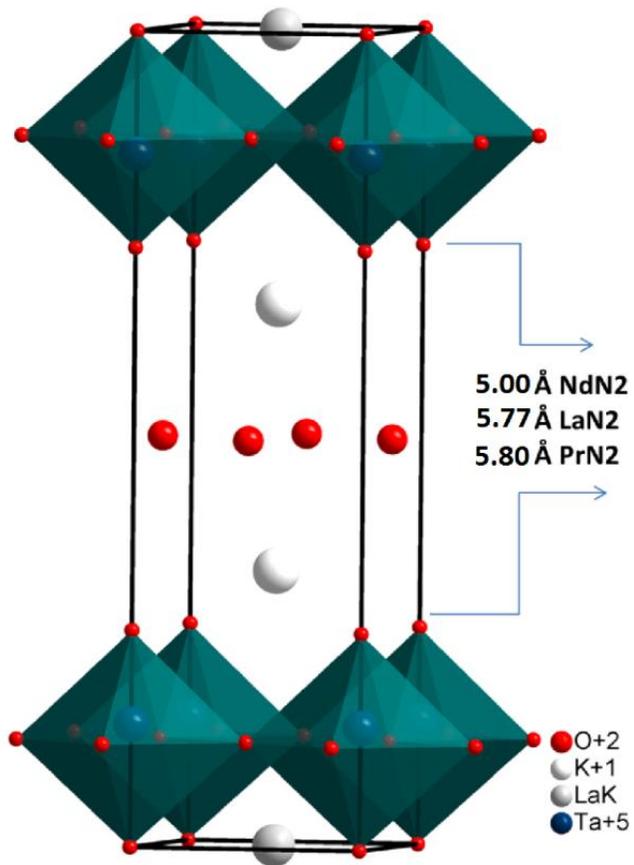
Entre otros autores que mencionan la relación del ángulo Ta-O-Ta, se encuentran Eng *et al*<sup>42</sup>. y Hu *et al*<sup>104</sup>. Estos autores mencionan, por el contrario, una relación directa entre el ángulo y el rendimiento fotocatalítico cuando éste se aproxima a 180°. La explicación para esta relación se da en base en la deslocalización de los electrones fotogenerados, cuando el ángulo se aproxima a 180°. Las especies fotogeneradas y deslocalizadas, necesitan menos energía para realizar su migración hacia los sitios de reacción, aumentando de esta manera su difusión en

el bulto. A medida que el ángulo se aleja de  $180^\circ$ , estas cuasipartículas requerirán de una mayor energía para deslocalizarse, aumentando así la posibilidad de recombinación. Este fenómeno causa una disminución de la población de electrones y huecos, disponibles para las reacciones de reducción y oxidación respectivamente, traducándose en una caída del rendimiento fotocatalítico para la producción de hidrógeno. En los compuestos sintetizados en el presente trabajo, no hubo una variación significativa en el ángulo Ta-O-Ta que dependiera del tipo de lantánido usado o del valor de  $n$ .

A partir de los datos obtenidos en el refinamiento estructural por el método de Rietveld, se construyeron los modelos de las celdas unitarias usando *Diamond 3.0* (Figura 28 y Figura 29).

La posición de Wyckoff para los oxígenos del agua fue la posición 2e ( $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ). Sin embargo, no se refinó su ocupación. Los valores de los parámetros térmicos isotrópicos para Ow (oxígeno del agua) son aceptables, considerando la distancia interlaminar en la cual estas moléculas se encuentran ubicadas. El refinamiento de la ocupación de Ta y O también fueron omitidos, debido a su baja volatilidad y muy baja solubilidad en agua del óxido metálico y a la gran estabilidad del estado de oxidación del Ta.

Un análisis adicional fue la suma de valencias (Tabla 5 y Tabla 6). En la Tabla 5, se realizó la suma de valencias para los compuestos LnN<sub>3</sub>. Con esta tabla se puede ratificar la estructura cristalina obtenida por el refinamiento de Rietveld. Los datos ajustan muy bien y la sumatoria obtenida es muy próxima a la esperada. De esta manera, se demuestra la calidad del refinamiento estructural realizado a estos compuestos.



*Figura 28 Diagrama hecho en Diamond 3.0 de los compuestos con  $n = 2$  y las medidas entre capas. Se puede apreciar la ubicación de los átomos de oxígeno correspondientes al agua de hidratación (esferas rojas) en el centro de la celda e intercaladas entre las láminas de octaedros. Se muestra además la distancia entre láminas para los distintos compuestos.*

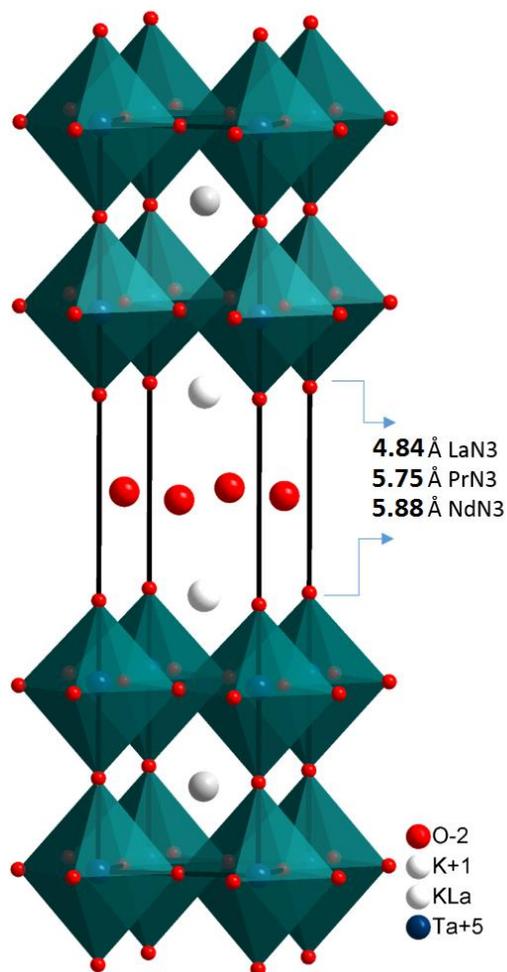


Figura 29 Diagrama hecho en Diamond 3.0 para los compuestos con  $n = 3$  y las distancias entre las capas. Las esferas rojas en el centro de la celda, representan los oxígenos de las aguas de intercalación.

Igualmente, en la Tabla 6, se puede observar algo similar para los compuestos  $\text{LnN}_2$ . El ajuste con los datos esperados se da muy bien para  $\text{LaN}_2$  y  $\text{PrN}_2$ . En el caso de  $\text{NdN}_2$ , los ajustes no son tan buenos. Este desajuste puede ser atribuido a problemas encontrados en el refinamiento de este compuesto. Una pequeña porción de difracciones observadas más agudas se notan sobre las más anchas. Este pequeño alejamiento de la homogeneidad, causa un problema a la hora del refinamiento, traduciéndose en un desajuste con los valores esperados.

Tabla 5. Análisis de suma de valencias usando la ley de Zachariasen<sup>122-124a</sup>.

Átomo	O1	O2	O3	O4	Ow	$\Sigma/\Sigma_{esperada}$
<b>K<sub>2</sub>LaTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·2.5H<sub>2</sub>O</b>						
<b>Ta1</b>			2 x 0.84	4 x 0.82		4.98/5
<b>Ta2</b>	1.38	4 x 0.80	0.35			4.93/5
<b>K</b>	4 x 0.14	4 x 0.07			4 x 0.15	0.73/0.5
<b>La/K</b>		4 x 0.16	4 x 0.17	4 x 0.14		1.86/2
<b><math>\Sigma/\Sigma_{esperada}</math></b>	1.95/2	2.06/2	1.84/2	2.19/2	0.61	
<b>K<sub>2</sub>PrTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·1.2H<sub>2</sub>O</b>						
<b>Ta1</b>			2 x 0.77	4 x 0.84		4.91/5
<b>Ta2</b>	1.40	4 x 0.81	0.32			4.95/5
<b>K</b>	4 x 0.16	4 x 0.10			4 x 0.04	0.60/0.5
<b>Pr/K</b>		4 x 0.16	4 x 0.16	4 x 0.13		1.79/2
<b><math>\Sigma/\Sigma_{esperada}</math></b>	2.04/2	2.14/2	1.74/2	2.18/2	0.15	
<b>K<sub>2</sub>NdTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·1.1H<sub>2</sub>O</b>						
<b>Ta1</b>			2 x 0.83	4 x 0.83		4.98/5
<b>Ta2</b>	1.66	4 x 0.79	0.32			5.14/5
<b>K</b>	4 x 0.09	4 x 0.01			4 x 0.22	0.61/0.5
<b>Nd/K</b>		4 x 0.16	4 x 0.15	4 x 0.13		1.75/2
<b><math>\Sigma/\Sigma_{esperada}</math></b>	2.02/2	1.92/2	1.75/2	2.18/2	0.6	

<sup>a</sup>  $S_i = \sum_j s_{ij}$ ;  $s_{ij} = \exp\left[\frac{R_0 - R_{ij}}{b}\right]$ ;  $b = 0.37$ ,  $R_0 = 1.920, 2.132, 2.152, 2.135$  y  $2.1185$ , respectivamente para Ta, K, La/K, Pr/K y Nd/K. In  $K_2LnTa_3O_{10}$ , para los sitios 2h ocupados por  $\frac{1}{2} Ln$  (La, Pr, Nd) y  $\frac{1}{2} K$ , se calculó una constante empírica:  $R_0 = \frac{1}{2}(R_0(Ln) + R_0(K))^{113}$ . Para el sitio 2h ocupado por K, la  $\Sigma_{esperada}$  es la carga formal del catión multiplicada por la SOF del sitio.

Tabla 6 Análisis de suma de valencias usando la ley de Zachariasen<sup>124,125a</sup>

Átomo	O1	O2	O3	Ow	$\Sigma/\Sigma_{esperada}$
<b>K<sub>2</sub>La<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> .1.7H<sub>2</sub>O</b>					
Ta	0.69	4 x 0.84	1.09		5.14/5
K		4 x 0.03	4 x 0.14 + 0.24	4 x 0.10	1.08/1
K/La	4 x 0.19	8 x 0.27			2.92/2.33
$\Sigma/\Sigma_{esperada}$	2.14/2	2.28/2	1.89/2	0.40	
<b>K<sub>2</sub>Pr<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.1.0H<sub>2</sub>O</b>					
Ta	0.67	4 x 0.82	1.09		5.04/5
K		4 x 0.04	4 x 0.15 + 0.24	4 x 0.08	1.08/1
K/Pr	4 x 0.17	8 x 0.24			2.60/2.33
$\Sigma/\Sigma_{esperada}$	2.14/2	2.20/2	1.93/2	0.32	
<b>K<sub>2</sub>Nd<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.0.7H<sub>2</sub>O</b>					
Ta	1.28	4 x 0.78	1.13		5.53/5
K		4 x 0.03	4 x 0.13 + 0.24	4 x 0.20	1.44/1
K/Nd	4 x 0.15	8 x 0.33			3.24/2.33
$\Sigma/\Sigma_{esperada}$	3.16/2	2.28/2	1.89/2	0.8	

<sup>a</sup>s = exp[(R<sub>0</sub> - R)/b]; b = 0.37, R<sub>0</sub> = 1.920, 2.130, 2.151, 2.1325 y 2.124 respectivamente para Ta, K, K/La, K/Pr y K/Nd.

Para K<sub>2</sub>Ln<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, en el sitio 2h ocupado por 2/3 La y 1/3 K, se calculó una constante empírica<sup>113</sup>:  $R_{0=\frac{2}{3}R_0(Ln)+\frac{1}{3}R_0(K)}$

## Caracterización Estructural

En este bloque se analizan los resultados de la caracterización por técnicas como: Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis de adsorción por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET).

### *Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)*

Ésta técnica fue usada para caracterizar los semiconductores sintetizados en cuanto a su valor de band gap. Esta técnica consiste en la toma del espectro de absorción de un sólido, en el intervalo de UV al IR. En la *Gráfica 3* se representa el espectro UV-Visible para los seis compuestos sintetizados. En la gráfica se puede observar claramente que el tipo de espectro obtenido depende fuertemente del lantánido usado en la síntesis (La, Pr y Nd). La variación del número  $n$  no afecta de ninguna manera el tipo de espectro obtenido. De esta manera se establece que el valor de band gap sólo depende del tipo de lantánido.

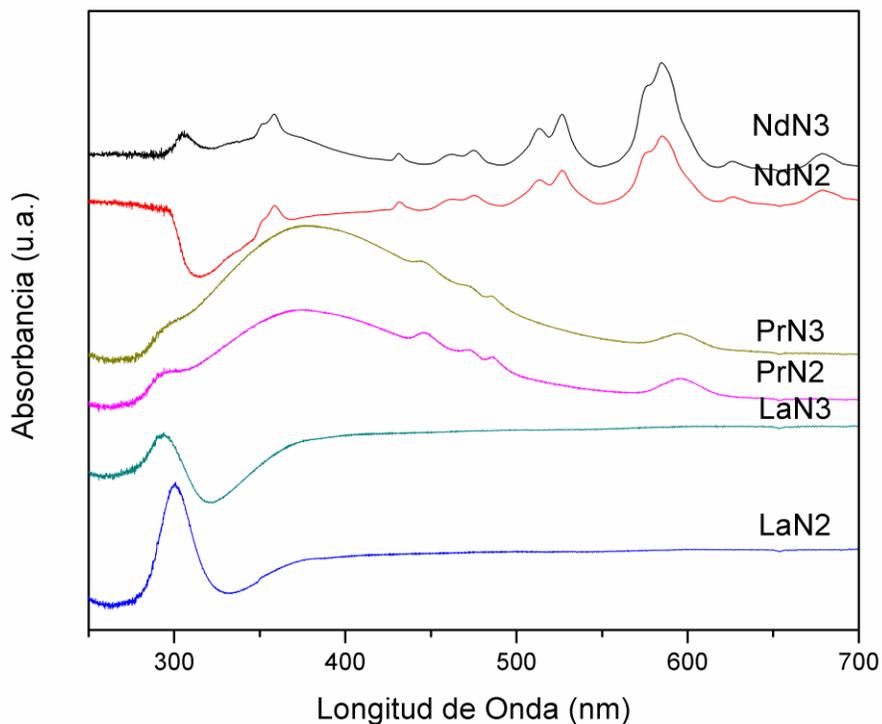
Con la intención de cuantificar el band gap óptico, se utilizó la ecuación derivada Kubelka-Munk<sup>21</sup>.

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$$

Donde  $n$  puede tener valores 1, 3, 4 y 6 para transiciones directamente permitida, directamente prohibida, indirectamente permitida e indirectamente prohibida, respectivamente.

Aplicando esta ecuación a los datos obtenidos por los espectros DRS, se estableció una transición directa para los compuestos de praseodimio (PrN<sub>2</sub> y PrN<sub>3</sub>), mientras que, se encontró transición indirecta para los demás compuestos (LaN<sub>3</sub>, LaN<sub>2</sub>, NdN<sub>2</sub> y NdN<sub>3</sub>). Una vez establecidos los tipos de transición, se evaluó el band gap ( $E_g$ ) por extrapolación al eje x de las regiones rectas de la

curva  $(\alpha h\nu)^{2/n}$  vs  $h\nu$  (Gráfica 4), con valores de  $n = 1$  y  $4$ , según corresponde a transición directa o indirecta, respectivamente<sup>8,91,120,126,127</sup>.

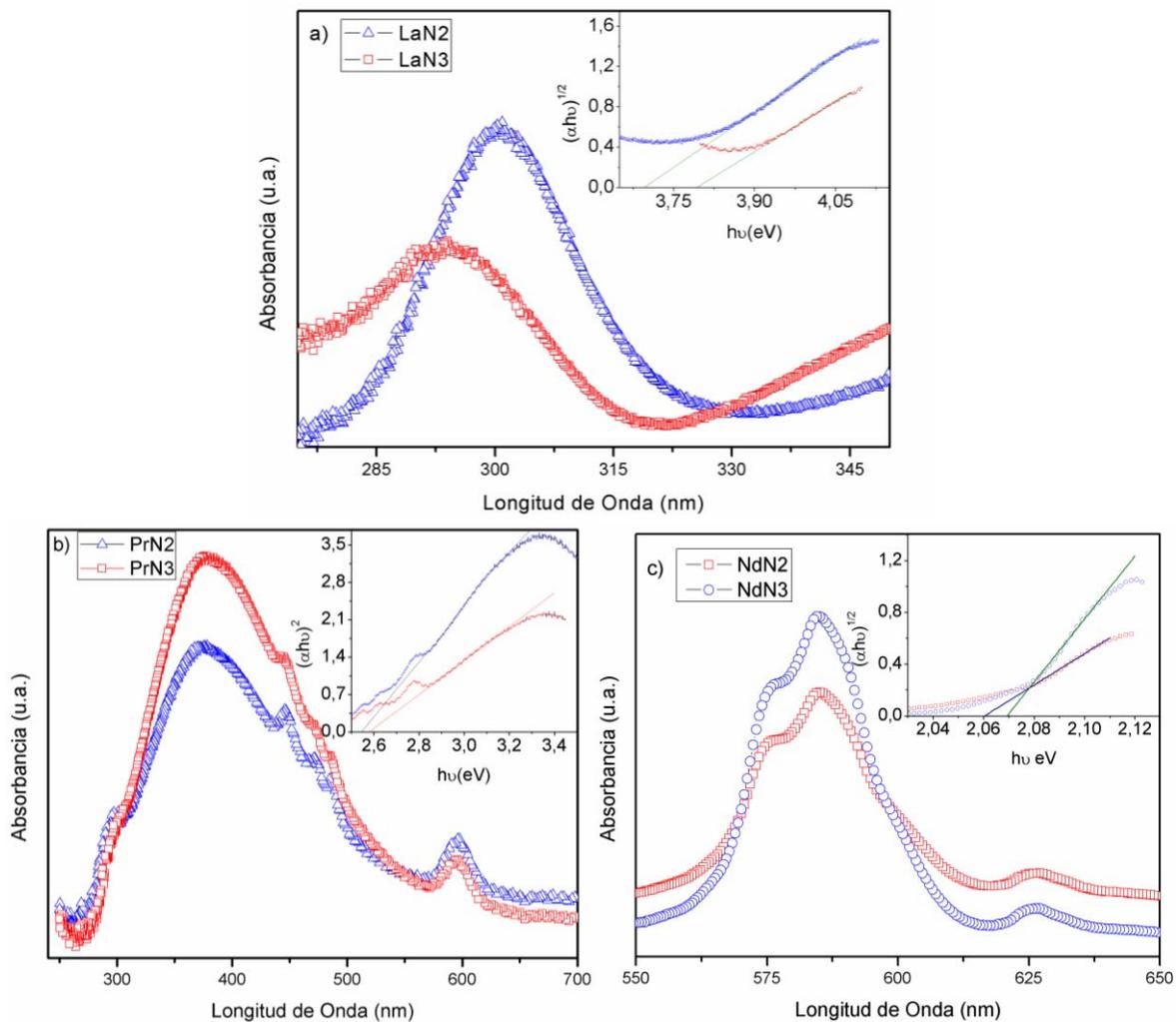


Gráfica 3 Espectros UV-Vis para los compuestos sintetizados LaN2, PrN2, NdN2, LaN3, PrN3 y NdN3.

Este método para la determinación del band gap se encuentra bien establecido como lo mencionan Li *et al*<sup>91</sup>. y Zhang *et al*<sup>21</sup>.

Los valores calculados de band gap ( $E_g$ ) para los compuestos sintetizados se presentan en la *Tabla 7*, para esto se usaron las bandas más intensas de los espectros. Es importante resaltar que los valores obtenidos para compuestos con Pr y Nd, se encuentran dentro del intervalo visible, mientras que el compuesto con La pertenece a la región UV. Por lo tanto, se podría esperar que los compuestos con Pr y Nd, sean activos fotocatalíticamente bajo radiación visible. De esta

manera, proporcionarían una gran ventaja al querer usarse en la producción de hidrógeno, usando radiación solar como fuente de energía.



Gráfica 4 a) Representación UV-Vis para LaN2 y LaN3. Los picos de absorción se dan a 287 nm para LaN3 y 300 nm para LaN2. b) Gráfica DRS para PrN2 y PrN3. La gráfica muestra absorción a 375 nm para ambos compuestos. c) Gráfica DRS para NdN2 y NdN3. Los gap calculado para estos compuestos se tomaron desde el máximo a 590 nm. En las gráficas inmersas se representa la extrapolación de la parte lineal al eje x para calcular el gap de cada compuesto.

Tabla 7 Valores de band gap para los seis compuestos sintetizados. Calculado mediante DRS.

Compuesto	Gap óptico (eV)
LaN2	3.70
LaN3	3.79
PrN2	2.57
PrN3	2.57
NdN2	2.06
NdN3	2.07

Comparando los espectros de absorción de los compuestos con La, Pr y Nd (Gráfica 3), se puede observar un corrimiento hacia la zona del rojo con máximos a 379 nm (Pr) y 588 nm (Nd). En otros tantalatos de lantánidos, las señales de absorción han sido asociadas con transiciones internas en los estados localizados 4f<sup>128</sup>. Para las muestras no hidratadas de RbLnTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Pr, Nd, y Sm), los componentes principales en el espectro de absorción ( $\lambda > 400$  nm), son los estados excitados 4f del lantánido. Como lo reporta Machida *et al*<sup>129</sup>., estas bandas estrechas de absorción son atribuidas a transiciones internas en la capa 4f que se encuentra parcialmente llena (Pr-Sm). Además de estas absorciones, en RbLnTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, aparecen también absorciones amplias entre 300-400 nm (Nd, Sm), que son atribuibles a transiciones internas 4f. El espectro XPS de la banda de valencia y los cálculos de estructura de banda sugieren que los electrones en los orbitales 4f, parcialmente ocupados, afectan los bordes de la banda de valencia y la banda de conducción<sup>128,130</sup>. Este mismo efecto ha sido observado por la disociación fotocatalítica de agua bajo luz visible sobre pirocloros como Sm<sub>2</sub>InTaO<sub>7</sub><sup>132</sup>. Para la mayoría de los tantalatos con estructuras laminares, los valores reportados para el band gap, están en el intervalo de 3.4-4.75 eV<sup>12</sup>, y las bandas de absorción que aparecen a energías bajas son insignificantes para los procesos fotocatalíticos<sup>128,130</sup>. Como se reportó previamente<sup>131,132</sup>, los niveles 4f ocupados, situados en la banda prohibida, tienen el efecto de reducir la energía del band gap de los óxidos complejos de lantánidos. En el pirocloro Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb), los valores de band gap se encuentran entre el intervalo 2.8-3.3eV<sup>133</sup>; en Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Sm, Nd, Ce), los rangos están entre

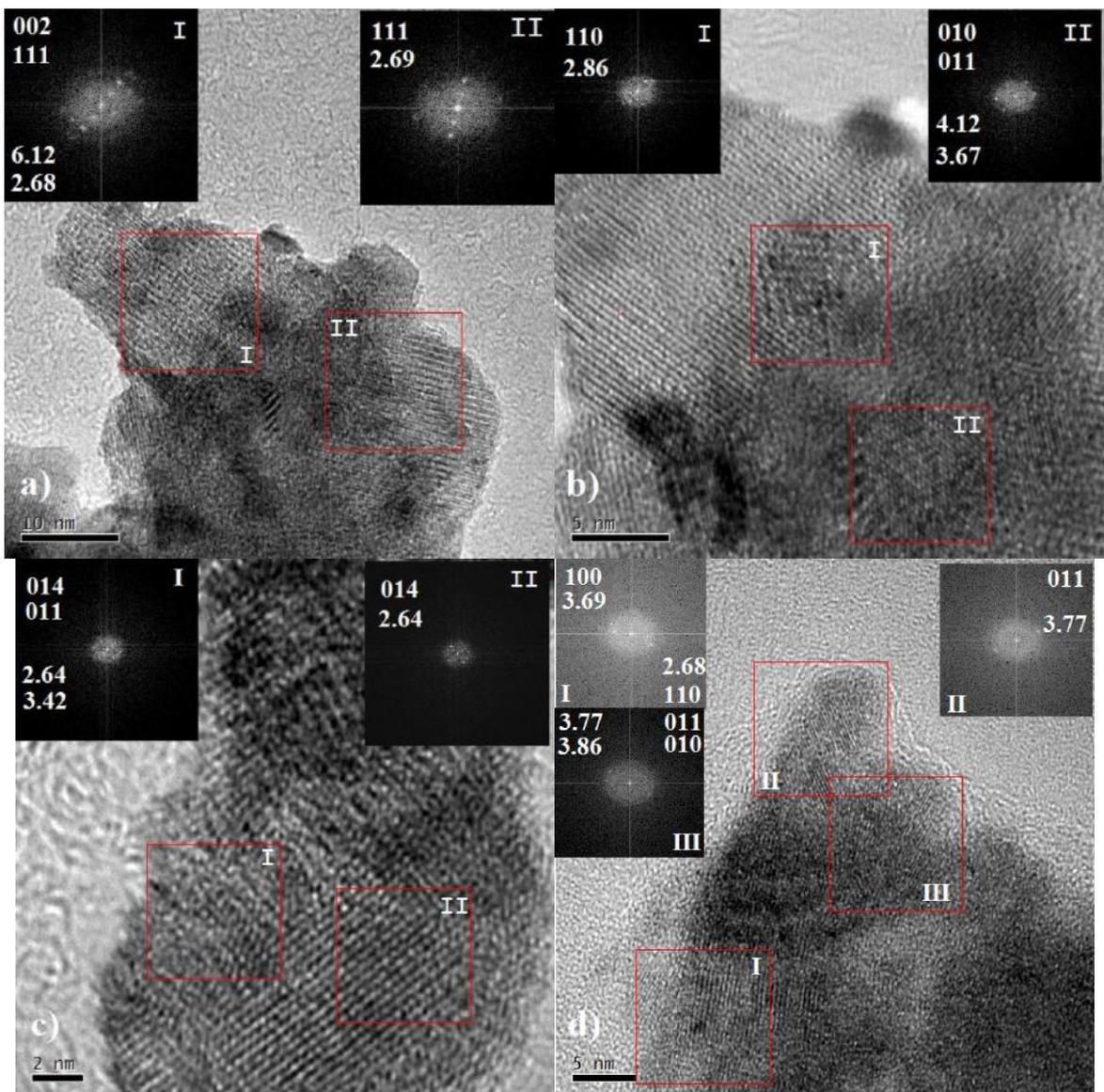
2.53-5.52eV<sup>133</sup>. Estas reducciones sobre los valores de band gap se han evidenciado por la actividad fotocatalítica sobre la disociación del agua para  $\lambda > 400\text{nm}$ <sup>131,133</sup>. En términos de cálculos teóricos, la contribución de los estados 4f a la densidad de estados juega un papel importante, introduciendo “peldaños” para que los electrones fotogenerados salten a la banda de conducción con una mayor facilidad<sup>130</sup>.

### ***Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).***

El análisis de las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), fue realizado mediante el software Digital Micrograph. Por medio de este software se realizó la medida de las Transformadas de Fourier de las micrografías de alta resolución. De esta forma, fueron calculadas las distancias interplanares en regiones seleccionadas sobre la micrografía. Estas distancias interplanares fueron comparadas con las obtenidas por difracción de rayos X, con el propósito de verificar la obtención de las fases puras y cristalinas.

En la *Figura 30*, se pueden apreciar las micrografías de los compuestos LnN<sub>2</sub>. En estas micrografías podemos destacar la excelente cristalinidad de los compuestos al observarse las redes que lo conforman. La distancia entre redes es de aproximadamente 4.03 Å, asociada al parámetro de red cristalina *a*. En las zonas marcadas y numeradas como I y II (*Figura 30a*), fueron encontrados patrones de difracción de electrones que se muestran en la parte superior de la micrografía. De las mediciones de estos patrones, podemos evidenciar la presencia de los planos cristalográficos para el compuestos LnN<sub>2</sub> de [111] (zona I y II) y [002] (zona II) con valores de 2.68Å y 6.11Å, respectivamente. El plano [002] corresponde a la mitad de la celda. La presencia de este plano es una evidencia de la formación de la fase con *n* = 2. Igualmente, en la *Figura 30b*, se puede contar con la presencia de

los planos [110], [010] y [011], con distancias de 2.86 Å, 4.12 Å y 3.67 Å, respectivamente. Mientras que, en la *Figura 30c*, aparece el plano [014] con una distancia de 2.64 Å. La escasa presencia del plano [002], se debe a las orientaciones preferenciales en la formación del sólido, lo que está acorde con lo observado en los patrones de difracción. La reflexión más intensa que se da aproximadamente a 30° pertenece a los planos [110] y [013], que son los más observados en las micrografías. Además, en la *Figura 30h* verifica la estructura nanocrystalina con un tamaño de partícula alrededor de los 50 nm.



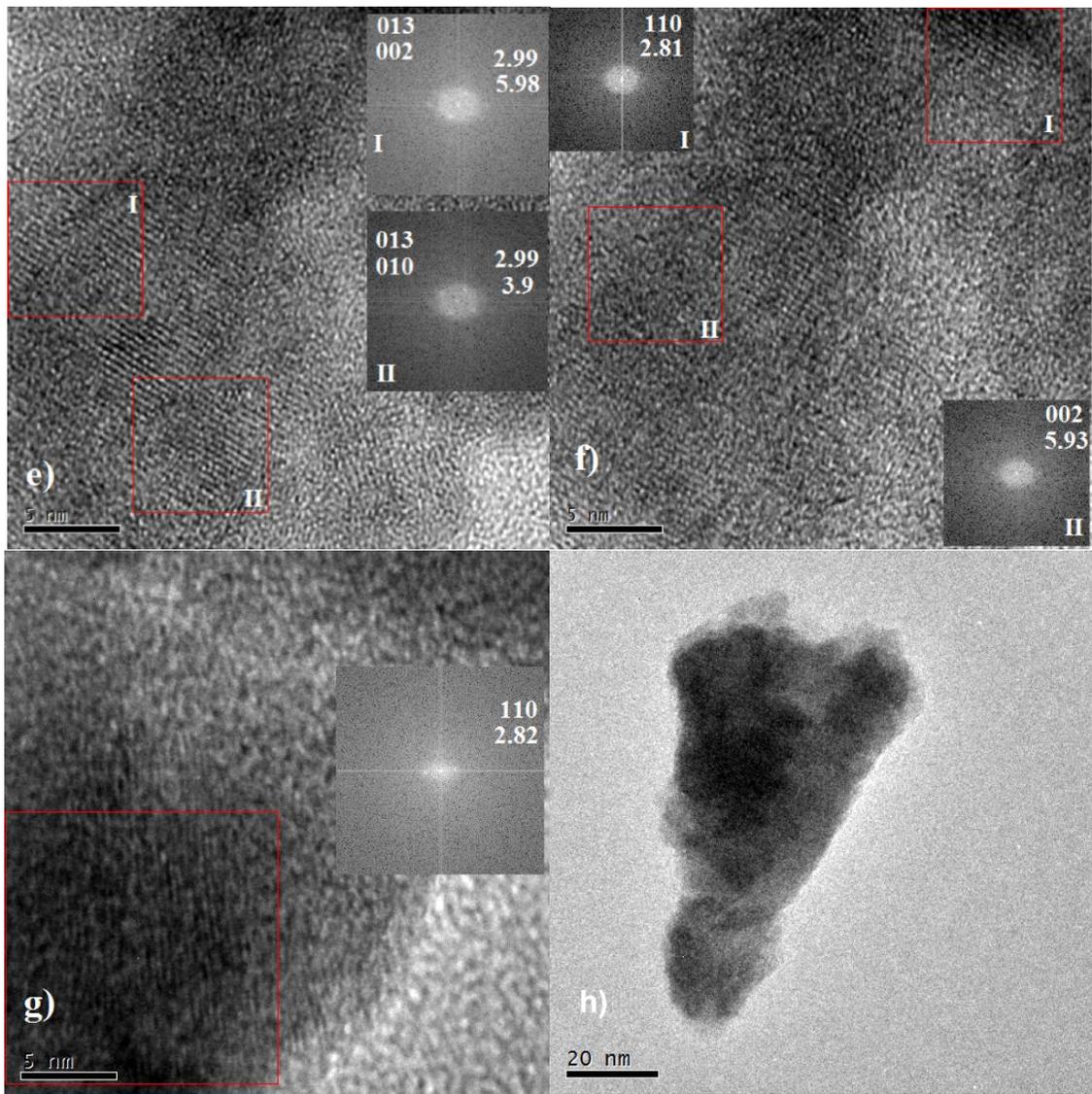


Figura 30 Micrografía de los compuestos LnN<sub>2</sub>. Se presentan zonas de medición con sus respectivos patrones de difracción de electrones. a) LaN<sub>2</sub>; b) LaN<sub>2</sub>; c) LaN<sub>2</sub>; d) PrN<sub>2</sub>; e) PrN<sub>2</sub>; f) PrN<sub>2</sub>; g) NdN<sub>2</sub> y h) NdN<sub>2</sub>. En las micrografías se pueden observar la cristalinidad de los compuestos y sus patrones de difracción de electrones con sus correspondientes planos cristalográficos. En la figura h) se observa tamaño de partícula inferior a 100 nm.

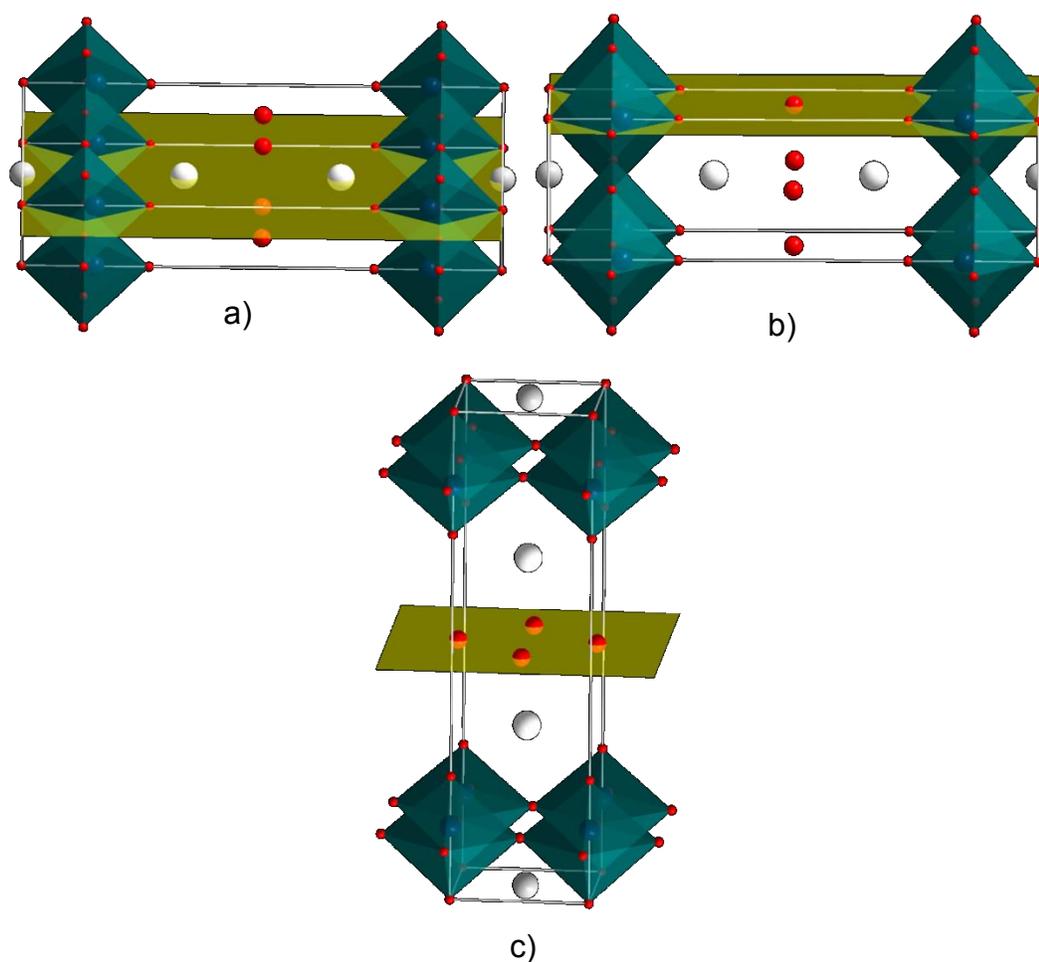
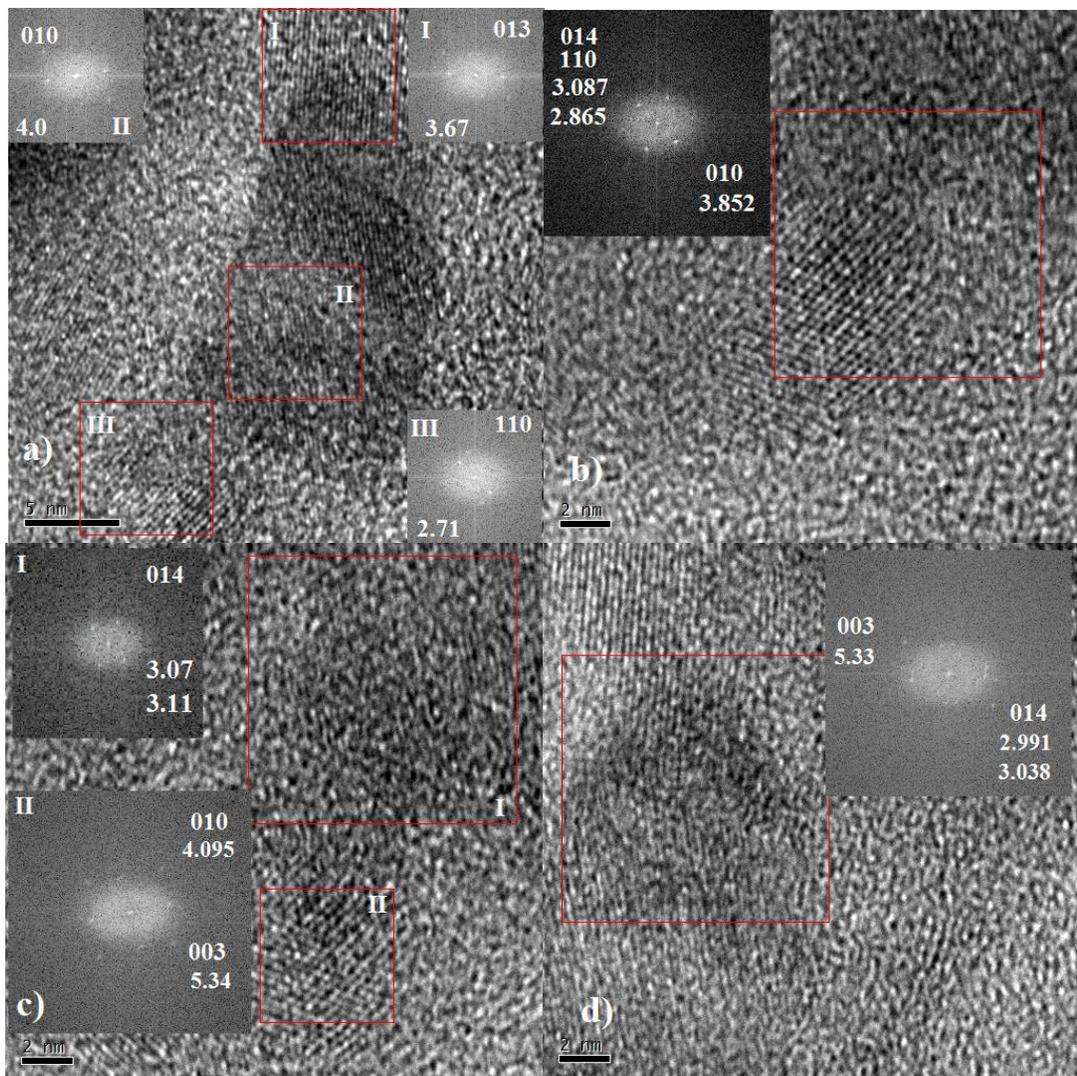


Figura 31 Representación de los planos cristalográficos para compuestos con  $n = 2$ . a) Plano [110]; b) plano [100]; c) Plano [002].

Las micrografías para los compuestos con  $n = 3$  ( $\text{LnN}_3$ ), se muestran en la figura 33. De este estudio se puede decir que los compuestos son nanoestructurados con tamaños de partícula inferior a los 100 nm. Por ejemplo, en la Figura 32g, se observa una muestra que tiene tamaño de partícula aproximadamente de 20 nm ( $\text{LaN}_3$ ). Mientras que, en la Figura 32h, el tamaño es un poco superior ( $\text{NdN}_3$ ), aunque menor a los 100 nm. De igual forma que para los compuestos  $\text{LnN}_2$ , se puede apreciar la aparición de un plano [003] con una distancia de 5.33 Å aproximadamente en las micrografías c, d, e y f de la Figura 32, comprobando la formación de las fases  $\text{LnN}_3$  en los tres compuestos de La, Pr y Nd.

Es importante de igual manera que, son observados planos de orientación preferencial como el plano [110] y el plano [013]. Nuevamente, las observaciones se encuentran coherentes con lo observado por DRX.

Después de la carga del co-catalizador de NiOx, se esperaría la formación de agregados de Ni/NiO<sub>2</sub> sobre las superficie del fotocatalizador. Estos agregados de tamaño nanométrico crean sitios de reducción favoreciendo la actividad fotocatalítica (ver Figura 19 y Figura 23).



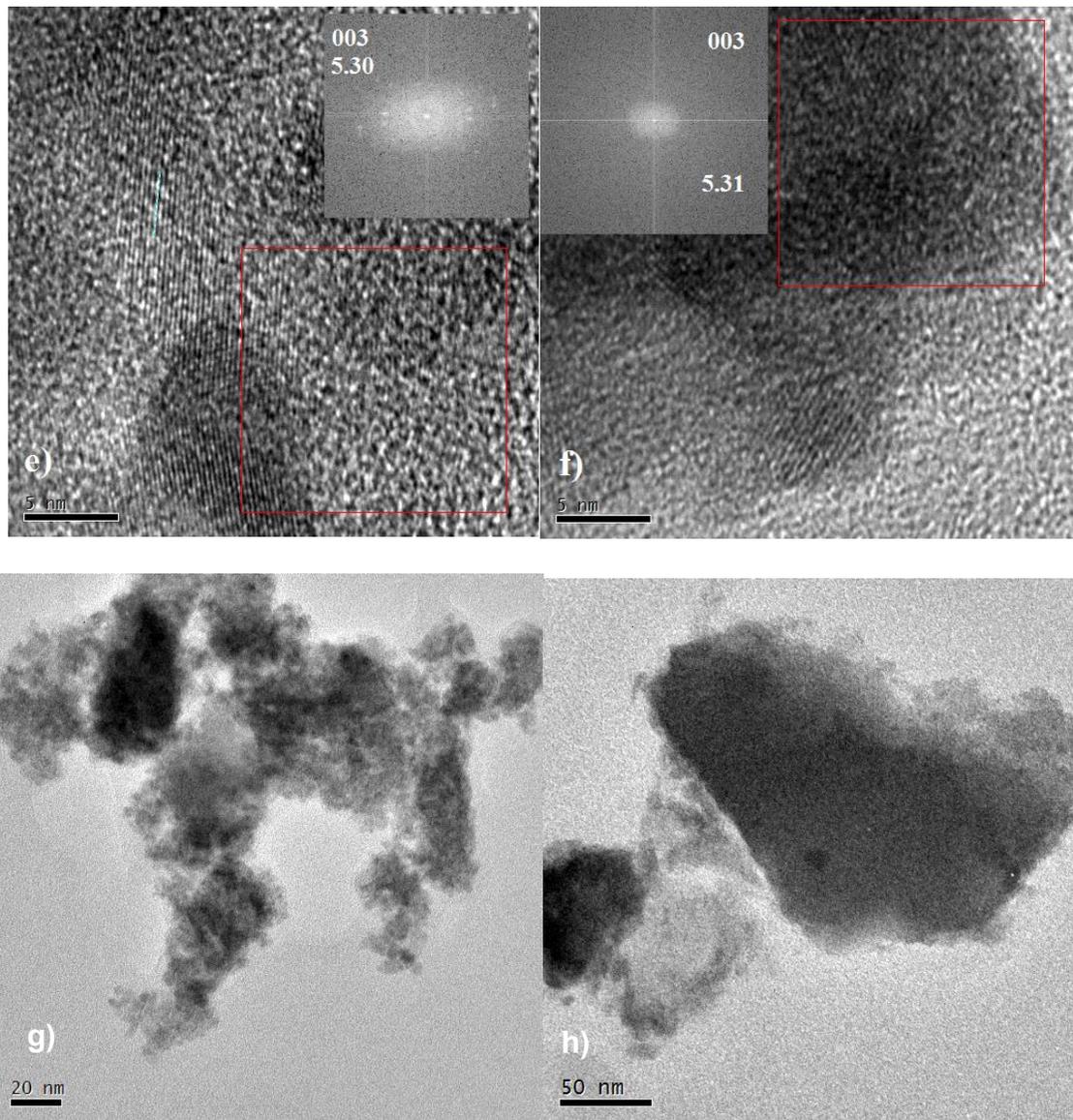


Figura 32 Micrografía para los compuestos LnN<sub>3</sub>. a) PrN<sub>3</sub>; b) PrN<sub>3</sub>; c) PrN<sub>3</sub>; d) PrN<sub>3</sub>; e) PrN<sub>3</sub>; f) LaN<sub>3</sub>; g) PrN<sub>3</sub> y h) NdN<sub>3</sub>. Se puede observar una buena cristalinidad de los compuestos y la presencia del plano cristalográfico [003] propio de los LnN<sub>3</sub>. Además, se observa tamaño de partícula del orden entre 20 y 100 nm.

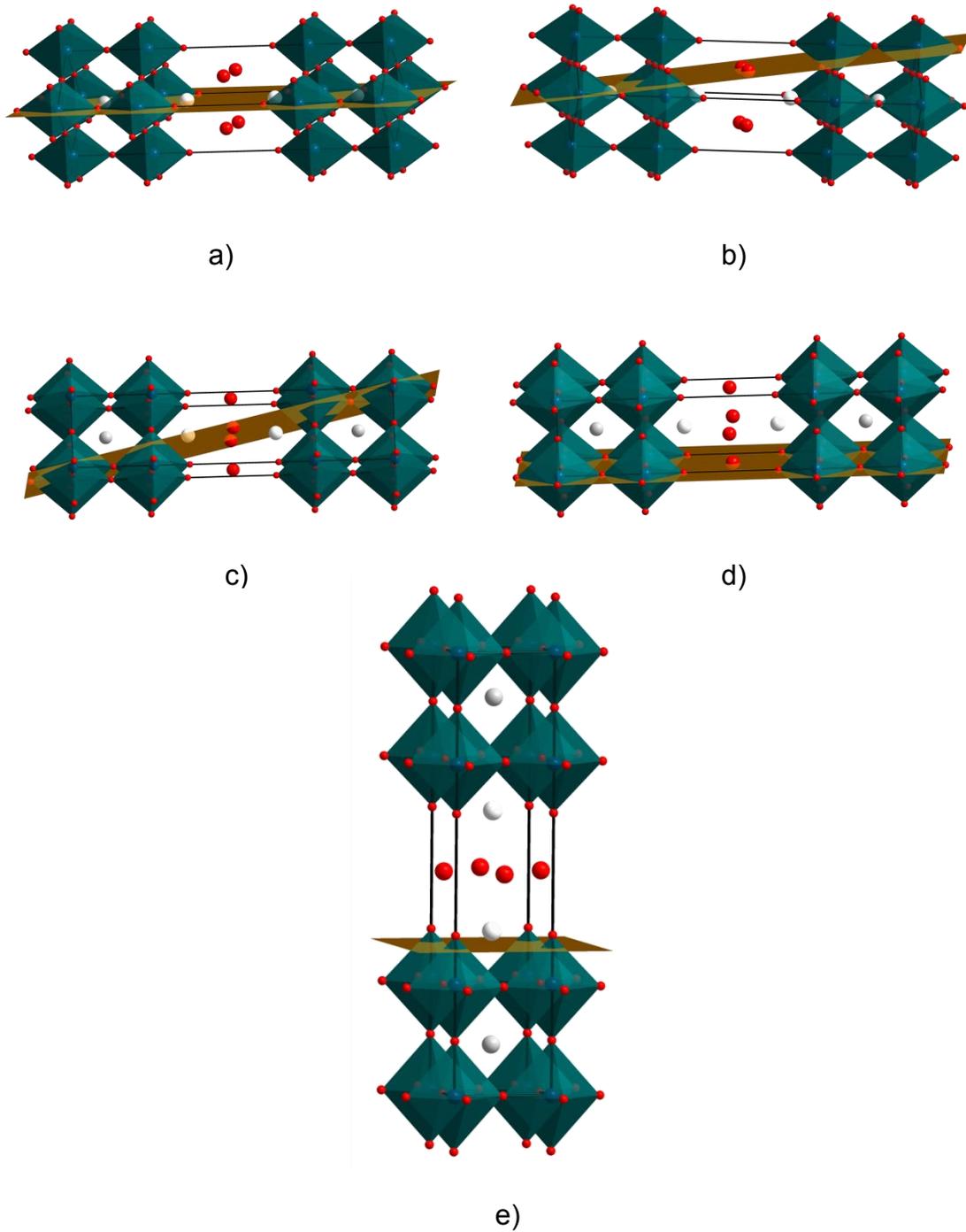
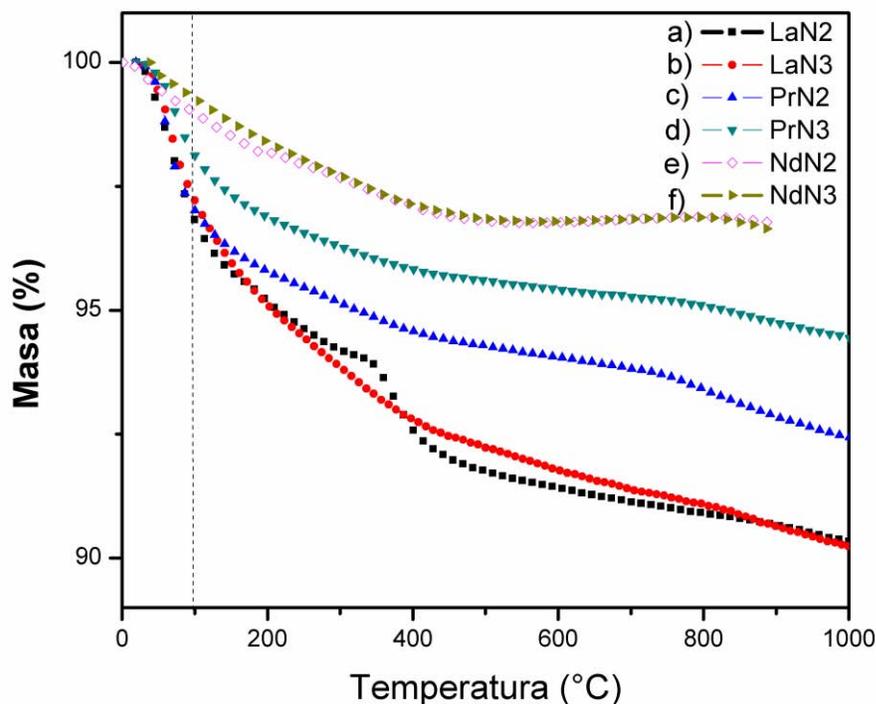


Figura 33 Representación de los planos cristalográficos para los compuestos  $\text{LnN}_3$ . a) plano  $[110]$ ; b) plano  $[111]$ ; c) plano  $[101]$ ; d) plano  $[100]$  y e) plano  $[003]$ .

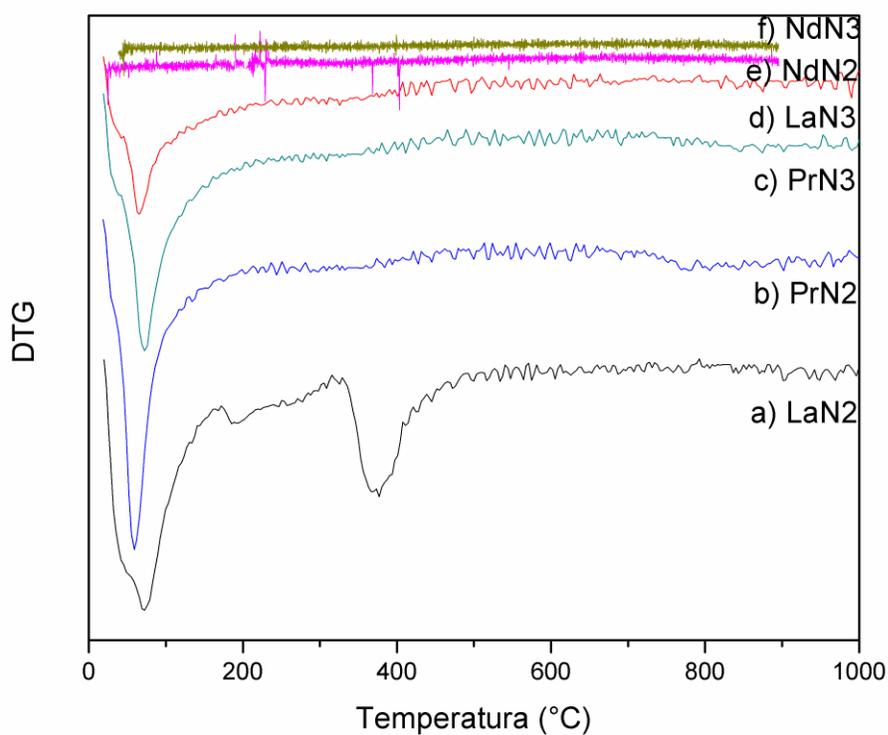
## ***Análisis Termogravimétrico***

Como se ha mencionado anteriormente, los compuestos sintetizados pueden absorber e intercalar moléculas de agua entre sus capas de octaedros. Con el análisis termogravimétrico se busca cuantificar esta cantidad de moléculas intercaladas por molécula de compuesto. Esta cuantificación se realiza con el fin de encontrar una tendencia o relación entre la cantidad de agua intercalada y la actividad fotocatalítica de los compuestos. En la Gráfica 5, se representa el análisis termogravimétrico para la pérdida de masa hasta 1000 °C. El cálculo de la cantidad de aguas intercaladas se llevó a cabo a partir de 100°C y hasta 400°C, donde se presenta el pico de la Gráfica 6. Este pico en el DTG indica la pérdida de masa debido a las aguas intercaladas o incluidas en la estructura. Como se puede apreciar en el DTG (Gráfica 6), solo hay un pico a 400°C para el compuesto LaN2. Los demás compuestos se comportan de manera similar entre ellos, presentando una pérdida constante de masa. Las pérdidas de masa a temperaturas superiores a los 400°C, corresponde a deshidroxilación de los compuestos o a pérdidas de CO<sub>2</sub><sup>57,134</sup>.



Gráfica 5 Termogramas de los compuestos sintetizados: a) NdN3; b) LaN2; c) LaN3; d) PrN2; e) PrN3 y f) NdN2.

De esta manera, en este intervalo de temperatura (100°C-400°C) se realizó el cálculo de las moléculas de agua intercalada por mol de compuesto, obteniéndose los resultados de la Tabla 8. Por lo tanto, se comprueba la presencia de moléculas de agua intercalada o de hidratación en todos los compuestos, como se presumía en el cambio de grupo espacial detectado en los patrones DRX y como lo menciona Sarahan *et al*<sup>62</sup>. para el compuesto  $K_4Nb_6O_{17}$ . Por otro lado, se encontró una relación entre la cantidad de agua intercalada y el tipo de catión lantánido utilizado, siendo el de mayor intercalación el lantano y el de menor el neodimio, para ambos valores de  $n$  (2 y 3). Se encontró además una diferencia entre el agua intercalada y el valor de  $n$ . A mayor valor de  $n$ , mayor cantidad de agua intercalada.



Gráfica 6 Análisis DTG para los compuestos sintetizados: a) LaN<sub>2</sub>, b) PrN<sub>2</sub>, c) PrN<sub>3</sub>, d) LaN<sub>3</sub>, e) NdN<sub>2</sub> y f) NdN<sub>3</sub>.

Tabla 8 Cantidad de moléculas de agua intercalada para cada compuestos calculada a partir de TGA.

Compuesto	Moléculas de agua/molécula de compuesto
$K_2La_{2/3}Ta_2O_7$	1.7
$K_2LaTa_3O_{10}$	2.5
$K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$	1.0
$K_2PrTa_3O_{10}$	1.2
$K_2Nd_{2/3}Ta_2O_7$	0.7
$K_2NdTa_3O_{10}$	1.1

Una vez establecida la capacidad de intercalación de agua por parte de los compuestos, se espera una eficiencia en la disociación de agua por fotocátalisis. Los sitios donde el agua es intercalada, actúan como posibles sitios de reacción. Otras especies también pueden ser intercaladas a estos sitios, entre ellas protones o moléculas orgánicas que actúan como agentes sacrificantes<sup>135,136</sup>.

Entre los reportes en los cuales hay especies con la misma propiedad de intercalación, se puede resaltar tantalatos con esta misma característica, como son el  $\text{H}_{1.81}\text{Sr}_{0.81}\text{Bi}_{0.19}\text{Ta}_2\text{O}_7$ <sup>137</sup> y el  $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ <sup>134</sup>. En este último, la intercalación fue controlada según el tipo de metal alcalino usado en la síntesis.

La intercalación de especies puede alterar el área superficial, y esto depende de la especie (iones, moléculas orgánicas, etc). Un ejemplo de esta incidencia es el tantalato  $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$  intercalado con FeSi y para el cual su área superficial se ve modificada (aumenta) con el intercalado. El valor de área superficial antes de iniciar la intercalación era de  $130 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que, sin intercalar fue de  $7.8 \text{ m}^2/\text{g}$ <sup>96</sup>.

### ***Estimación del Área Superficial por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET)***

La isoterma de adsorción más ampliamente usada para la caracterización de materiales en su área superficial, es la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET). En esta isoterma el gas adsorbato más usado es el nitrógeno. Pero, se debe realizar una activación previa (desgasificación), la cual se lleva a cabo a  $200^\circ\text{C}$  y bajo vacío.

El objetivo de realizar esta isoterma a los compuestos es la cuantificación de su área superficial. De esta manera, se realizó el análisis a los seis compuestos sintetizados, y a las impregnaciones con co-catalizador de NiOx. En la *Tabla 9* se encuentran los valores de las áreas superficiales calculados a bajas presiones en

los compuestos desnudos y cargados y a partir de los datos obtenidos en la *Gráfica 7*.

Las isothermas de adsorción de los compuestos se puede asociar con la isoterma tipo II de la clasificación IUPAC, la cual representa una adsorción monocapa-multicapa no restringida<sup>138</sup>. Para todos los compuestos, a una baja relación P/Po (~0.5), se puede observar el cubrimiento total de la monocapa. Para las series LnN2 se observa ausencia de histéresis, pero para la serie LnN3, solo es notable en LaN3 y PrN3. En el caso de NdN3, la pequeña histéresis presentada puede ser asociada con isothermas de adsorción del tipo IV (H3), en la que es frecuente la condensación capilar<sup>139</sup>. La característica más relevante en las isothermas, es que no presentan ninguna limitante de adsorción en la medida de la relación P/Po. Este comportamiento puede deberse a la existencia de agregados no rígidos del tipo de partículas como placas con poros en forma de ranura<sup>139</sup>.

Observando los datos de área superficial obtenidos, podemos inferir la dependencia de esta para con el tipo de lantánido usado, así como el valor de  $n$ . El valor del área superficial aumenta en el orden Nd>Pr>La y  $n = 3 > n = 2$ . Además, se observa claramente un aumento del valor con respecto a la carga de co-catalizador de NiOx (para la mayoría de los compuestos). En la *Tabla 9* se puede apreciar un aumento en el área superficial con la carga del co-catalizador (excepto para LaN3 y PrN2).

Con este análisis se puede apreciar que el compuesto LaN2, sufrió un aumento del 66.7% (3.9 m<sup>2</sup>/g a 6.5 m<sup>2</sup>/g) en su valor de área superficial, siendo el más afectado por la carga del co-catalizador. Para los demás, el efecto de la carga sobre el valor del área superficial es débil.

*Tabla 9 Áreas superficiales de los compuestos sintetizados desnudos e impregnados.*

Compuesto	Desnudo	Impregnado NiO <sub>x</sub> (0.5%)
$K_2La_{2/3}Ta_2O_7$	3.9 m <sup>2</sup> /g	6.5 m <sup>2</sup> /g
$K_2LaTa_3O_{10}$	9.0 m <sup>2</sup> /g	6.7 m <sup>2</sup> /g
$K_2Pr_{2/3}Ta_2O_7$	3.0 m <sup>2</sup> /g	2.7 m <sup>2</sup> /g
$K_2PrTa_3O_{10}$	7.1 m <sup>2</sup> /g	8.1 m <sup>2</sup> /g
$K_2Nd_{2/3}Ta_2O_7$	5.4 m <sup>2</sup> /g	6.2 m <sup>2</sup> /g
$K_2NdTa_3O_{10}$	19.0 m <sup>2</sup> /g	20.4 m <sup>2</sup> /g

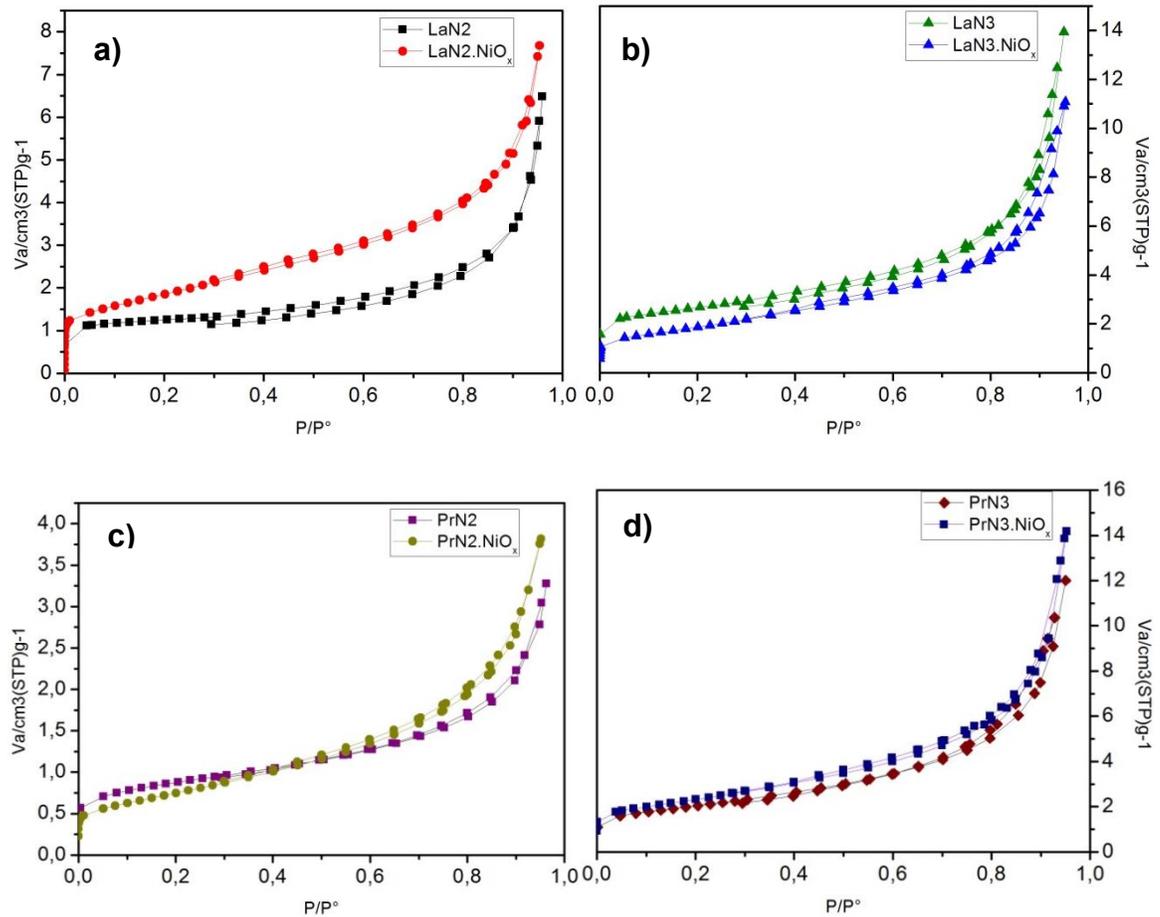
Comparando las áreas superficiales obtenidas, éstas se encuentran acordes a los reportes realizados para el mismo método de síntesis y otros similares. Incluso, las calculadas son un poco mayores. Se ratifica entonces que el método usado para la síntesis de los compuestos, puede proporcionar áreas superficiales con valores un poco mayores que los obtenidos por el método de reacción en estado sólido, u otros métodos como el hidrotérmico<sup>140-142</sup>, Sol-Gel<sup>143,144</sup> y citratos<sup>145</sup>. Aunque con el método hidrotérmico se han obtenido altas áreas superficiales (en el orden de 215 m<sup>2</sup>/g) para TiO<sub>2</sub> nanocristalino y mesoporoso<sup>13,146,147</sup>. Yamashita *et al.*, por ejemplo, reporta la síntesis de BaTi<sub>n</sub>O<sub>2n+1</sub> con carga de RuO<sub>2</sub> por el método PC, obteniendo mayor área superficial<sup>22</sup> por este método de síntesis que por el método SSR.

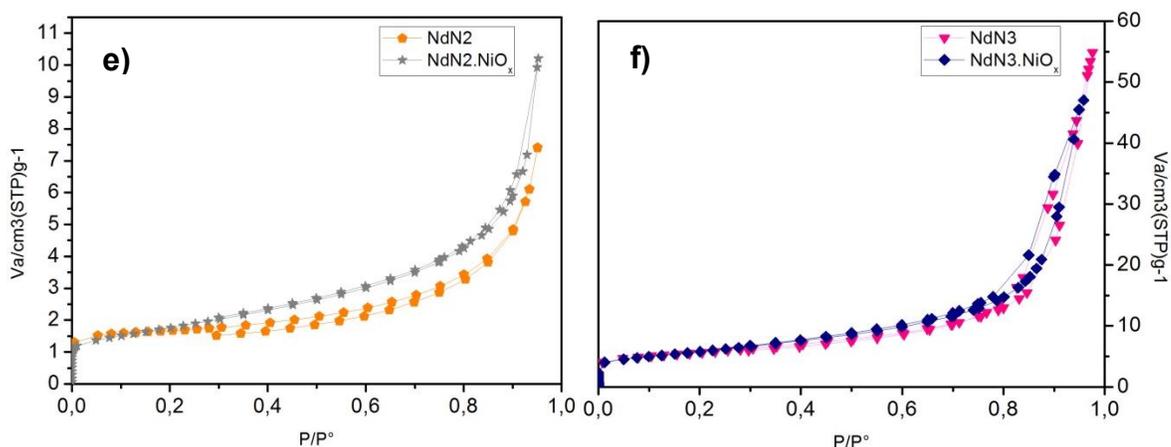
Por otro lado, Ikeda *et al.*<sup>115</sup>., sintetizó K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, por el método PC. Este compuesto es isoestructural con los compuestos sintetizados en este trabajo, y su área superficial reportada es cercana a la obtenida en este trabajo (4-5 m<sup>2</sup>/g).

Con la carga del co-catalizador de NiOx no sólo se esperaba un aumento en el área superficial de los compuestos, también se esperaba una mejora en la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno a partir de agua como lo menciona Takahashi *et al.*<sup>85</sup>., cuando sintetizó KTiNbO<sub>5</sub> por el método PC. Con la carga de NiO, su área superficial se calculó en 23 m<sup>2</sup>/g con una actividad fotocatalítica 10 veces mayor que el compuesto sintetizado por reacción en estado sólido.

Como lo reporta Ikeda *et al.*<sup>58</sup>., cuando sintetizó Ni-K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, la relación entre la actividad fotocatalítica y el área superficial puede ser inversa. De esta manera, no se puede asegurar que al conseguir un compuesto con área superficial alta o impregnado con un co-catalizador, se esté ganando en actividad fotocatalítica. Se deben tener en cuenta muchos otros factores influyentes en el proceso. Una posible explicación a la disminución del área superficial después de la carga de co-catalizador, es el ingreso de este en espacios interlaminares, disminuyendo la adsorción de nitrógeno por ocupación de espacios disponibles, originando así áreas superficiales menores o sin alteración, con respecto al compuesto sin carga.

De otra manera, el co-catalizador podría también obstruir la entrada a las interláminas como lo comenta Masao, e Ichiro, Okuda<sup>13</sup>, causando una disminución en la adsorción de nitrógeno, y reflejándose en la disminución de adsorción en su isoterma. Igualmente, Yoshino *et al*<sup>16</sup>, observó este fenómeno al sintetizar Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/NiO por PC y reacción de estado sólido. En esta oportunidad, no se encontró una diferencia en la actividad fotocatalítica.



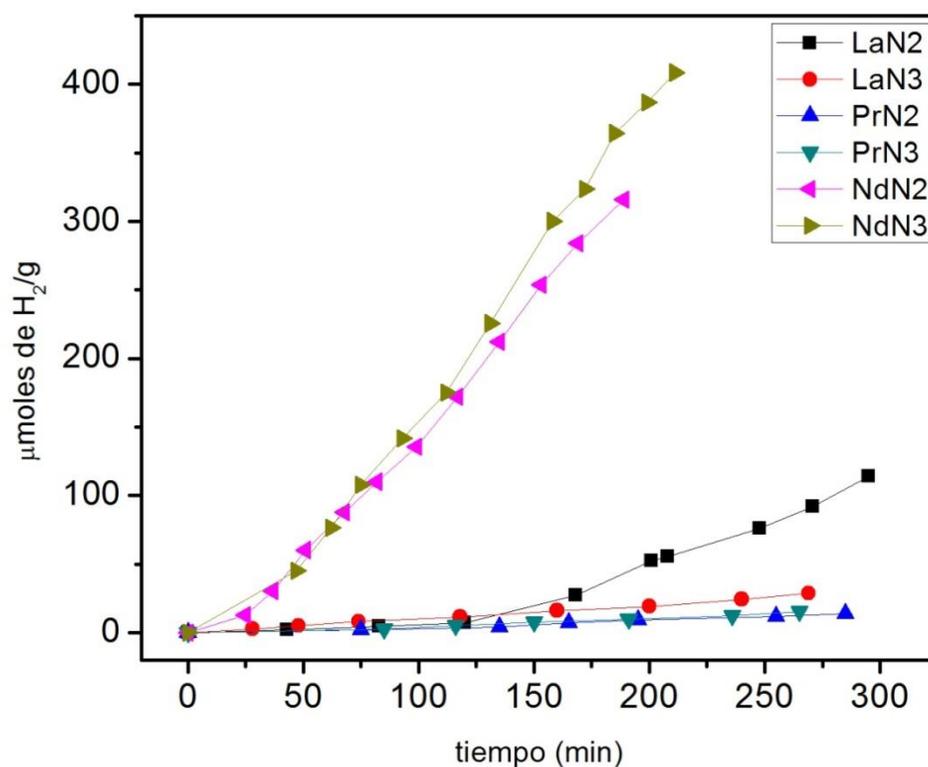


Gráfica 7 Isotermas de adsorción de los compuestos desnudos y cargados usando nitrógeno como adsorbato a 77 K. a) LaN2 desnudo y cargado; b) LaN3 desnudo y cargado; c) PrN2 desnudo y cargado; d) PrN3 desnudo y cargado; e) NdN2 desnudo y cargado; f) NdN3 desnudo y cargado.

## Actividad Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se llevó a cabo en el sistema experimental descrito anteriormente (*Figura 26*) para todos los compuestos obtenidos (cargados y sin carga). Inicialmente, los compuestos desnudos fueron sometidos a irradiación, suspendidos en solución acuosa de metanol al 14 %. El objetivo de este primer ensayo fue determinar si poseían o no actividad en la producción de hidrógeno, usando una solución con un agente sacrificante como es el metanol y con lámpara UV como fuente de energía. Al concluir la calibración previa del equipo de detección (cromatógrafo Varian, usando una mezcla de hidrógeno/argón al 1 % como estándar para la curva patrón), se realizaron las pruebas fotocatalíticas, tomando muestras aproximadamente cada 30 minutos durante 200 a 300 minutos. Usando los datos recolectados por el cromatógrafo, se construyeron las gráficas cantidad de hidrógeno vs tiempo en  $\mu\text{mol/g}$ , para determinar la actividad fotocatalítica de los compuestos. En la *Gráfica 8* se representa la producción de hidrógeno fotocatalítica de los seis compuestos sintetizados, usando una solución de metanol/agua al 14 % como agente sacrificante.

En la *Gráfica 8* se puede observar la marcada diferencia entre la actividad fotocatalítica entre los compuestos de neodimio y los demás. Entre los compuestos de La y Pr sobresale el LaN3. Para este compuesto después de los 150 min, la producción de hidrógeno se ve aumentada hasta llegar a unos 100  $\mu\text{molH}_2/\text{g}$  en 300 min. Una buena producción de hidrógeno a partir de soluciones acuosas de metanol, se debe a la fácil oxidación de metanol por la acción de los huecos fotogenerados en el fotocatalizador, cediendo electrones a la partícula de semiconductor. De este modo, los electrones fotogenerados disminuyen su tasa de recombinación y son mejor aprovechados en la reducción del hidrógeno del agua, gracias a la mayor población de ellos en los sitios de reducción, de esta manera lo explica Li *et al*<sup>91</sup>.



*Gráfica 8 Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de solución metanol/agua al 14 % para los seis compuestos sintetizados.*

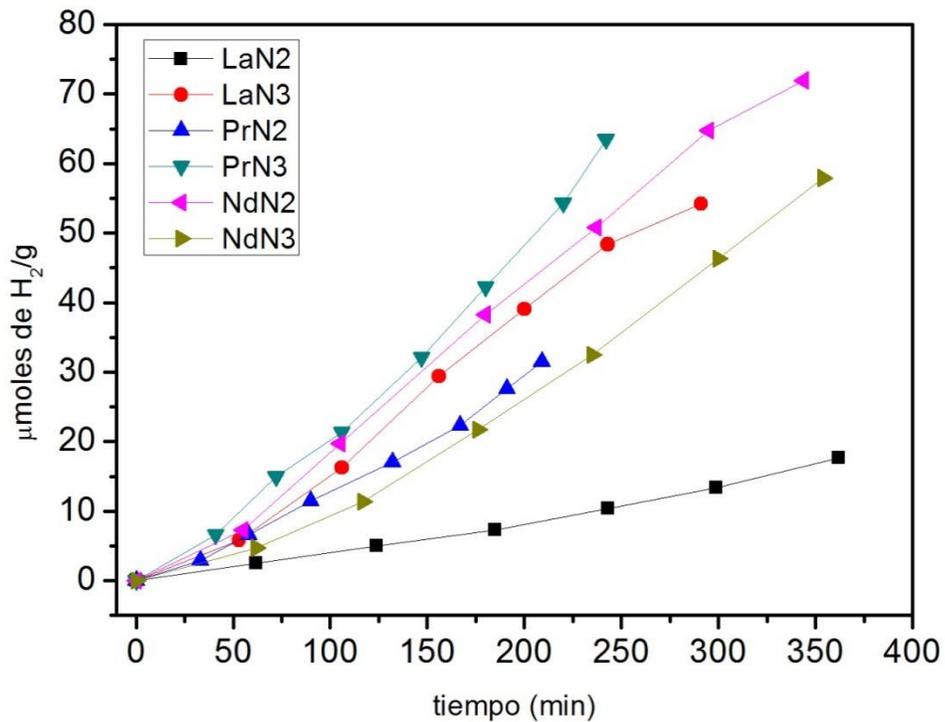
Una vez más, se observa una diferencia entre los compuestos obtenidos en este trabajo, fundamentada en el tipo de catión lantánido usado. En este caso, el neodimio marca una diferencia muy significativa con los otros lantánidos (Pr y La). La gran diferencia en la actividad fotocatalítica por parte de los compuestos de neodimio se podría explicar de varias formas. Una de ellas, por la diferencia en área superficial, en lo cual el compuesto NdN3 sobrepasa a los demás con 19 m<sup>2</sup>/g. El área superficial es uno de los parámetros que puede aumentar la actividad fotocatalítica, pues se trata de una catálisis heterogénea, donde el área superficial siempre juega un papel muy importante. Pero el compuesto NdN2, no representa una diferencia en área superficial tan grande para con los demás compuestos (5.4 m<sup>2</sup>/g), posee menos área que uno de los compuestos de praseodimio (PrN3). Por lo tanto, otro factor debe ser responsable por la mayor eficiencia en NdN2. Este factor puede ser el valor de su ancho de brecha. Según los análisis realizados por DRS para calcular el band gap de los compuestos, el neodimio proporciona el ancho de brecha más bajo de los lantánidos (La y Pr). Con un band gap menor, y usando la misma fuente de radiación, se asegura una cantidad mayor de especies fotogeneradas disponibles para la reacción fotocatalítica (como lo explica el efecto fotoeléctrico). De esta manera, una mejor combinación de factores que apuntan a un mejor fotocatalizador, son reunidos para los compuestos de neodimio, esperándose una mayor producción de hidrógeno para ellos.

Los electrones fotogenerados en un compuesto con bajo ancho de brecha (<3.0 eV) a partir de radiación UV, tienen más energía de la necesaria para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción (ancho de brecha), y pueden decaer por estados intrabandas durante más tiempo que los compuestos con band gap mayores. Por lo tanto, una mayor cantidad de electrones disponibles en la banda de conducción para la reducción, producen una tasa menor de recombinación, aumentando la actividad fotocatalítica.

La diferencia en las aguas de hidratación en las muestras, ha sido otro factor a ser comparado, que influye en la actividad fotocatalítica. Por ejemplo, Shimizu, K *et*

a/<sup>14</sup>., compara la producción fotocatalítica de hidrógeno entre el compuesto  $K_2La_{2/3}Ta_2O_7$  y el compuesto  $H_2La_{2/3}Ta_2O_7$ , este último obtenido por intercambio iónico a partir del primero. A pesar de que, el primero posee mayor cantidad de agua intercalada y menor área superficial (3.7 m<sup>2</sup>/g y 2.1 moles de agua por mol de compuesto, 158 mmolH<sub>2</sub>/h), el segundo con menos agua intercalada y mayor área superficial, resulta ser un mejor productor de hidrógeno (7.8 m<sup>2</sup>/g y 1.0 moles de agua por mol de compuesto, 146 mmolH<sub>2</sub>/h). Por lo tanto, se puede resaltar la posibilidad de una relación inversa entre la cantidad de agua intercalada y la actividad fotocatalítica. Esto se observa en el compuesto LaN<sub>2</sub> sobre agua, el cual a pesar de poseer la mayor cantidad de agua intercalada, presenta la menor producción de hidrógeno.

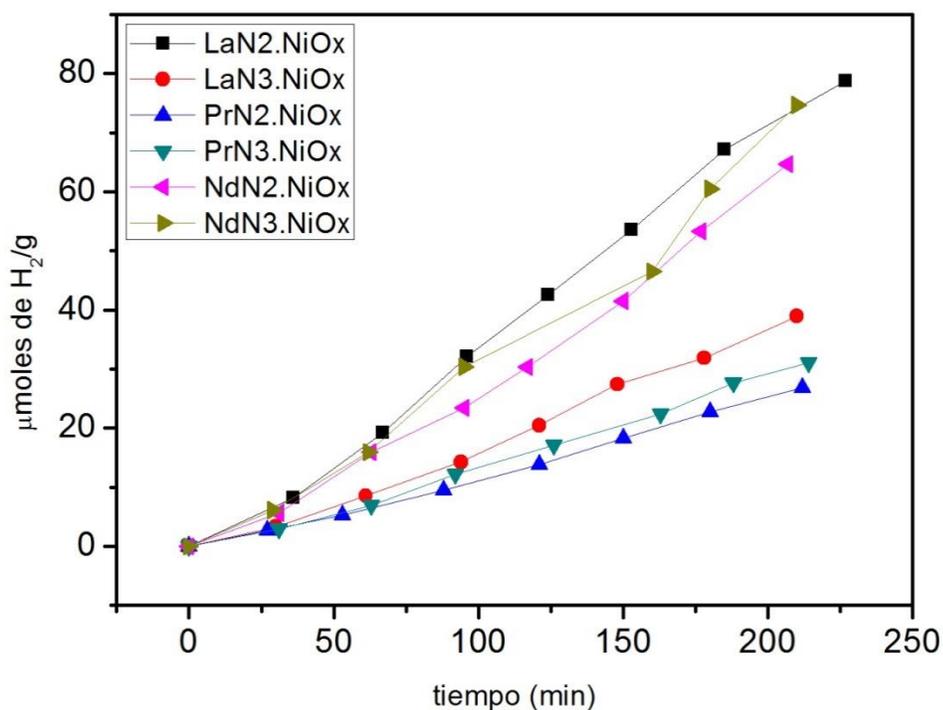
La evaluación fotocatalítica a partir de agua pura (sin carga de co-catalizador) se representa en la *Gráfica 9*. Una disminución en la actividad para los compuestos de neodimio es observada en comparación con el ensayo sobre metanol/agua. Los demás compuestos permanecen con actividad similar. Por lo tanto, la acción del agente sacrificante (metanol) se hace más evidente para los compuestos de neodimio.



Gráfica 9 Fotocatálisis en agua desionizada de los seis compuesto desnudos.

Con el objetivo de analizar el efecto de la carga del co-catalizador NiOx, sobre la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno se llevaron a cabo experimentos sobre agua pura (los resultados se presentan en la *Gráfica 10*). Un aspecto a resaltar en estos ensayos es el aumento en la actividad fotocatalítica para el compuesto LaN2. Previamente, este compuesto presentaba una menor producción de hidrógeno a partir de agua pura (10 μmol/g).

En resumen, los compuestos de Nd y el LaN2 son los más activos cargados con co-catalizador NiOx. Los otros compuestos no sufren variación significativa en su producción de hidrógeno, con respecto a la carga de co-catalizador.

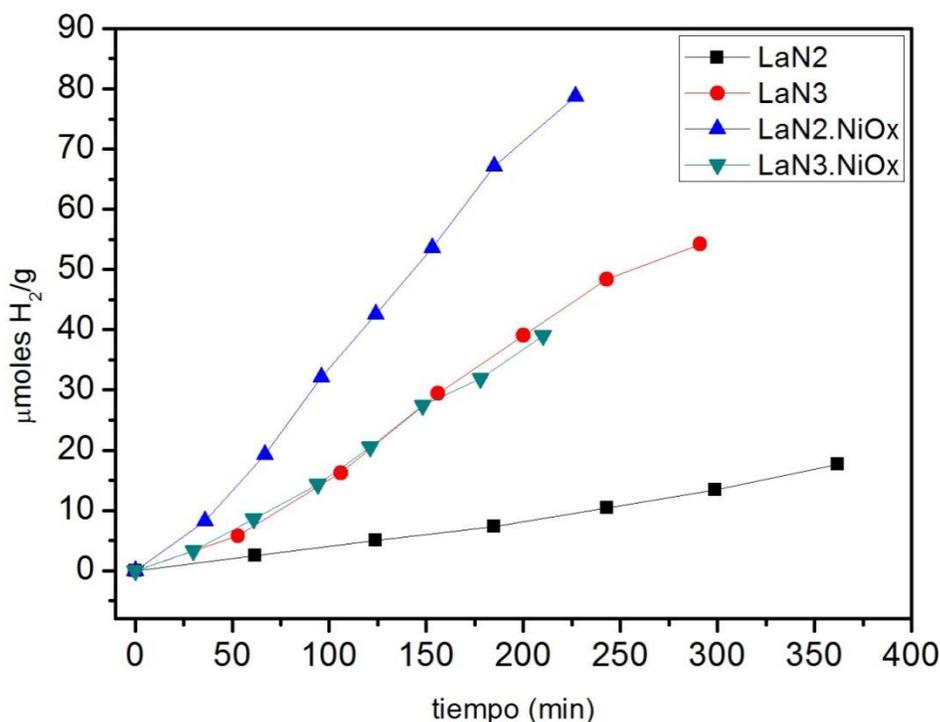


Gráfica 10 Representación cinética de todos los compuestos cargados con el co-catalizador NiOx

El aumento en la actividad fotocatalítica para el LaN2, podría explicarse al considerar que el co-catalizador debe ocupar espacios en la superficie e intercapas del sólido, para crear sitios de reducción. En este parámetro influye el valor de  $n$ . A mayor cantidad de sitios de reducción se tiene mayor producción de hidrógeno. Sobre este compuesto (LaN2), el cual posee la mayor cantidad de agua intercalada (4 mol agua/mol compuesto), se puede intercalar la mayor cantidad de nanopartículas de co-catalizador creando así mayor cantidad de sitios de reducción con mejor eficiencia del proceso. Los compuestos de neodimio como el NdN3, presentaron los más altos valores de área superficial, indicando la posibilidad de que nanopartículas de co-catalizador de Ni se intercalen o adsorban creando sitios de reducción separados de los sitios de oxidación, inhibiendo de esta manera la recombinación.

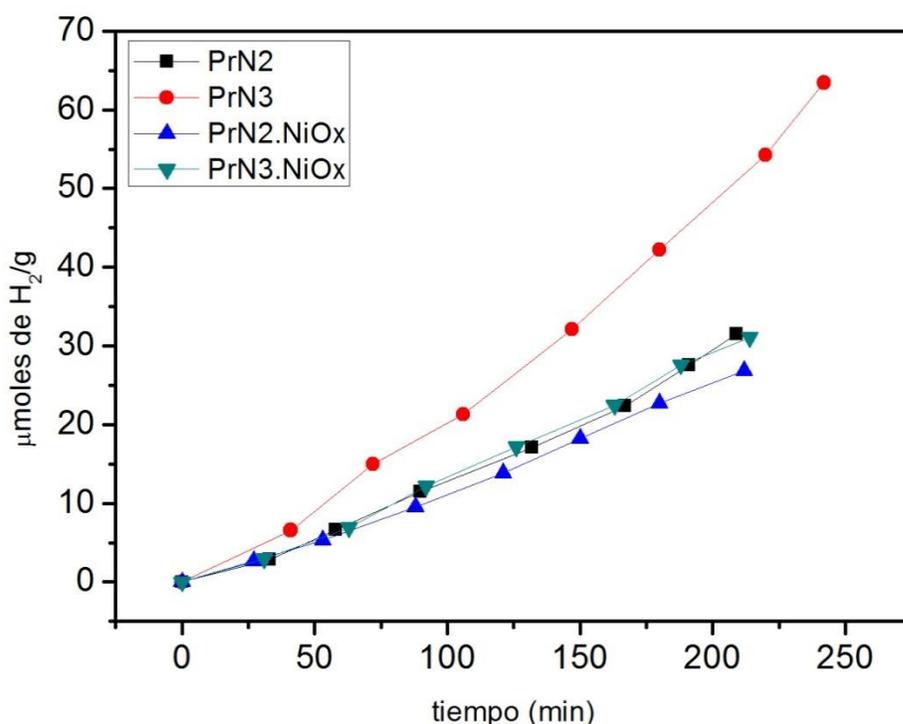
En las siguientes gráficas se representan las actividades fotocatalíticas en la producción de hidrógeno por cada lantánido. De esta manera, se puede obtener una mejor comparación entre los ensayos realizados a partir de agua pura, y el efecto del co-catalizador y el valor de  $n$ . Se puede determinar la incidencia del valor de  $n$  sobre la actividad fotocatalítica, a mayor valor, mejora la actividad. Este comportamiento se observa en todos los compuestos como una tendencia.

En la *Gráfica 11*, se representa la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno para los compuestos de lantano (LaN2 y LaN3). En esta representación se puede observar una mejora sustancial en la actividad para el compuesto LaN2 después de la carga del co-catalizador, mientras que, el compuesto LaN3 no sufre variación en su actividad. El compuesto LaN2 pasa de una producción de 15  $\mu\text{mol}$  de hidrógeno en 350 minutos a 80  $\mu\text{mol}$  de hidrógeno en 250 minutos.



*Gráfica 11 Producción de hidrógeno para los compuestos de lantano en agua, cargados y sin cargar con co-catalizador de NiOx.*

El compuesto LaN3 no sufrió gran modificación en su área superficial después de la carga del co-catalizador, contrariamente al compuesto LaN2. Otro factor, el número de moléculas intercaladas es mayor en LaN2 al igual que su espacio interlaminar. Se puede decir entonces, que el aumento del área superficial, la cantidad de aguas intercaladas y el mayor espacio interlaminar en LaN2, son factores importantes a tener en cuenta en la carga del co-catalizador y en la actividad fotocatalítica de los compuestos cargados.

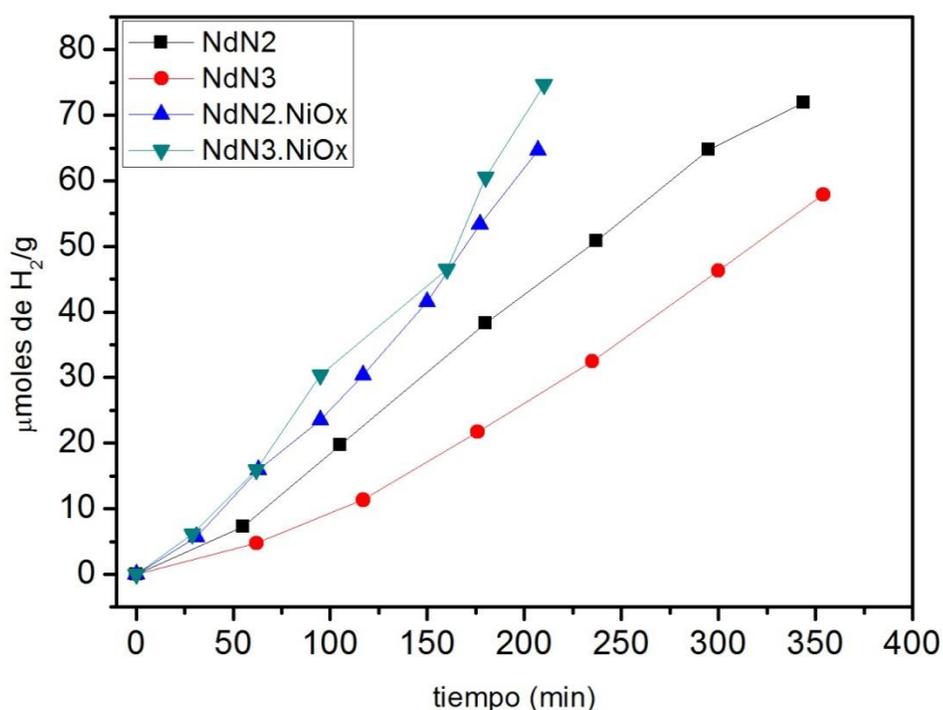


*Gráfica 12 Cinética fotocatalítica en agua de los compuestos de praseodimio cargados y sin cargar con el co-catalizador de NiOx.*

En la *Gráfica 12*, se representa la cinética en la producción de hidrógeno para los compuestos de praseodimio. En este caso, los compuestos permanecen inalterados en su actividad fotocatalítica con respecto a la carga del co-catalizador. Los compuestos de praseodimio poseen una diferencia importante para con los demás compuestos. Su tipo de transición es diferente (directa). Esto ocasiona una

diferencia en las transiciones electrónicas entre sus niveles f como se menciona anteriormente.

En la *Gráfica 13*, se representa la cinética fotocatalítica para los compuestos de neodimio. Ambos compuestos presentaron un área superficial mayor que los demás lantánidos usados para cada valor de  $n$ . Además, se observó un leve aumento en el área superficial de ambos compuestos a partir de la carga del co-catalizador. Este comportamiento se puede observar, igualmente, en la cinética. En este caso el valor de  $n$  no presenta una variación en la actividad fotocatalítica.



*Gráfica 13 Producción de hidrógeno en agua de los compuestos de neodimio, con carga y sin carga del co-catalizador NiOx.*

Este aumento en la actividad, al igual que en LaN2, es atribuida a un aumento en el área superficial y a la creación de sitios de reacción separados que impiden la recombinación.

En resumen, uno de los factores que más afecta la actividad fotocatalítica y un aumento en la eficiencia para con la carga de co-catalizador, es el área superficial, ya que los compuestos con más alta área superficial son los mejores productores. Esto se ve reflejado en los compuestos sintetizados. Es el caso de LaN<sub>2</sub>, el cual aumentó su área superficial en casi 50% con la carga de co-catalizador. Otros factores a tener en cuenta son el tipo de transición, la cantidad de agua intercalada y el espaciamiento entre láminas. El valor  $n$  tiene un efecto sobre el área superficial, como se puede apreciar en los compuestos de neodimio principalmente.

En cuanto a la carga de co-catalizador NiOx, se puede decir que no siempre produce un efecto benéfico en la actividad fotocatalítica. El NiO estequiométrico es verde y posee baja conductividad. Pero, al reaccionar con óxidos de metales alcalinos se puede transformar de aislante a un semiconductor de la forma  $A_xNi^{2+}_{1-2x}Ni^{3+}_xO$ . Esta introducción del metal alcalino estabiliza la conductividad tipo p y cambia su color de verde a negro. Los compuestos con baja carga de éste cambian su color a un grisáceo, indicando la presencia del semiconductor negro. Por lo tanto, los iones del metal alcalino (en este caso K) deben haber penetrado a la red de NiO. Además, existe la posibilidad de cationes Ni difundándose en el bulto conformado por octaedros de tántalo-oxígeno. Esta difusión se puede dar de manera más sencilla en compuestos obtenidos por métodos de sol-gel o similares. La actividad catalítica mejora entonces cuando se tiene níquel disuelto (difundido) que cuando se genera aglomeraciones. Esto solo se logra a bajas cargas de co-catalizador, de lo contrario se generan agregados. De esta manera, se introduce un nuevo factor a tener en cuenta en el aumento de la actividad y es el tipo de heterojunta formada en la interfase del semiconductor. Realizar un tratamiento de reducción/oxidación para obtener Ni/NiO, activa la transferencia de carga a través de la junta. La función de trabajo del Ni metal y el NiO son 5.2 y 4.6 eV respectivamente, el alineamiento de los niveles de Fermi forma un contacto tipo óhmico en la interfase Ni/NiO, originando un fácil transporte de carga a través de la junta<sup>100</sup>. Aunque algunos autores como Eng *et al*<sup>42</sup>. no recomiendan este

tratamiento de reducción/oxidación al usar tántalo como átomo central, pero sí al usar titanio o niobio. Por ejemplo, Ikeda *et al*<sup>92</sup>., no lo realizó al tratar pirocloros de tántalo y el resultado fue un trabajo correcto en la producción de hidrógeno, mientras que, los de niobio fueron completamente inactivos. Hu *et al*<sup>101</sup>. por el contrario, realiza el proceso reducción/oxidación para asegurar aún más la vida media de los electrones fotogenerados y disponibles a la espera de un aceptor. En la Tabla 10 se listan las constantes cinéticas determinadas para las producciones de hidrógeno de los seis compuestos desnudos, sobre metanol y agua. Igualmente, para los compuestos impregnados con co-catalizador NiOx. Todos los compuestos mostraron cinética de pseudo-orden cero.

Tabla 10 Constantes cinéticas de pseudo-orden cero para los compuestos sintetizados.

Compuesto/medio o tratamiento	Constante cinética K ( $\mu\text{mol H}_2/\text{min}$ )
LaN2 Agua	0.04756
LaN2 MetOH	0.3909
LaN2.NiOx Agua	0.46733
LaN3 Agua	0.20062
LaN3 MetOH	0.10254
LaN3.NiOx Agua	0.26752
PrN2 Agua	0.15052
PrN2 MetOH	0.05089
PrN2.NiOx Agua	0.12871
PrN3 Agua	0.26167
PrN3 MetOH	0.05794
PrN3.NiOx Agua	0.14969
NdN2 Agua	0.22066
NdN2 MetOH	1.78579
NdN2.NiOx Agua	0.3140
NdN3 Agua	0.16797
NdN3 MetOH	2.11022
NdN3.NiOx Agua	0.35001

Por medio de esta tabla, se puede corroborar el comportamiento fotocatalítico de los compuestos. Por ejemplo, sobre metanol, los compuestos de neodimio (NdN2

y NdN3), sobresalen en su actividad sobre los demás compuestos con constantes cinéticas del orden de hasta 10 veces mayor. Sobre agua, no hay fotocatalizador que sobresalga claramente. Solo el LaN2 muestra una actividad muy baja con respecto a los demás. En cuanto a la carga de co-catalizador, se ratifica lo observado en las gráficas. Los compuestos de neodimio y el LaN2, presentan la mejor actividad en la producción de hidrógeno.

---

## CONCLUSIONES

---

- Las fases obtenidas cristalizan en el grupo espacial P4/mmm en su forma hidratada. Estos compuestos poseen buena cristalinidad y tamaño nanométrico (20-60 nm).
- El tipo de lantánido usado influye directamente sobre el valor del ancho de brecha. Los compuestos con praseodimio y neodimio absorben en la región visible del espectro electromagnético, como se puede observar en su espectro de reflectancia difusa. El tipo de transición para el praseodimio es directa mientras que para lantano y neodimio es indirecta. Por lo tanto, aunque el praseodimio posee un ancho de brecha bajo (región visible), no resulta ser un fotocatalizador muy eficiente en la producción de hidrógeno. Sus transiciones internas entre los orbitales  $4f$  le hace perder eficiencia en la actividad.
- Todos los compuestos poseen agua intercalada, pero la cantidad de agua no muestra una tendencia en la actividad fotocatalítica. El agua intercalada no resulta ser un factor determinante.
- El tipo de lantánido usado en la síntesis influye en el valor del área superficial, al igual que el valor de  $n$ . La tendencia muestra que el neodimio proporciona siempre mayor área superficial. Igualmente, el valor de  $n = 3$  presenta mayor área superficial para cada tipo de lantánido.
- Todos los compuestos son activos en la fotocatálisis para obtener hidrógeno a partir de agua y solución acuosa de agente sacrificante, sin usar un co-catalizador. Con la carga de co-catalizador (NiOx) la actividad se incrementa un poco (compuestos de neodimio y LaN3).

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

1. Guldi, D. Nanostructured and Photoelectrochemical Systems for Solar Photon Conversion. *ChemSusChem* **2**, 185–186 (2009).
2. De Lasa, H., Serrano, B. & Salaiques, M. *Photocatalytic reaction engineering. Photocatalytic Reaction Engineering* 1–187 (Springer, 2005). doi:10.1007/0-387-27591-6
3. Huang, C. P., O'Melia, C. R. & Morgan, J. J. *Aquatic chemistry — Interfacial and interspecies processes. American Chemical Society* (1995). doi:10.1016/0927-7757(96)80456-0
4. Horddeski, M. F. *Alternative fuels : the future of hydrogen*. (CRC Press, 2007).
5. Fanchi, J. R. *Energy: technology and directions for the future. Europhys. Lett* (Elsevier, 2004).
6. Gupta, R. *Hydrogen fuel: production, transport, and storage*. (CRC Press, 2008).
7. Grimes, C., Varghese, O. & Ranjan, S. *Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. 561 (Springer, 2007). doi:10.1007/978-0-387-68238-9
8. Hanjalic, K., Van De Krol, R. & Lekic, A. *Sustainable Energy Technologies. Options and Prospects* (Springer, 2008). doi:10.1007/978-1-4020-6724-2
9. Dresselhaus, M. S. & Thomas, I. L. Alternative energy technologies. *Nature* **414**, 332–337 (2001).
10. Maeda, K. *et al.* Photocatalyst releasing hydrogen from water. *Nature* **440**, 295–295 (2006).
11. Hashimoto, K., Irie, H. & Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 8269–8285 (2005).
12. Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253–278 (2009).
13. Kaneko, M. & Okura, I. Photocatalysis, Science and Technology. (2002).

14. Osterloh, F. E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chem. Mater.* **20**, 35–54 (2008).
15. Maeda, K. & Domen, K. New non-oxide photocatalysts designed for overall water splitting under visible light. *J. Phys. Chem. C* **111**, 7851–7861 (2007).
16. Kudo, A., Kato, H. & Tsuji, I. Strategies for the Development of Visible-light-driven Photocatalysts for Water Splitting. *Chem. Lett.* **33**, 1534–1539 (2004).
17. Lufaso, M. W. Perovskite Synthesis and Analysis Using. (The Ohio State University, 2002).
18. Knapp, M. C. Investigations Into the Structure and Properties of Ordered Perovskites, Layered Perovskites, and Defect Pyrochlores. (The Ohio State University, 2006).
19. Kizaki, H., Kusakabe, K., Nogami, S. & Katayama-Yoshida, H. Generation of nano-catalyst particles by spinodal nano-decomposition in perovskite. *Appl. Phys. Express* **1**, 1040011–1040013 (2008).
20. Jancar, B. J. a N., Suvorov, D. & Valant, M. Microwave dielectric properties of CaTiO<sub>3</sub> – NdAlO<sub>3</sub> ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* 71–72 (2001).
21. Zhang, W., Tang, J. & Ye, J. Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. *J. Mater. Res.* **22**, 1859–1871 (2007).
22. Yamashita, Y., Tada, M., Kakihana, M., Osada, M. & Yoshida, K. Synthesis of RuO<sub>2</sub>-loaded BaTi<sub>n</sub>O<sub>2n + 1</sub> (n = 1, 2 and 5) using a polymerizable complex method and its photocatalytic activity for the decomposition of water. *J. Mater. Chem.* **12**, 1782–1786 (2002).
23. Kudo, A., Okutomi, H. & Kato, H. Photocatalytic Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over K<sub>2</sub>LnTa<sub>5</sub>O<sub>15</sub> Powder. *Chem. Lett.* 1212–1213 (2000). doi:10.1246/cl.2000.1212
24. Beznosikov, B. V & Aleksandrov, K. S. Perovskite-Like Crystals of the Ruddlesden-Popper Series. *Crystallogr. Reports* **45**, 792–798 (2000).
25. Benhamou, R. A., Daoud, M., Zegzouti, a & Elaatmani, M. A synthesis and characterization of lanthanum potassium niobate oxide with tetragonal tungsten bronze (TTB) type structure. *M. J. Condens. Mater* **7**, 82–85 (2006).

26. Lewis, N. S. & Nocera, D. G. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **103**, 15729–15735 (2006).
27. Armaroli, N. & Balzani, V. The hydrogen issue. *ChemSusChem* **4**, 21–36 (2011).
28. Centi, G. & Perathoner, S. Towards solar fuels from water and CO<sub>2</sub>. *ChemSusChem* **3**, 195–208 (2010).
29. European Commission. Hydrogen Energy and Fuel Cells. in *Directorate-General for Research 2003 Directorate-General for Energy and Transport* (European Commission, 2003).
30. Navarro Yerga, R. M., Consuelo Álvarez Galván, M., del Valle, F., Villoria de la Mano, J. a. & Fierro, J. L. G. Water splitting on semiconductor catalysts under visiblelight irradiation. *ChemSusChem* **2**, 471–485 (2009).
31. Turner, J. *et al.* Renewable hydrogen production. *Int. J. Energy Res.* **32**, 379–407 (2008).
32. Viswanathan, B. Photocatalytic processes-Selection Criteria for the Choice of Materials. *Catal. Soc. India* **2**, 71–74 (2003).
33. Currao, a. Photoelectrochemical water splitting. *Chimia (Aarau)*. **61**, 815–819 (2007).
34. Agrafiotis, C., Zygogianni, A., Pagkoura, C., Kostoglou, M. & Konstandopoulos, A. G. Hydrogen production via solar-aided water splitting thermochemical cycles with nickel ferrite: Experiments and modeling. *AIChE J.* **59**, 1213–1225 (2013).
35. Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. *Nature* **414**, 338–344 (2001).
36. Mao, S. S. & Chen, X. Selected nanotechnologies for renewable energy applications. *Int. J. Energy Res.* **31**, 619–636 (2007).
37. Xing, J., Fang, W. Q., Zhao, H. J. & Yang, H. G. Inorganic photocatalysts for overall water splitting. *Chem. - An Asian J.* **7**, 642–657 (2012).
38. Alario, M. A. Materiales para la Energía. *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat* **102**, 21–36 (2008).

39. Zhu, J. & Zäch, M. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **14**, 260–269 (2009).
40. Fujishima, a & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
41. Zhang, J., Xu, Q., Feng, Z., Li, M. & Li, C. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **47**, 1766–1769 (2008).
42. Eng, H. W., Barnes, P. W., Auer, B. M. & Woodward, P. M. Investigations of the electronic structure of d<sup>0</sup> transition metal oxides belonging to the perovskite family. *J. Solid State Chem.* **175**, 94–109 (2003).
43. Tang, J., Durrant, J. R. & Klug, D. R. Mechanism of photocatalytic water splitting in TiO<sub>2</sub>. Reaction of water with photoholes, importance of charge carrier dynamics, and evidence for four-hole chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13885–13891 (2008).
44. Bolt, A. Electrochemistry of Semiconductors. *Curr. Sep.* **17**, 87–91 (1998).
45. Nozik, A. J. & Miller, J. R. Introduction to solar conversion. *Chem. Rev.* **110**, 6503–6570 (2010).
46. Osterloh, F. E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 2294–2320 (2013).
47. Joya, K. S. *et al.* Molecular Catalytic Assemblies for Electrodriven Water Splitting. *Chempluschem* **78**, 35–47 (2012).
48. Nalwa, H. S. Nanostructured Materials and Nanotechnology: Overview. *J. Korean Ceram. Soc.* **40**, 1027–1046 (2003).
49. Kim, Y. H., Salim, S., Huq, M. J. & Mallouk, T. E. Visible light Photolysis of hydrogen Iodide Using Sensitized Layered Semiconductor Particles. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 9561–9563 (1991).
50. Iwase, A., Kato, H. & Kudo, A. Nanosized Au particles as an efficient cocatalyst for photocatalytic overall water splitting. *Catal. Letters* **108**, 7–10 (2006).
51. Ikeda, S. *et al.* Structural effects of titanium(IV) oxide encapsulated in a hollow silica shell on photocatalytic activity for gas-phase decomposition of organics. *Appl. Catal. A Gen.* **369**, 113–118 (2009).

52. Kumar, K. J., Raju, N. R. C. & Subrahmanyam, A. Properties of pulsed reactive DC magnetron sputtered tantalum oxide ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) thin films for photocatalysis. *Surf. Coatings Technol.* **205**, S261–S264 (2011).
53. Rajeshwar, K. Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor-solution interfaces. *J. Appl. Electrochem.* **37**, 765–787 (2007).
54. Nelis, D. *et al.* Synthesis of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (SBT) by means of a soluble Ta (V) precursor. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 2047–2049 (2001).
55. Khan, S. U. M., Al-Shahry, M. & Ingler, W. B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n- $\text{TiO}_2$ . *Science* **297**, 2243–2245 (2002).
56. Nakajima, A. *et al.* Preparation of solid acid carbon coating on the surface of  $\text{TiO}_2$  by photo-CVD of gaseous aromatic hydrocarbons. *Catal. Commun.* **10**, 1670–1673 (2009).
57. Rodríguez-González, V., García-Montelongo, X. L., Garza-Tovar, L. L., Lee, S. W. & Torres-Martínez, L. M. Strontium tantalum oxides with perovskite-type structure: Synthesis and dye photodecomposition properties. *Res. Chem. Intermed.* **35**, 187–196 (2009).
58. Ikeda, S. *et al.* Preparation of  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  by Polymerized Complex Method and Photocatalytic Decomposition of Water. *Chem. Mater.* **10**, 72–77 (1998).
59. Luan, J. *et al.* Structural and photocatalytic properties of novel  $\text{Bi}_2\text{GaVO}_7$ . *Mater. Chem. Phys.* **104**, 119–124 (2007).
60. Kudo, A., Kato, H. & Nakagawa, S. Water Splitting into  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  on New  $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$  (M = Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. B* **104**, 571–575 (2000).
61. Uchida, S., Inoue, Y., Fujishiro, Y. & Sato, T. Hydrothermal synthesis of  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ . *J. Mater. Sci.* **33**, 5125–5129 (1998).
62. Sarahan, M. C. *et al.*  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ -derived photocatalysts for hydrogen evolution from water: Nanoscrolls versus nanosheets. *J. Solid State Chem.* **181**, 1678–1683 (2008).
63. Compton, O. C. & Osterloh, F. E. Niobate nanosheets as catalysts for photochemical water splitting into hydrogen and hydrogen peroxide. *J. Phys. Chem. C* **113**, 479–485 (2009).

64. Miseki, Y., Kato, H. & Kudo, A. Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Ba<sub>5</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> Photocatalysts with Layered Perovskite Structure Prepared by Polymerizable Complex Method. *Chem. Lett.* **35**, 1052–1053 (2006).
65. Wei, Y., Huang, Y., Cheng, H. & Wu, J. Effect of tantalum substitution for titanium in layered perovskite type K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> photocatalytic property. *Chinese J. Mater. Res.* **22**, 93–97 (2008).
66. Li, B., Hakuta, Y. & Hayashi, H. Hydrothermal synthesis of crystalline rectangular titanoniobate particles. *Chem. Commun. (Camb)*. 1732–1734 (2005). doi:10.1039/b418002j
67. Kato, H. & Kudo, A. New tantalate photocatalysts for water decomposition into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Chem. Phys. Lett.* **295**, 487–492 (1998).
68. Otsuka, H. *et al.* Photocatalytic Performance of Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> to Decomposition of H<sub>2</sub>O into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Chem. Lett.* **34**, 822–823 (2005).
69. Kudo, A., Shibata, T. & Kato, H. Ultraviolet Luminescence of Rb<sub>4</sub>Ta<sub>6</sub>O<sub>17</sub> with a Layered Structure. *Chem. Lett.* 959–960 (1999). doi:10.1246/cl.1999.959
70. Crosnier-Lopez, M. P., Duroy, H. & Fourquet, J. L. Synthesis and crystal Structure of New Layered Perovskite Compounds: Li<sub>2</sub>La<sub>0.833</sub>(Nb<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>)O<sub>7</sub> and Li<sub>2</sub>La<sub>2.25</sub>(Nb<sub>1.25</sub>Ti<sub>2.75</sub>)O<sub>13</sub>. *Mater. Res. Bull.* **34**, 179–191 (1999).
71. Rajeshwar, K., McConnell, R. & Licht, S. *Solar hydrogen generation. Toward a Renewable Energy Future* (2008).
72. Toda, K., Teranishi, T., Ye, Z. G., Sato, M. & Hinatsu, Y. Structural chemistry of new ion-exchangeable tantalates with layered perovskite structure: New Dion-Jacobson phase MCa<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (M = alkali metal) and Ruddlesden-Popper phase Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. *Mater. Res. Bull.* **34**, 971–982 (1999).
73. Liang, Z. *et al.* Synthesis, crystal structure, and photocatalytic activity of a new two-layer Ruddlesden-Popper phase, Li<sub>2</sub>CaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J. Solid State Chem.* **181**, 964–970 (2008).
74. Toda, K. *et al.* Synthesis and structure determination of reduced tantalates, Li<sub>2</sub>LaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Li<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub> and Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Ta<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, with a layered perovskite stru. *J. Mater. Chem.* **9**, 799–803 (1999).
75. Maeda, K. *et al.* Overall water splitting using (oxy)nitride photocatalysts. *Pure Appl. Chem.* **78**, 2267–2276 (2006).

76. Kim, Y. H. & Woodward, P. M. Syntheses and characterizations of complex perovskite oxynitrides  $\text{LaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_2\text{N}$ ,  $\text{LaMg}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_{5/2}\text{N}_{1/2}$ , and  $\text{BaSc}_{0.05}\text{Ta}_{0.95}\text{O}_{2.1}\text{N}_{0.9}$ . *J. Solid State Chem.* **180**, 3224–3233 (2007).
77. Hara, M., Takata, T., Kondo, J. N. & Domen, K. Photocatalytic reduction of water by TaON under visible light irradiation. *Catal. Today* **90**, 313–317 (2004).
78. Li, Y., Wu, J., Huang, Y., Huang, M. & Lin, J. Photocatalytic water splitting on new layered perovskite  $\text{A}_{2.33}\text{Sr}_{0.67}\text{Nb}_5\text{O}_{14.335}$  (A=K, H). *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 7927–7933 (2009).
79. Yamasita, D., Takata, T., Hara, M., Kondo, J. N. & Domen, K. Recent progress of visible-light-driven heterogeneous photocatalysts for overall water splitting. *Solid State Ionics* **172**, 591–595 (2004).
80. Günther, E., Hagenmayer, R. & Jansen, M. Structural Investigations on the Oxidinitrides  $\text{SrTaO}_2\text{N}$ ,  $\text{CaTaO}_2\text{N}$  and  $\text{LaTaON}_2$  by Neutron and X-ray Powder Diffraction. *Z. Anorg. Allg. Chem* **626**, 1519–1525 (2000).
81. Liu, J. W., Chen, G., Li, Z. H. & Zhang, Z. G. Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped  $\text{SrTiO}_3$ . *J. Solid State Chem.* **179**, 3704–3708 (2006).
82. Hara, M. *et al.*  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  and TaON as Novel Photocatalysts Responding to Visible Light. *Sci. an Technol. Catal.* 169–172 (2002).
83. Hara, M. *et al.* TaON and  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  as new visible light driven photocatalysts. *Catal. Today* **78**, 555–560 (2003).
84. Mariappan, C. R., Galven, C., Crosnier-Lopez, M. P., Le Berre, F. & Bohnke, O. Synthesis of nanostructured  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  powder by a Pechini-type polymerizable complex method. *J. Solid State Chem.* **179**, 450–456 (2006).
85. Takahashi, H. *et al.* Synthesis of NiO-loaded  $\text{KTiNbO}_5$  photocatalysts by a novel polymerizable complex method. *J. Alloys Compd.* **285**, 77–81 (1999).
86. Hwang, D. W. *et al.* Photocatalytic Water Splitting over Highly Donor-Doped (110) Layered Perovskites. *J. Catal.* **193**, 40–48 (2000).
87. Sayama, K. ;, Arakawa, H. & Domen, K. Photocatalytic water splitting on nickel intercalated  $\text{A}_4\text{Ta}_x\text{Nb}_{6-x}\text{O}_{17}$  ( A = K , Rb ). *Catal. Today* **28**, 175–182 (1996).

88. Fu, X. *et al.* Photocatalytic reforming of glucose over La doped alkali tantalate photocatalysts for H<sub>2</sub> production. *Catal. Commun.* **12**, 184–187 (2010).
89. Chiou, Y.-C., Kumar, U. & Wu, J. C. S. Photocatalytic splitting of water on NiO/InTaO<sub>4</sub> catalysts prepared by an innovative sol-gel method. *Appl. Catal. A Gen.* **357**, 73–78 (2009).
90. Zou, Z., Ye, J., Sayama, K. & Arakawa, H. Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Nature* **414**, 625–627 (2001).
91. Li, D. *et al.* Photocatalytic H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> evolution over A-site deficient perovskite-type compounds La<sub>1/3</sub>MO<sub>3</sub> (M=Nb, Ta) from aqueous solutions. *Int. J. Photoenergy* **2007**, 1–7 (2007).
92. Ikeda, S., Fubuki, M., Takahara, Y. K. & Matsumura, M. Photocatalytic activity of hydrothermally synthesized tantalate pyrochlores for overall water splitting. *Appl. Catal. A Gen.* **300**, 186–190 (2006).
93. Zhong, T. *et al.* Synthesis and characterization of layered niobate K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> thin films by niobium-chelated precursor. *J. Cryst. Growth* **285**, 201–207 (2005).
94. Compton, O. C., Carroll, E. C., Kim, J. Y., Larsen, D. S. & Osterloh, F. E. Calcium niobate semiconductor nanosheets as catalysts for photochemical hydrogen evolution from water. *J. Phys. Chem. C* **111**, 14589–14592 (2007).
95. Sayama, K. *et al.* Photocatalytic activity and reaction mechanism of Pt-intercalated K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> catalyst on the water splitting in carbonate salt aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **114**, 125–135 (1998).
96. Shimizu, K., Itoh, S., Hatamachi, T., Kitayama, Y. & Kodama, T. Pillaring of Ruddlesden–Popper perovskite tantalates, H<sub>2</sub>ATa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Sr or La<sub>2/3</sub>), with n-alkylamines and oxide nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **16**, 773 (2006).
97. Wang, X. *et al.* Synthesis and Photoelectrochemical Behavior of Nitrogen-doped NaTaO<sub>3</sub>. *Chem. Lett.* **38**, 214–215 (2009).
98. Li, Z. H., Chen, G. & Liu, J. W. Electron structure and optical absorption properties of cubic and orthorhombic NaTaO<sub>3</sub> by density functional theory. *Solid State Commun.* **143**, 295–299 (2007).

99. Iwase, A., Kato, H. & Kudo, A. A Novel Photodeposition Method in the Presence of Nitrate Ions for Loading of an Iridium Oxide Cocatalyst for Water Splitting. *Chem. Lett.* **34**, 946–947 (2005).
100. Kitano, M., Tsujimaru, K. & Anpo, M. Decomposition of water in the separate evolution of hydrogen and oxygen using visible light-responsive TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts: Effect of the work function of the substrates on the yield of the reaction. *Appl. Catal. A Gen.* **314**, 179–183 (2006).
101. Hu, C. C. & Teng, H. Structural features of p-type semiconducting NiO as a co-catalyst for photocatalytic water splitting. *J. Catal.* **272**, 1–8 (2010).
102. Chen, S. Q., Wang, H. & Liu, Y. Perovskite La-St-Fe-O (St=Ca, Sr) supported nickel catalysts for steam reforming of ethanol: The effect of the A site substitution. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 7995–8005 (2009).
103. Kudo, A. & Kato, H. Effect of lanthanide-doping into NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts for efficient water splitting. *Chem. Phys. Lett.* **331**, 373–377 (2000).
104. Hu, C. C. & Teng, H. Influence of structural features on the photocatalytic activity of NaTaO<sub>3</sub> powders from different synthesis methods. *Appl. Catal. A Gen.* **331**, 44–50 (2007).
105. Li, X. & Zang, J. Hydrothermal synthesis and characterization of Lanthanum-doped NaTaO<sub>3</sub> with high photocatalytic activity. *Catal. Commun.* **12**, 1380–1383 (2011).
106. Kudo, A. Photocatalysis and solar hydrogen production. *Pure Appl. Chem.* **79**, 1917–1927 (2007).
107. Kato, H. & Kudo, A. Highly efficient decomposition of pure water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts. *Catal. Letters* **58**, 153–155 (1999).
108. Kato, H., Asakura, K. & Kudo, A. Highly Efficient Water Splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Lanthanum-Doped NaTaO<sub>3</sub> Photocatalysts with High Crystallinity and Surface Nanostructure. *J. Am. Chem. Soc* **125**, 3082–3089 (2003).
109. Sasaki, Y., Nemoto, H., Saito, K. & Kudo, A. Solar water splitting using powdered photocatalysts driven by Z-schematic interparticle electron transfer without an electron mediator. *J. Phys. Chem. C* **113**, 17536–17542 (2009).
110. Yang, H., Guo, L., Yan, W. & Liu, H. A novel composite photocatalyst for water splitting hydrogen production. *J. Power Sources* **159**, 1305–1309 (2006).

111. Andrew Frame, F. *et al.* First demonstration of CdSe as a photocatalyst for hydrogen evolution from water under UV and visible light. *Chem. Commun. (Camb)*. 2206–2208 (2008). doi:10.1039/b718796c
112. Ou, Y., Lin, J., Fang, S. & Liao, D. MWNT-TiO<sub>2</sub>:Ni composite catalyst: A new class of catalyst for photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from water under visible light illumination. *Chem. Phys. Lett.* **429**, 199–203 (2006).
113. Crosnier-Lopez, M. P., Le Berre, F. & Fourquet, J. L. Synthesis and Crystal Structure of Two New Layered Perovskite Phases K<sub>2</sub>La<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Li<sub>2</sub>La<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Z. Anorg. Allg. Chem* **628**, 2049–2056 (2002).
114. Shimizu, K. I. *et al.* Photocatalytic water splitting on ni-intercalated ruddlesden-popper tantalate H<sub>2</sub>La<sub>2/3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Chem. Mater.* **17**, 5161–5166 (2005).
115. Ikeda, S. *et al.* Preparation of a high active photocatalyst, K<sub>2</sub>La<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, by polymerized complex method and its photocatalytic activity of water splitting. *J. Mater. Res.* **13**, 852–855 (1998).
116. Yoshino, M., Kakihana, M., Cho, W., Kato, H. & Kudo, A. Polymerizable complex synthesis of pure Sr<sub>2</sub>Nb<sub>x</sub>Ta<sub>2-x</sub>O<sub>7</sub> solid solutions with high photocatalytic activities for water decomposition into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Chem. Mater.* **14**, 3369–3376 (2002).
117. Kim, H. G., Hwang, D. W., Bae, S. W., Jung, J. H. & Lee, J. S. Photocatalytic water splitting over La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> synthesized by the polymerizable complex method. *Catal. Letters* **91**, 193–198 (2003).
118. Takagaki, A. *et al.* Highly Dispersed Niobium Catalyst on Carbon Black by Polymerized Complex Method as PEFC Cathode Catalyst. *J. Electrochem. Soc.* **156**, B811 (2009).
119. Larson Von Dreele, R.B, a C. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory (1994). at <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>>
120. Dann, S. E. *Reactions and Characteriazation of Solids*. (Royal Society of Chemistry, 2000).
121. Yoshioka, K., Petrykin, V., Kakihana, M., Kato, H. & Kudo, A. The relationship between photocatalytic activity and crystal structure in strontium tantalates. *J. Catal.* **232**, 102–107 (2005).

122. Brese, N. E. & O'Keeffe, M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **47**, 192–197 (1991).
123. Brown, I. D. & Altermatt, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* **41**, 244–247 (1985).
124. Le Berre, F., Crosnier-Lopez, M. P., Laligant, Y. & Fourquet, J. L. Synthesis and crystal structure of  $K_2Sr_{1.5}Ta_3O_{10}$  and  $K_2Sr_{1.5}Ta_3O_{10}\cdot H_2O$ : two new layered perovskite compounds. *J. Mater. Chem.* **12**, 258–263 (2002).
125. Brese, N. E. & O'Keeffe, M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **47**, 192–197 (1991).
126. Huang, Y., Li, Y., Wei, Y., Huang, M. & Wu, J. Photocatalytic property of partially substituted Pt-intercalated layered perovskite,  $ASr_2Ta_xNb_{3-x}O_{10}$  (A=K, H; X=0, 1, 1.5, 2 and 3). *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 1019–1027 (2011).
127. Seibel, H. Psuedo-oxides: property tailoring through the integration of nitrogen and fluorine. (The Ohio State University, 2009).
128. Machida, M., Yabunaka, J., Kijima, T. & Matsushima, S. Electronic structure of layered tantalates photocatalysts,  $RbLnTa_2O_7$  (Ln = La, Pr, Nd, and Sm). *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 545–550 (2001).
129. Machida, M., Yabunaka, J. & Kijima, T. Synthesis and Photocatalytic Property of Layered Perovskite Tantalates,  $RbLnTa_2O_7$  (Ln = La, Pr, Nd, and Sm). *Chem. Mater.* **12**, 812–817 (2000).
130. Ramirez-De-Arellano, J. M., Ruiz-Chavarría, S., Valencia-Sánchez, H., Tavizon, G. & De La Mora, P. Evaluation of the band-gap of Ruddlesden-Popper tantalates. *Comput. Mater. Sci.* **93**, 160–163 (2014).
131. Tang, X., Ye, H., Liu, H., Ma, C. & Zhao, Z. Photocatalytic splitting of water under visible-light irradiation over the NiOx-loaded  $Sm_2InTaO_7$  with 4f-d10-d0 configuration. *J. Solid State Chem.* **183**, 192–197 (2010).
132. Machida, M., Mitsuyama, T., Ikeue, K., Matsushima, S. & Arai, M. Photocatalytic property and electronic structure of triple-layered perovskite tantalates,  $MCa_2Ta_3O_{10}$  (M = Cs, Na, H, and  $C_6H_{13}NH_3$ ). *J. Phys. Chem. B* **109**, 7801–7806 (2005).

133. Uno, M. *et al.* Photoelectrochemical study of lanthanide zirconium oxides,  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (Ln = La, Ce, Nd and Sm). *J. Alloys Compd.* **420**, 291–297 (2006).
134. Mitsuyama, T., Tsutsumi, A., Sato, S., Ikeue, K. & Machida, M. Relationship between interlayer hydration and photocatalytic water splitting of  $\text{A}'_{1-x}\text{Na}_x\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}'=\text{K}$  and  $\text{Li}$ ). *J. Solid State Chem.* **181**, 1419–1424 (2008).
135. Abe, R., Ikeda, S., Kondo, J. N., Hara, M. & Domen, K. Novel methods for preparation of ion-exchangeable thin films. *Thin Solid Films* **343-344**, 156–159 (1999).
136. Le Berre, F., Crosnier-Lopez, M. P. & Fourquet, J. L. Structural and thermal studies of  $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ , a protonated layered perovskite. *Mater. Res. Bull.* **41**, 825–833 (2006).
137. Li, Y., Chen, G., Zhou, C. & Li, Z. Photocatalytic Water Splitting Over a Protonated Layered Perovskite Tantalate  $\text{H}_{1.81}\text{Sr}_{0.81}\text{Bi}_{0.19}\text{Ta}_2\text{O}_7$ . *Catal. Letters* **123**, 80–83 (2008).
138. Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* **57**, 603–619 (1985).
139. Thommes, M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik* **82**, 1059–1073 (2010).
140. He, Y., Zhu, Y. & Wu, N. Synthesis of nanosized  $\text{NaTaO}_3$  in low temperature and its photocatalytic performance. *J. Solid State Chem.* **177**, 3868–3872 (2004).
141. Jitputti, J., Pavasupree, S., Suzuki, Y. & Yoshikawa, S. Synthesis, structural characterization, and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method. in *The 2<sup>nd</sup> Joint International Conference on 'Sustainable Energy and Environment (SEE 2006)'* (2006).
142. Kominami, H. *et al.* Stoichiometric decomposition of water by titanium(IV) oxide photocatalyst synthesized in organic media: Effect of synthesis and irradiation conditions on photocatalytic activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4102–4106 (2001).
143. Zhu, Y. *et al.* Preparation and performances of nanosized  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  powder photocatalyst. *J. Solid State Chem.* **178**, 224–229 (2005).

144. Barré, M., Crosnier-Lopez, M. P., Le Berre, F., Suard, E. & Fourquet, J. L. Synthesis and structural study of a new NASICON-type solid solution:  $\text{Li}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ . *J. Solid State Chem.* **180**, 1011–1019 (2007).
145. Sato, Y. *et al.* Synthesis of  $(\text{Ca}_x\text{La}_{1.00-x})(\text{Ba}_{1.75-x}\text{La}_{0.25+x})\text{Cu}_3\text{O}_z$  tetragonal siperconductor by amorphous metal complex method. *Solid State Ionics* **151**, 299–304 (2002).
146. Jitputti, J., Pavasupree, S., Suzuki, Y. & Yoshikawa, S. Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method. *J. Solid State Chem.* **180**, 1743–1749 (2007).
147. Sayama, K. & Arakawa, H. Effect of carbonate salt addition on the photocatalytic decomposition of liquid water over Pt– $\text{TiO}_2$  catalyst. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1647–1654 (1997).

---

## **PUBLICACIONES**

---



# Synthesis and characterisation of $K_2[\text{LnTa}_3\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Pr, Nd): cation-deficient layered perovskite tantalates for water photolysis

Hoover Valencia-Sanchez, Heriberto Pfeiffer, Dwight Acosta, Alicia Negrón-Mendoza, and Gustavo Tavizon

**Abstract:** Compounds with the nominal formula  $K_2[\text{LnTa}_3\text{O}_{10}]$  (Ln = La, Nd, Pr), crystallising in a cation-deficient Ruddlesden-Popper structure, were prepared by the Pechini (polymeric complex) method. The crystal structures of the hydrated form of these compounds were determined by Rietveld analysis of the X-ray powder diffraction data and high-resolution transmission electron microscopy. The samples were also analysed to determine their specific areas (Brunauer-Emmett-Teller method) and degree of hydration (thermogravimetric analysis) and were tested as photocatalysts in the photocatalytic production of  $\text{H}_2$  from water. The activity to produce  $\text{H}_2$  from pure water decreased in the order  $\text{Pr} > \text{La} > \text{Nd}$ . The  $\text{NiO}_x$  impregnation on the surface of the photocatalysts had no notable effect on the photocatalytic activity.

**Key words:** rare-earth tantalates, water photolysis, hydrogen production, photocatalysis, Ruddlesden-Popper tantalates.

**Résumé :** Des composés de formule brute  $K_2[\text{LnTa}_3\text{O}_{10}]$  (Ln = La, Nd, Pr), cristallisant sous forme d'une structure de Ruddlesden-Popper pauvre en cations, ont été synthétisés selon la méthode de Pechini (méthode des complexes polymérisables). La structure cristalline de la forme hydratée de ces composés a été déterminée par l'analyse de Rietveld des données de diffraction de rayons X sur poudres et par microscopie électronique en transmission à haute résolution. On a également analysé les échantillons afin de déterminer leur surface spécifique (en s'appuyant sur la théorie Brunauer-Emmett-Teller) et leur degré d'hydratation (par analyse thermogravimétrique) et ces derniers ont été mis à l'essai comme photocatalyseurs dans la production de  $\text{H}_2$  à partir de l'eau. La production de  $\text{H}_2$  à partir d'eau pure a diminué selon l'ordre  $\text{Pr} > \text{La} > \text{Nd}$ . L'imprégnation de la surface des photocatalyseurs par de l'oxyhydroxyde de nickel ( $\text{NiO}_x$ ) n'a aucun effet notable sur l'activité photocatalytique. [Traduit par la Rédaction]

**Mots-clés :** tantalates de terre rare, photolyse de l'eau, production d'hydrogène, photocatalyse, tantalates Ruddlesden-Popper.

## Introduction

Tantalum oxide based compounds crystallising in the Ruddlesden-Popper (RP) structure have recently attracted much attention due their ion-exchange<sup>1-4</sup> and intercalation<sup>5-7</sup> properties and as catalysts for hydrogen generation from water splitting.<sup>8-10</sup> Additionally, high proton conductivity has been recently reported<sup>11</sup> in randomly oriented grains of  $\text{H}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$  and  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ . In their anhydrous form, the  $K_2[\text{Ln}_{n-1}\text{Ta}_n\text{O}_{3n+1}]$  RP tantalates correspond to the formula  $A'_2[A_{n-1}B_n\text{O}_{3n+1}]$ , where  $A'$  is often an alkali metal,  $A$  is a rare-earth metal,  $B$  is a transition metal, and  $n$  defines the number of  $\text{BO}_6$  octahedra-forming perovskite layers.<sup>12</sup> In this structure, there are two  $A'$  interlayer cations per formula unit interconnecting the  $n$  perovskite sheets. Most of the compounds of the RP series with  $B = \text{Ti}$  and (or)  $\text{Ta}$  crystallise in the space group (SG)  $I4/mmm$  (No. 139), which consists of perovskite blocks separated by rock-salt-type  $A'O$  blocks. This structure produces a staggered arrangement in which two contiguous perovskite blocks are shifted by  $(a+b)/2$  in the crystal cell. During intercalation of water into the RP structure, the water molecules form new layers inside the rock-salt-type block<sup>13</sup> and a structural change from  $I4/mmm$  to  $P4/mmm$  (No. 123) SG occurs.<sup>14</sup> As reported for several layered tantalates with

photocatalytic water-splitting activity,<sup>8,9,15,16</sup> the interlayer hydration plays a key role because the intercalated water molecules are accessible to the active sites responsible for the photocatalytic reaction.

With the aim of investigating the synthetic route and the main crystal features of hydrated layered tantalates and exploring the effect of the partially filled 4f shell cations (Pr, Nd) on the photocatalytic activity of RP tantalates, a study of the  $K_2[\text{LnTa}_3\text{O}_{10}]$  (Ln = La, Pr, and Nd) series of compounds is presented. These compounds were synthesised via the Pechini method that results in good crystallinity of the samples and large specific areas, as these characteristics are important in the heterogeneous photocatalytic process of these systems.<sup>17</sup> The compounds synthesised in this work are lanthanide-deficient (one Ln per formula unit) and, as reported for the  $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$  tantalate,<sup>18</sup> the role played by these lanthanides in the neighbourhood of the  $\text{TaO}_6$  octahedra cannot be considered as that of a "spectator" in the band gap behaviour of these layered perovskite tantalates.

## Experiments and results

### Preparation of samples

Samples with the general formula  $K_2[\text{LnTa}_3\text{O}_{10}]$ , with Ln = La, Pr, and Nd, were prepared by the Pechini method<sup>19-21</sup> in which nitrates

Received 4 August 2014. Accepted 11 November 2014.

H. Valencia-Sanchez\* and G. Tavizon. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México D.F.

H. Pfeiffer. Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México D.F.

D. Acosta. Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México D.F.

A. Negrón-Mendoza. Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México D.F.

Corresponding author: Gustavo Tavizon (e-mail: gtavizon@unam.mx).

\*Present address: Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira Colombia.

of the respective lanthanides ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (all of them Aldrich, 99.9%), tantalum chloride ( $\text{TaCl}_5$ , Aldrich, 99.99%), and potassium carbonate ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Aldrich, 99.995%) were dissolved in methanol in the cationic proportion 2:1:3. An excess, 100% of  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , was added to compensate for the volatility of the oxide form at high temperature. Then, the temperature was increased to 80 °C and ethylene glycol was added to facilitate the solubility of the salts. The solution was fully translucent and free of precipitates and suspended particles. At this step and with vigorous stirring, citric acid was added to enhance the solubility and form a condensation polymer until the solution became a viscous brown gel. These gels were slowly heated in a high-alumina crucible to 450 °C for 2 h and black, highly porous solids were formed. These solids were then finely ground for a subsequent calcination at 850 °C for 48 h. Later, the compounds were suspended in water with stirring for approximately 30 min to dissolve the potassium excess and obtain the hydrated phases (HPs). The resulting HPs of the lanthanide tantalates were  $\text{K}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (LaN3) (white powders),  $\text{K}_2\text{PrTa}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (PrN3) (pale-yellow powders), and  $\text{K}_2\text{NdTa}_3\text{O}_{10} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$  (NdN3) (pale-purple powders). As previously reported by Crosnier-Lopez et al.<sup>22</sup> for  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ , the Ln tantalates undergo rapid hydration when the samples are stored under ambient conditions. Therefore, the crystal structure, X-ray diffraction (XRD), high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), specific surface area, thermal analysis, and catalytic behaviour in the water photolysis reaction correspond to the hydrated form of the lanthanide tantalate,  $\text{K}_2\text{LnTa}_3\text{O}_{10}$  (LnN3) (Ln = La, Pr, Nd).

To prepare the  $\text{NiO}_x$ -loaded photocatalyst, a 0.5% (w/w) (2 mL) nickel nitrate aqueous solution was loaded onto the surface of the LnN3 powders (2 g) using the impregnation method. The Ni-loaded LnN3 powders were first calcined at 350 °C for 1 h in air and then to 450 °C for 2 h. The powders were then reduced in  $\text{H}_2$  atmosphere ( $\text{H}_2/\text{Ar}$  5%) at 500 °C for 2 h. Finally, the powders were exposed to an  $\text{O}_2$  flux at 200 °C for 1 h. The photocatalytic water-splitting activities of the HPs of the rare-earth tantalates, LnN3, under UV radiation were examined using an inner irradiation quartz cell with a gas closed circulating system. The photocatalyst powder (0.5 g) was dispersed in deionised water (or a methanol-water mixture) (500 mL) using a magnetic stirrer. The light source was a 400 W high-pressure mercury lamp. The amount of hydrogen evolved was determined using a thermal conductivity sensor of a gas chromatograph (Varian Aerograph 1400, Ar carrier, stainless steel column, 40/60 mesh) through a gas sampler (3  $\text{cm}^3$ ) that was directly connected to the reaction system to avoid any contamination from air.

#### Characterisation

XRD patterns of powders were gathered using a Siemens D-5000 diffractometer in a Bragg-Brentano geometry configuration ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$  radiation,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) in air at room temperature with the operating conditions of 35 kV and 35 mA. For the three hydrated compounds, the scanning angular range was  $15^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  with a step scan of  $0.02^\circ/10 \text{ s}$ . Rietveld analyses were performed using the General Structure Analysis System<sup>23</sup> (GSAS package) code with the graphical user interface EXPGUI.<sup>24</sup> After full hydration of the samples by continuous washing with deionised water, thermogravimetric analyses (TGA) were performed using a TGA Q50 (TA Instruments) with a heating rate of  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  in airflow from room temperature to 1000 °C.

HRTEM analyses of the hydrated samples were performed using a JEOL 2010-TEM/STEM microscope operated at 200 kV. The samples were softly ground to obtain fine powders and then dispersed in deionised water using an ultrasonic bath. A drop of this suspension was placed on a carbon-coated copper grid. Crystallographic information for the compounds was derived from the HRTEM micrographs and studied and analysed using the commercial Digital Micrograph computing programme.<sup>25</sup> The electronic spectra (diffuse reflectance) were measured on a Cary 5E UV-Vis-NIR spectrophotometer in the 250–700 nm range. To determine the

surface area,  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms were obtained using a Bel Japan Minisorp-II instrument. All the samples were previously degassed at 200 °C under vacuum conditions for 4 h.

#### Results and discussion

The XRD patterns of the HPs of LnN3 (Ln = La, Pr, Nd) and the results of the crystal structure refinements are shown in Fig. 1. As expected from the isostructural character of the samples, the XRD patterns of the samples look quite similar. Rietveld refinement analyses were performed to assure that the main product of the Pechini synthetic led to the RP series of compounds with  $n = 3$ . The formation of the  $n = 3$  phase was also supported by HRTEM (see below). Likewise, the wide character of the main reflections observed in these patterns must be associated with the small size of crystallites obtained by the Pechini method of synthesis. In this synthetic route, an important element to consider is the calcination temperature because once this temperature exceeds 900 °C, undesired tungsten-bronze-type compounds appear in the XRD patterns.<sup>26</sup>

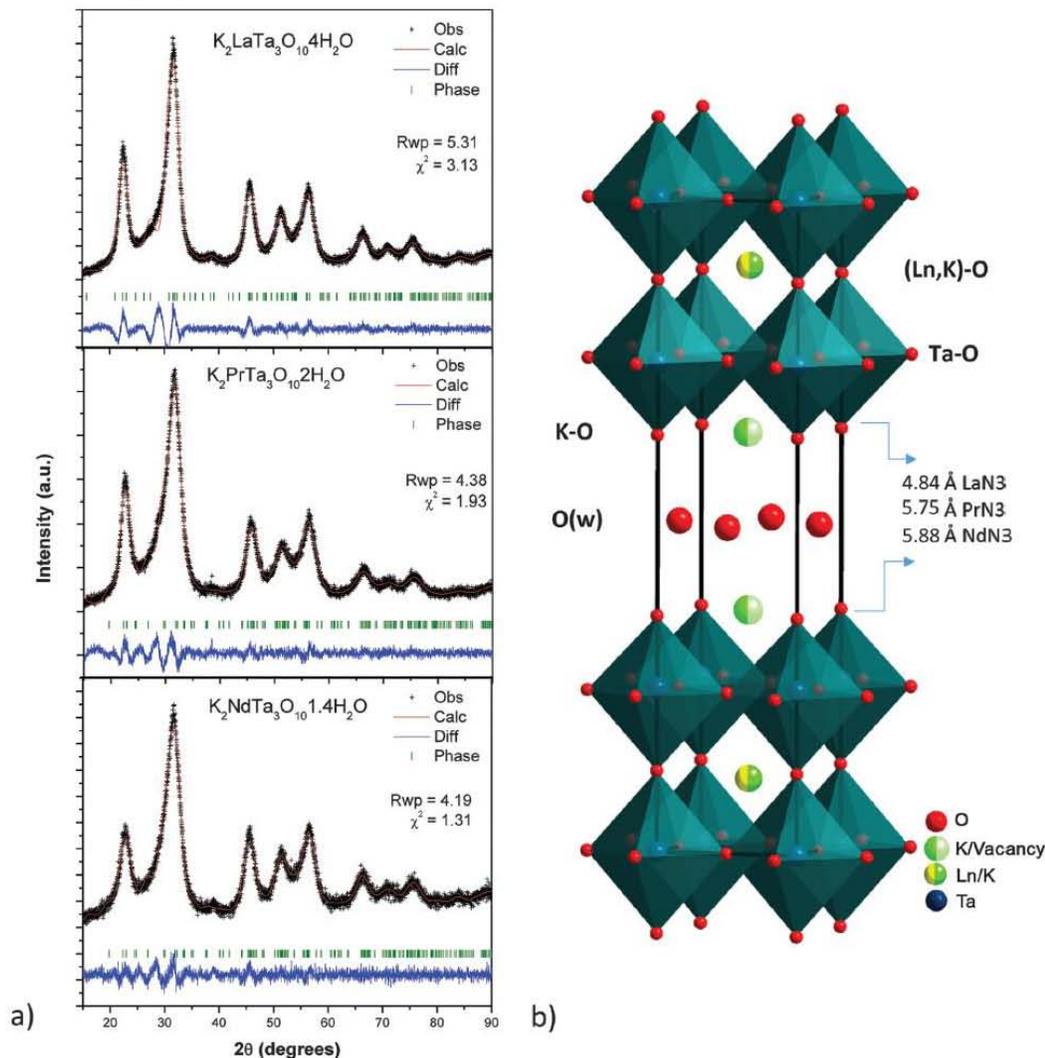
To determine the number of hydrating water molecules in the samples, dynamic TGA was performed and the compounds were heated under airflow from 25 to 1000 °C ( $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ). To consider only the water molecules intercalated into the crystal structure, neglecting water molecules at the crystal surface, the weight loss considered was from 100 °C. According to these TGA, the number of hydration water molecules for LaN3, PrN3, and NdN3 is 4.0, 2.0, and 1.42, respectively. A plot of this thermal behaviour is presented in Fig. 2. As observed in this plot, the number of intercalated water molecules is different for each lanthanide, decreasing in the order LaN3 > PrN3 > NdN3. As can be seen in Fig. 1b, this order is the same as that of the K–O/K–O interplanar distance in the crystal structure, and it is possible that this number of water molecules present in each structure depends on its relative ability to fix them by dipole-ion interactions.

As previously reported for alkaline laminar tantalates (except  $\text{Li}^{9,15,16,22}$  and  $\text{Cs}$  and  $\text{Rb}^{27}$ ), these compounds exhibit spontaneous water intercalation when exposed to air under ambient conditions.<sup>22,28,29</sup> As occurs in other laminar compounds of the RP series as  $\text{K}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , water intercalation produces a change in the symmetry due to a  $(a + b)/2$  sliding of the central slab relative to the adjacent slabs.<sup>30</sup> The SG for all of the LnN3 HPs is P4/mmm and the diffraction patterns are presented in Fig. 1. To the best of our knowledge, the NdN3 and PrN3 rare-earth tantalates crystallising in the RP-type structure represent new compounds containing only  $\text{Ta}^{5+}$  reported to date.<sup>31</sup> We assume that in the anhydrous phase, these systems are isostructural to  $\text{K}_2\text{CaNaTa}_3\text{O}_{10}$ , which consists of  $\text{CaNaTa}_3\text{O}_{10}^{2-}$  triple-layer perovskite slabs interleaved with  $\text{K}^+$  in a rock-salt-type layer; these perovskite layers are staggered along the (110) direction.<sup>31</sup> These systems crystallise in the P4/mmm SG and are isostructural with  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>3,14</sup>

#### Structural description of the HPs of $\text{K}_2\text{LnTa}_3\text{O}_7$ (Ln = La, Pr, Nd)

For the Rietveld analysis of the  $\text{K}_2\text{LnTa}_3\text{O}_7$  compounds, P4/mmm SG was attempted<sup>3</sup> and the water molecule position was the 2e Wyckoff site (0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2); however, its occupancy was not refined and the different water stoichiometries of the compounds correspond to those estimated from thermal analysis. However, the values of the isotropic thermal parameters for O(w) (oxygen atom of the water molecule) are acceptable for LaN3, PrN3, and NdN3, considering the interlayer distance in which these molecules are located. Site occupancy refinements of Ta and O were also omitted because of the low volatility (and very low solubility in water) of the metal oxide and the stability of the oxidation state of Ta. On the other hand, according to the Rietveld refinements, better numerical results were obtained using 0.5 as the 2 h site occupation factor for the K and lanthanide cations; that means that the lanthanide vacancy is better distributed on the K crystallographic position, with

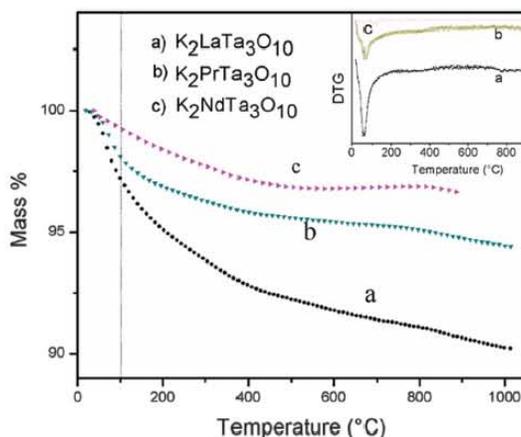
Fig. 1. (a) XRD patterns and Rietveld structure refinements of the HPs of  $K_2LaTa_3O_{10}$ ,  $K_2PrTa_3O_{10}$ , and  $K_2NdTa_3O_{10}$  obtained at room temperature. The peak width is associated with the loss of crystallinity and the very small size of the crystallites. (b) Crystal structure model used in the Rietveld refinement of the HPs of  $K_2LnTa_3O_{10}$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ). This figure shows the P4/mmm SG in which the water molecules (only the oxygen atom, O(w), in red is shown) were intercalated. The interlayer spaces of the intercalated water molecules were evaluated using Rietveld refinements. See Table 1. Colour in online version only.



the partial migration of K towards the lanthanide vacancy site. A similar situation has been proposed to occur for the anhydrous  $K_2La_{2/3}Ta_2O_7$  and  $K_2Sr_{3/7}Ta_3O_{10}$  phases.<sup>32</sup> Considering the  $ab$  plane as that formed by the O(2) at the 4i Wyckoff position (see Fig. 1), Ta rises from this plane and the Ta-O(2)-Ta angle is  $168.38^\circ$  (LaN3),  $165.87^\circ$  (PrN3), and  $164.04^\circ$  (NdN3). In the LnN3 series, the largest angle corresponds to the highest  $H_2O/Ta$  ratio. For the cell parameters of the LnN3 tantalates, as can be observed in Table 1, there is no correlation between the lanthanide ionic radii (1.36, 1.31, and 1.27 Å for  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,

and  $Nd^{3+}$ , respectively, all of which are in coordination 12),<sup>32</sup> and the values of the  $a$  and  $c$  parameters or with the water content in the crystal structure of the HPs. However, the distance between octahedral layers in the HPs decreases as the number of intercalated water molecules increases, most likely due to the electrostatic effect of the water molecules on the neighbour substructures. Hydrated systems exhibiting the configuration of adjacent perovskite blocks with alkaline or alkaline-earth metals in the rock-salt block have been reviewed by Lehtimäki et al.<sup>13</sup> According to their study, the main

Fig. 2. TGA of the  $K_2[LnTa_3O_{10}] \cdot nH_2O$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) samples under air flow. The number of intercalated water molecules was calculated from the weight loss from 100 °C (vertical line). The first derivatives of the TGA curves are shown in the inset.



factors affecting the water intercalation are the size of cations in the rock-salt block, the oxygen content of compounds, and the valence of the transition metal in the structure. However, in the triple-perovskite slab system  $K_{1-x}Na_xCa_2Ta_3O_{10} \cdot zH_2O$ , the  $z$  water content increases with the sodium content (with the 14/mmm SG). For the triple-layer perovskite slabs,  $K_2Sr_{1.5}Ta_3O_{10}$ , Le Berre et al. observed 1.1 water molecules per unit cell.<sup>29</sup>

An additional aspect of the LnN3 crystal structure, which is defective in one of the  $Ln^{3+}$  ions per unit formula, is that we have observed no ordering of vacancies that could be revealed as additional reflections in the XRD pattern; this finding is most likely due to the loss of crystallinity of the hydrated samples and the width of reflections. For  $K_2La_{2/3}Ta_3O_7$  (which is defective in one third of the lanthanum cations), Crosnier-Lopez et al.<sup>22</sup> observed using XRD and HRTEM that the atomic vacancies are restricted to 9-coordinated K sites. As observed in the diffraction patterns of the HPs of LnN3 (see Fig. 1), all of the HPs exhibit the characteristic broad reflections associated with the presence of very small crystallites in the samples. Using the Scherrer equation to evaluate the average size of the crystallites, we obtained a value of 4 nm. Scanning electron microscopy analysis (not shown) revealed that the average size of particles was approximately 50 nm.

With the unit-cell parameters and atomic coordinates contained in Table 1, a valence bond analysis for  $K_2LaTa_3O_{10} \cdot 4H_2O$ ,  $K_2PrTa_3O_{10} \cdot 2H_2O$ , and  $K_2NdTa_3O_{10} \cdot 1.4H_2O$  is presented in Table 2.

The HRTEM images of LnN3 and PrN3 (Fig. 3) reveal the good crystallinity of the tetragonal phase of these systems, attesting to the fact that a single phase can be obtained using the synthetic route described in this work. Most of the HRTEM micrographs exhibit patterns corresponding to the (010) and (003) crystallographic planes, with interplanar spacings of approximately 4.0 and 5.33 Å, respectively. The incidence of these planes reveals a predominant preferential orientation of crystals in the LnN3 phase; these orientations agree well with the intense reflections observed in the XRD patterns. The existence of the (003) planes in the HRTEM images (Figs. 3c, 3d, and f) in addition to the Rietveld goodness-of-fit parameters ( $R_p$ ,  $R_w$ ,  $R_{exp}$ , and  $\chi^2$ ) provide evidence

of the formation of the LnN3 phase of the cation-defective rare-earth tantalates.

#### The adsorption-desorption isotherms

To determine the specific surface area of the HPs of the LnN3 compounds, the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was used and the graphical results are presented in Fig. 4. The numerical values for the specific area are 9.0, 7.1, and 19.0  $m^2/g$  for the HPs of  $K_2LaTa_3O_{10}$ ,  $K_2PrTa_3O_{10}$ , and  $K_2NdTa_3O_{10}$ , respectively. The adsorption isotherms of  $K_2LnTa_3O_{10}$  can be associated with type II of the IUPAC classification, which represents an unrestricted monolayer-multilayer adsorption.<sup>35</sup> For the three compounds at a low P/Po ratio (~0.50), the stage of complete monolayer coverage can be observed. For the LnN3 series, hysteretic behaviour is absent in LaN3 and PrN3 and is notable in NdN3. In NdN3, the hysteretic adsorption-desorption behaviour can be associated with the type IV (H3) adsorption isotherm in which capillary condensation is frequent.<sup>36</sup> The most relevant feature of these isotherms is that the isotherms do not exhibit any limiting adsorption in the measured P/Po ratio. This behaviour can be caused by the existence of nonrigid aggregates of plate-like particles of slit-shaped pores.<sup>36</sup> The BET surface areas for the LaN3 and PrN3 compounds observed in the present work are larger than that reported for  $K_2La_{2/3}Ta_3O_7$  (3.7  $m^2/g$ ) obtained by the solid-state reaction method.<sup>8</sup> According to previous reports,<sup>8,16,37-39</sup> the specific area for layered tantalates increases with the number of  $[TaO_6]$  units per formula. This behaviour may be directly associated with the layers between the slabs and the type of cation (alkaline or alkaline-earth metals) within as well as with the stacking faults in the samples.

#### Absorbance spectra of the HP of $K_2LnTa_3O_{10}$ ( $Ln = La, Pr, Nd$ )

To obtain the absorbance spectra of the hydrated LnN3 compounds, the compounds were scanned in the wavelength range from 250 to 700 nm using the DRS technique; the absorption spectra are presented in Fig. 5. As observed in these spectra, compared with the LaN3 absorption spectrum, for PrN3 and NdN3, red-shifted absorptions are present with maxima at 379 nm (Pr) and 588 nm (Nd). In other lanthanide tantalates, these absorption signals have been associated with internal transitions in the localised 4f states,<sup>40</sup> even though they are expected to be narrow bands. For nonhydrated  $RbLnTa_3O_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm$ ) samples, the main components ( $\lambda > 400$  nm) of the diffuse reflectance spectra are those of the excited states of isolated lanthanide 4f. As reported by Machida et al.,<sup>18</sup> these narrow absorption bands are ascribable to internal transitions in a partly filled 4f shell (Pr-Sm). In addition to these absorptions, in  $RbLnTa_3O_7$ , broad absorptions also appear at 300–400 nm (Nd, Sm) and these absorptions are not ascribable to 4f internal transitions. Valence band XPS spectra and band structure calculations suggest that electrons in the partially occupied 4f orbitals affect both the valence band and the conduction band edges.<sup>40,41</sup> This same effect has been observed by the photocatalytic splitting of water under visible-light irradiation on  $NiO_x$ -loaded  $Sm_2InTaO_7$  pyrochlore.<sup>17</sup> For the majority of tantalates with layered-perovskite-like crystal structures, the reported values for the optical band gap are in the 3.4–4.75 eV range<sup>42</sup> and the absorption bands that appear at lower energies are supposed to be negligible for photoexcitations and (or) photocatalytic processes.<sup>40,41</sup>

The optical band gap for the LnN3 compounds of the present work was obtained using the Kubelka-Munk function. For LaN3, PrN3, and NdN3, the estimated optical band gaps are 3.8, 2.6, and 3.2 eV, respectively.<sup>42</sup> The value for LaN3 is similar to that reported for  $RbLaTa_3O_7$  (3.9 eV)<sup>18</sup> and is close to that of common perovskite tantalates such as  $KTaO_3$  and  $NaTaO_3$ , which are 3.6 and 4.0 eV, respectively. For PrN3 and NdN3, the estimated values are lower than those reported for  $RbPrTa_3O_7$  and  $RbNdTa_3O_7$  (3.5 and 3.8 eV, respectively).<sup>18</sup> As previously reported,<sup>17,43</sup> occupied 4f

**Table 1.** Atomic and thermal parameters obtained from Rietveld refinements of the XRD data on  $K_2LaTa_3O_{10} \cdot 4H_2O$ ,  $K_2PrTa_3O_{10} \cdot 2H_2O$ , and  $K_2NdTa_3O_{10} \cdot 1.4H_2O$  at room temperature.

Compound	Atom	Site occupancy	x	y	z	$100U_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )	Wyckoff symmetry
$K_2LaTa_3O_{10} \cdot 4H_2O^a$	K	0.5	1/2	1/2	0.38236	0.54244	2h
	La/K	0.5/0.5	1/2	1/2	0.12318	0.03305	2h
	Ta(1)		0	0	0	0.01602	1a
	Ta(2)		0	0	0.25227	0.22140	2g
	O(1)		0	0	0.35805	0.43942	2g
	O(2)		0	1/2	0.24037	0.00650	4i
	O(3)		0	0	0.11670	0.42147	2g
	O(4)		0	1/2	0	0.12924	2f
	O(w)		0	1/2	1/2	0.8000	2e
	$K_2PrTa_3O_{10} \cdot 2H_2O^b$	K	0.5	1/2	1/2	0.35072	0.66996
Pr/K		0.5/0.5	1/2	1/2	0.11750	0.00512	2h
Ta(1)			0	0	0	0.02500	1a
Ta(2)			0	0	0.24135	0.00195	2g
O(1)			0	0	0.34078	0.06320	2g
O(2)			0	1/2	0.22773	0.16280	4i
O(3)			0	0	0.11165	0.27650	2g
O(4)			0	1/2	0	0.8000	2f
O(w)			0	1/2	1/2	0.8000	2e
$K_2NdTa_3O_{10} \cdot 1.4H_2O^c$		K	0.5	1/2	1/2	0.39897	0.19205
	Nd/K	0.5/0.5	1/2	1/2	0.11615	0.04390	2h
	Ta(1)		0	0	0	0.01320	1a
	Ta(2)		0	0	0.24062	0.02642	2g
	O(1)		0	0	0.33687	0.01774	2g
	O(2)		0	1/2	0.22512	0.20782	4i
	O(3)		0	0	0.11037	0.8000	2g
	O(4)		0	1/2	0	0.05491	2f
	O(w)		0	1/2	1/2	0.8000	2e

Note: In these structural refinements, the SG is P4/mmm (No. 123), O(w) represents the oxygen atoms of the water molecules, and the K and Ln site occupancies were fixed to the stoichiometric values.

<sup>a</sup> $a = 3.9829$  Å,  $c = 17.0307$  Å,  $R_{wp} = 5.31$ ,  $\chi^2 = 3.132$ .

<sup>b</sup> $a = 3.9397$  Å,  $c = 17.8010$  Å,  $R_{wp} = 4.38$ ,  $\chi^2 = 1.925$ .

<sup>c</sup> $a = 3.9579$  Å,  $c = 18.0077$  Å,  $R_{wp} = 4.19$ ,  $\chi^2 = 1.311$ .

**Table 2.** Valence bond analysis using the Zachariasen law.<sup>33,34</sup>

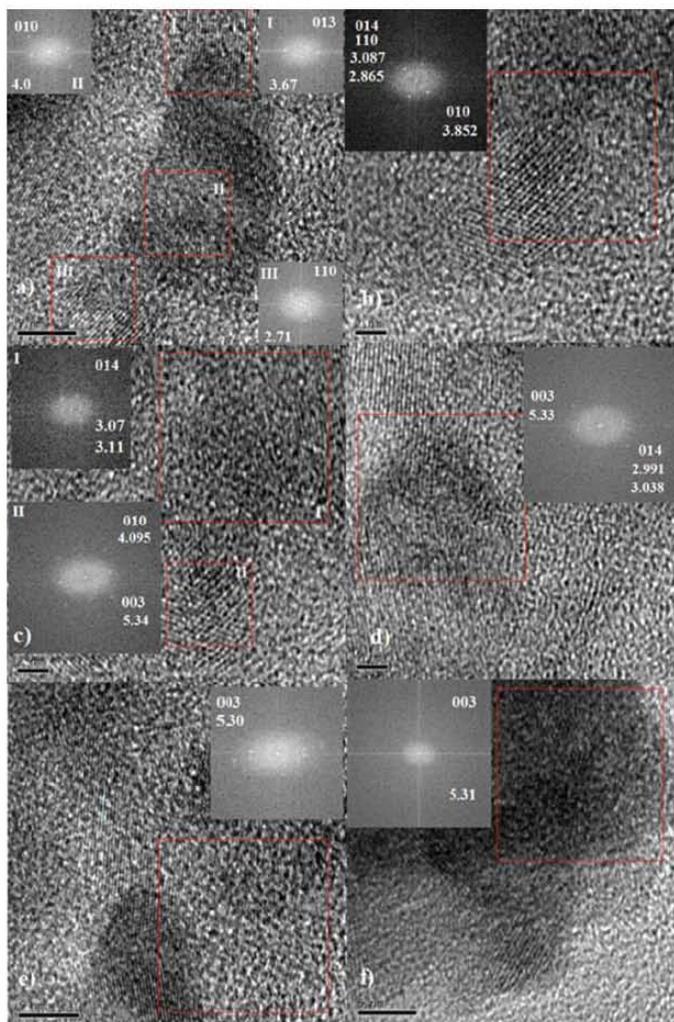
	Atom					$\Sigma/\Sigma_{\text{expected}}$
	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(w)	
$K_2LaTa_3O_{10} \cdot 4H_2O$						
Ta(1)			2×0.84	4×0.82		4.98/5
Ta(2)	1.38	4×0.80	0.35			4.93/5
K	4×0.14	4×0.07			4×0.15	0.73/0.5
La/K		4×0.16	4×0.17	4×0.14		1.86/2
$\Sigma/\Sigma_{\text{expected}}$	1.95/2	2.06/2	1.84/2	2.19/2	0.61	
$K_2PrTa_3O_{10} \cdot 2H_2O$						
Ta(1)			2×0.77	4×0.84		4.91/5
Ta(2)	1.40	4×0.81	0.32			4.95/5
K	4×0.16	4×0.10			4×0.04	0.60/0.5
Pr/K		4×0.16	4×0.16	4×0.13		1.79/2
$\Sigma/\Sigma_{\text{expected}}$	2.04/2	2.14/2	1.74/2	2.18/2	0.15	
$K_2NdTa_3O_{10} \cdot 1.4H_2O$						
Ta(1)			2×0.83	4×0.83		4.98/5
Ta(2)	1.66	4×0.79	0.32			5.14/5
K	4×0.09	4×0.01			4×0.22	0.61/0.5
Nd/K		4×0.16	4×0.15	4×0.13		1.75/2
$\Sigma/\Sigma_{\text{expected}}$	2.02/2	1.92/2	1.75/2	2.18/2	0.6	

Note:  $S_i = \sum_j s_j$ ;  $s_j = \exp\left[\frac{R_0 - R_{ij}}{b}\right]$ ;  $b = 0.37$ ,  $R_0 = 1.920, 2.132, 2.152, 2.135$ , and  $2.1185$ , respectively, for Ta, K, La/K, Pr/K, and Nd/K. In  $K_2LnTa_3O_{10}$ , for the 2 h site occupied by 1/2 Ln (Ln = La, Pr, Nd) and 1/2 K, an empirical constant was calculated:  $R_0 = \frac{1}{2}(R_0(Ln) + R_0(K))$ .<sup>22</sup> For the 2 h site occupied by K, the  $\Sigma_{\text{expected}}$  is the cation formal charge multiplied by the site occupation factor of that site.

levels, lying within the forbidden gap, have the effect of reducing the band gap energy of lanthanide complex oxides. In the pyrochlore  $Ln_2Ti_2O_7$  (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb), the band gap values range between 2.8 and 3.3 eV;<sup>44</sup> in  $Ln_2Zr_2O_7$  (Ln = La, Sm, Nd, Ce), this range is 2.53–5.52 eV.<sup>45</sup> These reductions of the band

gap energy values have been evidenced by the photocatalytic activity on water splitting for  $\lambda > 400$  nm.<sup>17,45</sup> In terms of theoretical calculations, the 4f state contribution to the density of states plays the role of “stepping stones” for the electrons to jump to the conduction band as photoexcited electrons.<sup>41</sup>

Fig. 3. HRTEM micrograph series of samples: (a) PrN3, (b) PrN3, (c) PrN3, (d) PrN3, (e) PrN3, and (f) LaN3. For all of the samples, the interplanar distances and crystallographic information were derived after Fourier transform analysis and are displayed in the corresponding insets. Even when the samples appear with high levels of crystallinity, faulted structures (dislocations and stacking faults) can be observed everywhere in all of the samples. These faulted structures might be related to the insertion of ions in the material structures during the synthesis processes. Interplanar distances that correspond to the (003) family of planes were observed and are shown in Figs. 3c, 3d, 3e, and 3f. This family of (003) planes is the most representative to confirm the structure of the LnN3 phases.



#### Hydrogen production from water

Figure 6 shows the photocatalytic  $H_2$  evolution from pure water for LaN3, PrN3, and NdN3. As observed, the amount of  $H_2$  gas increases linearly with an increase of irradiation time. The average rates of  $H_2$  evolution were  $75.1 \mu\text{mol } H_2/\text{h}\cdot\text{g}$  for LaN3,  $92.8 \mu\text{mol } H_2/\text{h}\cdot\text{g}$  for PrN3, and  $61.75 \mu\text{mol } H_2/\text{h}\cdot\text{g}$  for NdN3. When  $NiO_x$  was impregnated onto the photocatalyst surface, these values were  $65.27 \mu\text{mol } H_2/\text{h}\cdot\text{g}$  for LaN3,  $51.1 \mu\text{mol } H_2/\text{h}\cdot\text{g}$  for PrN3, and  $61.75 \mu\text{mol } H_2/\text{h}\cdot\text{g}$  for NdN3. When methanol was used as the sacrificial agent, the average rate values were, 6.5, 4.09, and  $134.1 \mu\text{mol } H_2/\text{h}\cdot\text{g}$  for LaN3, PrN3, and NdN3, respectively. For  $NiO_x$ -loaded pho-

tocatalysts, the activity strongly depends on the postannealing conditions,<sup>17</sup> which sometimes result in a decrease in the activity.<sup>8</sup> When sacrificial agents are used to produce  $H_2$ , such activity depends on the type of substance and its concentration in water. For the layered perovskites  $RbLnTa_2O_7$ , the reported  $H_2$  evolution rates are 6.0, 4.2, 234.8, and  $53.2 \mu\text{mol } H_2/\text{h}\cdot\text{g}$  for Ln = La, Pr, Nd, and Sm, respectively.<sup>46</sup> For the Ni-intercalated lanthanide-deficient  $K_2La_{2/3}Ta_2O_7$  tantalate, the amount of evolved  $H_2$  is  $292 \text{ mmol } H_2/\text{h}\cdot\text{g}$ .<sup>8</sup>

Considering the previous data and only the activity to produce  $H_2$  from pure water, (i) the effect of the number of water mole-

Fig. 4. Adsorption-desorption isotherms for LnN3 (Ln = La, Pr, Nd). As observed in this plot, the values of N<sub>2</sub> adsorption-desorption for LaN3 and PrN3 are similar; that of NdN3 is approximately twice that of LaN3 or PrN3. The adsorption-desorption behaviour of NdN3 can be associated with plate-like particles of slit-shaped pores in the sample.

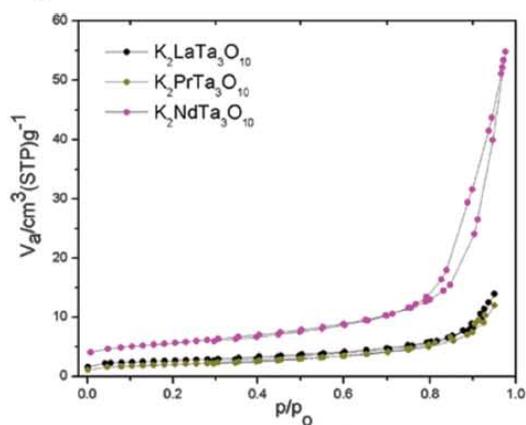
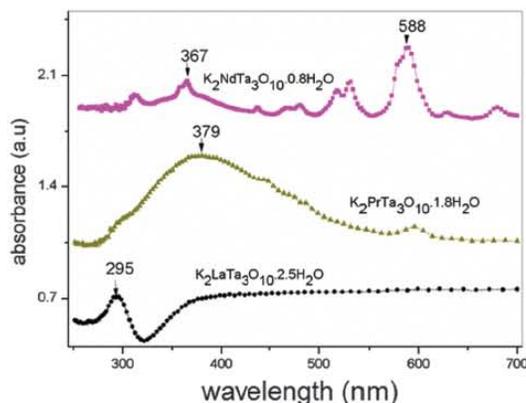


Fig. 5. Absorbance curves for the HPs of K<sub>2</sub>LnTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. As depicted in this plot, there is a red shift in the PrN3 and NdN3 samples with respect to the LaN3 sample.

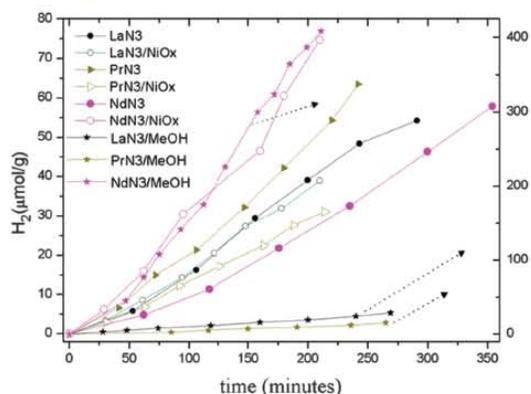


cules of hydration of the LnN3 compounds on the photocatalytic activity is not evidenced by a clear difference of the amount of H<sub>2</sub> produced in the series Ln = La, Pr, and Nd, (ii) the number of TaO<sub>6</sub> octahedra in the perovskite slab appears to enhance the photocatalytic activity for La and Pr, (iii) the use of NiO<sub>x</sub> as a cocatalyst in the LnN3 series does not increase the activity to produce H<sub>2</sub>, (iv) from the experiments of the present work, the lanthanide vacancies effect on the photocatalytic activity is not clear, and (v) the higher specific surface area of NdN3, compared with those of LaN3 and PrN3, did not produce higher catalytic activity.

### Conclusions

Using the polymeric complex method, the HPs of K<sub>2</sub>LnTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (Ln = La, Pr, Nd) were synthesised. Rietveld structural refinements and HRTEM images confirmed that we obtained lanthanide-

Fig. 6. Experimental results for the photocatalytic hydrogen production. LaN3, PrN3, and NdN3 indicate the rate production using the LnN3 hydrated phases only; when the NiO<sub>x</sub> cocatalyst (0.5 weight %) was used, it is indicated by /NiO<sub>x</sub>, and /MeOH indicates that a methanol-water mixture (14% v/v), methanol as a sacrificial reagent, was used in the photocatalytic reaction. For this last situation, the scale is shown on the right side of the plot.



deficient triple-layered perovskite tantalates in these systems. This synthetic route enabled us to obtain larger specific surface areas than those obtained using the solid-state reaction method. The observed values of the optical band gap of the LnN3 series of compounds are lower than those reported for other layered perovskite tantalates, which is most likely due to the effect of the number of units in the perovskite slab substructure and the effect of the partially occupied lanthanide 4f orbitals in these compounds. The HPs of the K<sub>2</sub>LnTa<sub>3</sub>O<sub>10</sub> compounds exhibited photocatalytic H<sub>2</sub> production from pure water, even without the assistance of cocatalysts (NiO<sub>x</sub>) or a sacrificial reagent (methanol). With no cocatalyst, the H<sub>2</sub> production decreases in the order Pr > La > Nd; with a cocatalyst, the order is La > Nd > Pr.

### Acknowledgements

We would like to acknowledge M en C. Cecilia Salcedo-Luna (USAF-FQUNAM) for her help in the XRD experiments and Dr. Ernest Zeller for his critical review. This work was partially supported by the PAPIIT projects IN-118710 and IN-214313. H.V.-S. gratefully acknowledges the financial support from DGAPA (UNAM).

### References

- Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E. *Chem. Mater.* 1998, 10, 2585. doi:10.1021/cm9802144.
- Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. *Chem. Mater.* 2002, 14, 1455. doi:10.1021/cm010689m.
- Toda, K.; Watanabe, J.; Sato, M. *Mater. Res. Bull.* 1996, 31, 1427. doi:10.1016/0025-5408(96)00135-3.
- Toda, K.; Teranishi, T.; Ye, Z.-G.; Sato, M.; Hinatsu, Y. *Mater. Res. Bull.* 1999, 34, 971. doi:10.1016/S0025-5408(99)00084-7.
- Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. *Chem. Mater.* 2000, 12, 3427. doi:10.1021/cm000495r.
- Shimizu, K.; Itoh, S.; Hatamachi, T.; Kitayama, Y.; Kodama, T. *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 773. doi:10.1039/b514066h.
- Tahara, S.; Ichikawa, T.; Kajiwara, G.; Sugahara, Y. *Chem. Mater.* 2007, 19, 2352. doi:10.1021/cm0623662.
- Shimizu, K.; Itoh, S.; Hatamachi, T.; Kodama, T.; Sato, M.; Toda, K. *Chem. Mater.* 2005, 17, 5161. doi:10.1021/cm050982c.
- Mitsuyama, T.; Tsutsumi, A.; Sato, S.; Ikeue, K.; Machida, M. *J. Solid State Chem.* 2008, 181, 1419. doi:10.1016/j.jssc.2008.03.020.
- Ida, S.; Okamoto, Y.; Hagiwara, H.; Ishihara, T. *Catalysts* 2013, 3, 1. doi:10.3390/catal3010001.
- Schottenfeld, J. A.; Kobayashi, Y.; Wang, J.; Macdonald, D. D.; Mallouk, T. E. *Chem. Mater.* 2008, 20, 213. doi:10.1021/cm702593m.

- (12) Josepha, E. A. *Topochemical Manipulation of Layered Perovskites*; Ph.D. thesis, University of New Orleans Theses and Dissertations; Paper 464, 2011.
- (13) Lehtimäki, M.; Yamauchi, H.; Karppinen, M. *J. Solid State Chem.* **2013**, *204*, 95. doi:10.1016/j.jssc.2013.05.012.
- (14) Gopalakrishnan, J.; Bhat, V. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4299. doi:10.1021/ic00273a001.
- (15) Shimizu, K.; Tsuji, Y.; Kawakami, M.; Toda, K.; Kodama, T.; Sato, M.; Kitayama, Y. *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 1158. doi:10.1246/cl.2002.1158.
- (16) Shimizu, K.; Tsuji, Y.; Hatamachi, T.; Toda, K.; Kodama, T.; Sato, M.; Kitayama, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1064. doi:10.1039/b312620j.
- (17) Tang, X.; Ye, H.; Liu, H.; Ma, C.; Zhao, Z. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 192. doi:10.1016/j.jssc.2009.10.023.
- (18) Machida, M.; Yabunaka, J.; Kijima, T. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 812. doi:10.1021/cm990577j.
- (19) Yoshino, M.; Kakihana, M.; Cho, W. S.; Kato, H.; Kudo, A. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3369. doi:10.1021/cm0109037.
- (20) Takahashi, H.; Kakihana, M.; Yamashita, Y.; Yoshida, K.; Ikeda, S.; Hara, M.; Domen, K. *J. Alloys Compd.* **1999**, *285*, 77. doi:10.1016/S0925-8388(98)00968-2.
- (21) Ikeda, S.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Takahashi, H.; Okubo, T.; Kakihana, M. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 72. doi:10.1021/cm970221c.
- (22) Crosnier-Lopez, M. P.; Le Berre, F.; Fourquet, J. L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2049. doi:10.1002/1521-3749(200209)628:9<2049::AID-ZAAC2049>3.0.CO;2-F.
- (23) Larson, A. C.; Von Dreele, R. B. *General Structure Analysis System (GSAS)*; Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2000.
- (24) Toby, B. H. *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210. doi:10.1107/S0021889801002242.
- (25) Gatan Software. *DigitalMicrograph 3.7.0 for GMS 1.2*; Gatan Inc.: Pleasanton, CA, 1999.
- (26) Kudo, A.; Okutomi, H.; Kato, H. *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 1212. doi:10.1246/cl.2000.1212.
- (27) Machida, M.; Miyazaki, K.; Matsushima, S.; Arai, M. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1433. doi:10.1039/b301938c.
- (28) Crosnier-Lopez, M.-P.; Le Berre, F.; Fourquet, J.-L. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1146. doi:10.1039/b005755j.
- (29) Le Berre, F.; Crosnier-Lopez, M. P.; Laligant, Y.; Fourquet, J. L. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 258. doi:10.1039/b105900a.
- (30) Richard, M.; Brohan, L.; Tournoux, M. *J. Solid State Chem.* **1994**, *112*, 345. doi:10.1006/jssc.1994.1315.
- (31) Schaak, R. E.; Mallouk, T. E. *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 46. doi:10.1006/jssc.2000.8890.
- (32) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751. doi:10.1107/S0567739476001551.
- (33) Brese, N. E.; O'Keeffe, M. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1991**, *47*, 192. doi:10.1107/S0108768190011041.
- (34) Brown, I. D.; Altermatt, D. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1985**, *41*, 244. doi:10.1107/S0108768185002063.
- (35) Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*. doi:10.1351/pac198557040603.
- (36) Thommes, M. *Chemie Ing. Tech.* **2010**, *82*, 1059. doi:10.1002/cite.201000064.
- (37) Kudo, A.; Kato, H. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 373. doi:10.1016/S0009-2614(00)01220-3.
- (38) Kim, H. G.; Hwang, D. W.; Kim, J.; Kim, Y. G.; Lee, J. S. *Chem. Commun.* **1999**, 1077. doi:10.1039/a902892g.
- (39) Kato, H.; Kudo, A. *Catal. Today* **2003**, *78*, 561. doi:10.1016/S0920-5861(02)00355-3.
- (40) Machida, M.; Yabunaka, J.; Kijima, T.; Matsushima, S.; Arai, M. *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, *3*, 545. doi:10.1016/S1466-6049(01)00071-X.
- (41) Ramirez-de-Arellano, J. M.; Ruiz-Chavarría, S.; Valencia-Sánchez, H.; Tavizon, G.; de la Mora, P. *Comput. Mater. Sci.* **2014**, *93*, 160. doi:10.1016/j.commatsci.2014.06.043.
- (42) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chem Soc Rev.* **2009**, *38*, 253. doi:10.1039/b800489g.
- (43) Machida, M.; Murakami, S.; Kijima, T.; Matsushima, S.; Arai, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3289. doi:10.1021/jp004297z.
- (44) Uno, M.; Kosuga, A.; Okui, M.; Horisaka, K.; Yamanaka, S. *J. Alloys Compd.* **2005**, *400*, 270. doi:10.1016/j.jallcom.2005.04.004.
- (45) Uno, M.; Kosuga, A.; Okui, M.; Horisaka, K.; Muta, H.; Kurosaki, K.; Yamanaka, S. *J. Alloys Compd.* **2006**, *420*, 291. doi:10.1016/j.jallcom.2005.10.072.
- (46) Machida, M.; Yabunaka, J.; Kijima, T. *Chem. Commun.* **1999**, 1939. doi:10.1039/a905246a.



SOCIEDAD QUÍMICA  
DE MÉXICO, A.C.

January 27<sup>th</sup>, 2015.

Ms. Ref. No.: JMCS14116

Title: "Synthesis and Characterization of  $K_2[Ln_{n-1}TaO_{3n-1}] \cdot nH_2O$ , Ln= La, Pr, Nd; n = 2; Layered Tantalates Photocatalysts for Water Splitting."

Authors: Hoover Valencia-Sanchez\*, Heriberto Pfeiffer, Dwight Acosta, Alicia Negron-Mendoza and Gustavo Tavizon.

Subject: Editorial Decision, Accepted for Publication.

Journal of the Mexican Chemical Society

**M. C. Hoover Valencia-Sanchez**  
Escuela de Química  
Universidad Tecnológica de Pereira  
Pereira-Colombia  
[hvalencia@utp.edu.co](mailto:hvalencia@utp.edu.co)

Dear M. C. Valencia-Sanchez,

I am pleased to inform that the manuscript JMCS14116 has been accepted to be published in the *Journal of the Mexican Chemical Society*. The editorial process of your Manuscript has not finished, the next step is the gallery proof of your Manuscript before its publication for which we will contact you soon.

Thank you for considering the *Journal of the Mexican Chemical Society* as the publishing medium for your scientific contribution.

The *Journal of the Mexican Chemical Society* looks forward to receive more interesting manuscripts from you and your colleagues.

Sincerely yours,

**Dr. Ignacio González Martínez**  
Editor-in-Chief  
*Journal of the Mexican Chemical Society*

---

Barranca del Muerto No. 26, Col. Crédito Constructor, Del. Benito Juárez, C.P. 03940, México, D.F.  
Tels/Fax: 5662 6825 y 5662 6837. [www.sqm.org.mx](http://www.sqm.org.mx). [soquimex@sqm.org.mx](mailto:soquimex@sqm.org.mx)