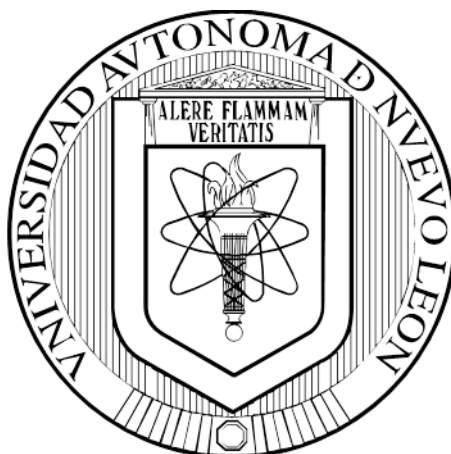


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**DEPÓSITO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES SOBRE
SISTRATOS VÍTREOS PARA SU USO EN PROCESOS
FOTOINDUCIDOS.**

**POR
I.Q. JESSICA GABRIELA RODRÍGUEZ TORRES**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
INGENIERÍA AMBIENTAL**

ABRIL 2016

**DEPÓSITO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES SOBRE SUSTRATOS
VÍTREOS PARA SU USO EN PROCESOS FOTOINDUCIDOS**

Aprobación de tesis:

DR. CHRISTIAN GÓMEZ SOLÍS
Director de Tesis

DR. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ
Co-Director de Tesis

DR. LUIS ARMANDO DÍAZ TORRES
Evaluador de Tesis

DR. CESAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Jessica Gabriela Rodríguez Torres Fecha de Graduación: Abril de 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

**Título del Estudio: DEPÓSITO DE MATERIALES SEMICONDUCTORES
SOBRE SUSTRATOS VÍTREOS PARA SU USO EN
PROCESOS FOTOINDUCIDOS**

**Número de páginas: 135 Candidato para el grado de Maestría en Ciencias,
con Orientación en Ingeniería Ambiental**

Propósito y Método del Estudio: El uso de hidrógeno como vector energético es una alternativa prometedora en cuanto se refiere al desarrollo de energía “limpia”. Hoy en día, la producción de hidrógeno utilizando energía del sol, a través de la descomposición del agua vía fotocátalisis, presenta un amplio campo de investigación. Aunque la mayoría de los trabajos en fotocátalisis para la producción de H₂ a escala laboratorio han empleado materiales en polvo, recientemente se ha incrementado el interés por trabajar con materiales en forma de película, ello a causa de las diversas ventajas que presentan, tales como la fácil recuperación del material tras la reacción, la posible aplicación a escala industrial y en flujo continuo de agua; sin embargo, esto aún es un campo en exploración.

El presente trabajo se centra en la separación de la molécula de agua para producir hidrógeno utilizando tantalato de sodio (NaTaO_3) en forma de película multicapa como fotocatalizador. El NaTaO_3 fue depositado mediante *screen printing* sobre sustratos de vidrio. Se varió el número de capas depositadas de NaTaO_3 para observar el efecto del espesor en la eficiencia de la reacción. También se depositó una capa de partículas de oro-paladio, paladio, níquel y óxido de níquel como co-catalizadores sobre la película de NaTaO_3 , para favorecer la separación de cargas e incrementar la producción de H_2 .

Las películas obtenidas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía UV-visible, espectroscopía FTIR y diversas técnicas electroquímicas. Por otro lado, la reacción de descomposición del agua vía fotocátalisis se llevó a cabo durante 3 horas en un reactor tipo Batch, utilizando una lámpara UV de 254 nm y 4,400 μW . Se analizó la influencia del espesor de la película, la naturaleza del co-catalizador empleado y la cantidad de co-catalizador impregnado sobre las propiedades de la película de NaTaO_3 y su desempeño fotocatalítico.

Contribuciones y Conclusiones: Se obtuvieron películas multicapa de NaTaO_3 a través del método *screen printing*, que fueron reproducibles, estables y presentaron actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno. Se encontró que dichas películas pueden reemplazar efectivamente al material en polvo. Así mismo, existe un espesor

adecuado para la película multicapa de NaTaO_3 , que consistió de dos capas, ya que presentó el mejor balance entre las cargas fotogeneradas y su recombinación, produciendo una mayor cantidad de hidrógeno. Al impregnar una capa de co-catalizador metálico sobre la película de NaTaO_3 , la actividad fotocatalítica se vio incrementada hasta 6 veces, en el caso de la muestra impregnada con AuPd. Por otra parte, al impregnar el co-catalizador semiconductor de NiO sobre la película de NaTaO_3 , la actividad fotocatalítica se incrementó 17 veces. Lo anterior a causa de una favorable interacción electrónica en la interfase del NaTaO_3 y la capa de co-catalizador. Así mismo, se encontró que la cantidad de co-catalizador impregnado que resulta en la mayor producción de hidrógeno fue menor que el 1% p/p.

Dr. Christian Gómez Solís
Director de Tesis

Dr. Isaías Juárez Ramírez
Co-director de Tesis

It had rightly been said: “where your treasure is, there will your heart be also”; our treasure is where the beehives of our knowledge stand. We are forever underway towards them, as born winged animals and honey-gatherers of the mind, concerned with all our heart about only one thing- “bringing home” something.

Friedrich Nietzsche

DEDICATORIA

A mi abuela **María de la Luz Torres Estrada** por ser mi madre y mi mejor amiga, mi fuente de inspiración y de fortaleza. De no ser por tu educación, por tu cariño y cuidado infinitos, no sería la persona que soy ni hubiera alcanzado las metas que me he propuesto.

AGRADECIMIENTOS

- A mi familia, por apoyarme desde siempre en las diversas dificultades que se han presentado, cada uno me ha dado una enseñanza invaluable y por ello les doy mis sinceras gracias.
- A Daniel Briones Reyes, por su constante apoyo, cariño y comprensión en los momentos difíciles, por ser mi mejor amigo y compañero de vida.
- A mi director de Tesis, el Dr. Christian Gómez Solís, por su apoyo, por compartirme sus conocimientos y por el tiempo dedicado a lo largo de la Maestría.
- A mi co-director de Tesis, el Dr. Isaías Juárez Ramírez, por su valiosa colaboración y participación a lo largo de este proyecto de Tesis.
- Al revisor externo, el Dr. Luis Armando Díaz Torres, por el tiempo dedicado a evaluar la presente Tesis.
- Al cuerpo académico del Departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil, por sus aportaciones y comentarios a lo largo de la presente investigación, en particular a la Dra. Leticia Torres Martínez por el gran ejemplo que su persona representa y su constante motivación a todos los estudiantes.
- Al personal técnico y administrativo del Departamento de Ecomateriales y Energía, M.C. Ali Huerta, M.C. Omar Carrasco, M.C. Claudia Compeán, entre otros, por su apoyo y disposición con el análisis de muestras.

- A mis compañeros de maestría, Teresa Montalvo, Sergio López, L. Héctor Castro Rodrigo Vázquez, Arturo Torres, entre otros, por compartir conmigo esta gran experiencia y ofrecerme su amistad.
- A mis amigos/as Jorge, Elías, Lissette, Javi, María, Angie, Karlita, entre otros, por ser parte esencial de mi vida.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

- A la Facultad de Ingeniería Civil, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, por haberme permitido pertenecer a ella y darme la oportunidad de cursar la Maestría en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental.
- Al Departamento de Ecomateriales y Energía, del Instituto de Ingeniería Civil, por abrirme sus puertas y darme las herramientas y conocimientos necesarios para desarrollar la presente investigación y con ello obtener el grado de Maestría.
- A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, del Instituto Politécnico Nacional, por su apoyo en la obtención de las muestras con paladio.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo otorgado a través de la beca No. 375367, así como por el apoyo a través del proyecto FON.INST./75/2012 “Fotosíntesis Artificial”.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Aspectos generales	1
1.2 El hidrógeno como alternativa energética.....	3
1.3 Producción fotocatalítica de H ₂	5
1.4 Materiales para la producción fotocatalítica de H ₂	7
1.5 Estrategias para incrementar la producción fotocatalítica de H ₂	9
1.5.1 Co-catalizadores como sitios activos para la producción de H ₂	10
1.5.2 Fotocatalizadores en forma de películas multicapa	15
1.6 Métodos para el depósito de materiales en forma de películas multicapa	17
1.6.1 Depósito de películas multicapa por <i>screen printing</i>	17
1.6.2 Depósito de películas multicapa por <i>sputtering</i>	19
1.6.3 Depósito de películas multicapa por descomposición térmica en fase vapor.....	20
1.6.4 Depósito de películas multicapa por electrodeposición	21
1.7 Justificación.....	23
1.8 Hipótesis	24
1.9 Objetivo general	25
1.10 Objetivos particulares.....	25
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
2.1 Preparación de las películas de NaTaO ₃	27
2.1.1 Pre-tratamiento de sustratos.....	27
2.1.2 Síntesis de NaTaO ₃ en polvo	28
2.1.3 Preparación de pasta de NaTaO ₃	29
2.1.4 Depósito de NaTaO ₃	30
2.2 Depósito de co-catalizadores.....	31
2.2.1 Depósito de AuPd.....	32

2.2.2 Depósito de Pd	33
2.2.3 Depósito de Ni.....	35
2.3 Caracterización de las muestras	37
2.3.1 Caracterización estructural por difracción de rayos X.....	37
2.3.2 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido.....	38
2.3.3 Caracterización óptica por espectroscopía ultravioleta – visible	39
2.3.4 Determinación de grupos funcionales por espectroscopía de infrarrojo.....	40
2.3.5 Caracterización electroquímica	40
2.4 Pruebas fotocatalíticas.....	43
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
3.1 Caracterización de las películas multicapa de NaTaO ₃	45
3.1.1 Caracterización estructural por difracción de rayos X.....	45
3.1.2 Caracterización morfológica	53
3.1.3 Caracterización óptica.....	67
<u>3.1.4 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.....</u>	<u>72</u>
3.1.5 Caracterización electroquímica	73
3.2 Pruebas fotocatalíticas.....	92
3.2.1 Actividad fotocatalítica de la película multicapa de NaTaO ₃	92
<u>3.2.2 Actividad fotocatalítica de la película multicapa NaTaO₃ – AuPd</u>	<u>96</u>
3.2.3 Actividad fotocatalítica de la película multicapa de NaTaO ₃ – Pd	98
3.2.4 Actividad fotocatalítica de la película NaTaO ₃ – Ni.....	100
3.2.5 Actividad fotocatalítica de la película multicapa de NaTaO ₃ – NiO	102
3.2.6 Mecanismo de transferencia de carga.....	105
3.2.7 Comparación de los resultados.....	108
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	114
4.1 Conclusiones	114
4.2 Recomendaciones.....	116
REFERENCIAS	118
ANEXOS.....	126

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
2. 1. Sustratos empleados de acuerdo con su aplicación.....	28
2.2. Configuración de las películas de NaTaO ₃	31
2.3. Configuración de las películas de NaTaO ₃ impregnadas con AuPd	33
2.4. Configuración de las películas de NaTaO ₃ impregnadas con Pd.....	34
2.5. Condiciones empleadas en el electrodeposición de Ni.....	36
3.1. Espesor de la película de NaTaO ₃ obtenido mediante MEB.....	56
3.2. Porcentaje en peso de AuPd impregnado sobre la película de NaTaO ₃	57
3.3. Porcentaje en peso de Pd impregnado sobre la película de NaTaO ₃	59
3.4. Porcentaje en peso de Ni depositado a -1.0 V sobre la película de NaTaO ₃ (M2).....	61
3.5. Porcentaje en peso de Ni depositado a -0.9 V sobre la película de NaTaO ₃	64
3.6. Porcentaje en peso de NiO depositado a -1.0 V sobre la película de NaTaO ₃	66
3.7. Porcentaje en peso de NiO depositado a -0.9 V sobre la película de NaTaO ₃	67
3.8. Fotocorriente promedio generada por las muestras impregnadas con Ni	85
3.9. Fotocorriente promedio generada por las muestras impregnadas con NiO	87
3.10. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con reportes previos.....	111
3.11. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con reportes previos de películas empleadas en producción de H ₂	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1.1. Proyección del 2015 para el cambio de la temperatura promedio en la Tierra, relativo al periodo 1986-2005. La línea azul representa el mejor de los escenarios y la línea roja el peor de ellos, con su respectiva incertidumbre.....	2
1.2. Esquema para la producción de H ₂ a gran escala a través de la descomposición del agua vía fotocatalísis.....	5
1.3. Procesos involucrados en la separación del agua vía fotocatalísis.....	6
1.4. Estructura cristalina del NaTaO ₃ tipo perovskita.....	8
1.5. Esquema para la transferencia de electrones desde el fotocatalizador hacia el co-catalizador impregnado.....	11
1.6. Esquema del nivel de energía del sistema NaTaO ₃ -NiO, a) antes de unirse, b) después de unirse y c) bajo iluminación después de unirse.....	12
1.7. Imagen de FE-SEM de una película de 3 capas provenientes de 3 pastas distintas de TiO ₂ , depositada por <i>screen printing</i>	18
2.1. Proceso esquemático de la preparación de la pasta de NaTaO ₃	29
2.2. Esquema del depósito de NaTaO ₃ por <i>screen printing</i>	30
2.3. Depósito de co-catalizadores sobre la película de NaTaO ₃	31
2.4. Esquema del depósito de AuPd mediante la recubridora Denton Vacuum.....	32
2.5. Esquema del depósito de Pd dentro del horno.....	34
2.6. Formación de partículas de Ni.....	35
2.7. Formación de partículas de NiO.....	37
2.8. Diagrama de flujo del sistema para evolución de H ₂ vía fotocatalísis.....	43
3.1. Patrones de difracción de la película de NaTaO ₃ con diferente número de capas depositadas.....	46
3.2. Patrones de difracción de la película de NaTaO ₃ (M2) impregnada con diferentes cantidades de AuPd.....	47
3.3. Patrón de difracción de la película de NaTaO ₃ (M2) impregnada con Pd.....	49

3.4. Patrón de difracción de la película de NaTaO ₃ (M2) impregnada con partículas de Ni	50
3.5. Difractograma de la película de NaTaO ₃ (M2) impregnada con partículas de NiO	52
3.6. Difractograma de la muestra NiO 20-1 y la película de NiO depositada sobre el sustrato de vidrio ITO bajo las siguientes condiciones: E= -1.0 V, t = 10 min.....	53
3.7. Película multicapa de NaTaO ₃ : a) M1, b) M2, c) M3 y d) M4.....	54
3.8. Imagen transversal de la película multicapa de NaTaO ₃ : a) M1, b) M2, c) M3 y d) M4	55
3.9. Película multicapa de NaTaO ₃ – AuPd: a) AuPd-0.5, b) AuPd-2, c) AuPd-3 y d) AuPd-4	56
3.10. Espectro de energía dispersiva de la muestra AuPd-0.5	57
3.11. Película multicapa de NaTaO ₃ – Pd: a) Pd-2% y b) Pd-5	58
3.12. Espectro de energía dispersiva de la muestra Pd-2%.....	59
3.13. Película multicapa de NaTaO ₃ – Ni obtenida a -1.0 V: a) Ni 5-1, b) Ni 10-1, c) Ni 15-1 y d) Ni 20-1	60
3.14. Espectro de energía dispersiva de la muestra Ni 5-1	61
3.15. Película multicapa de NaTaO ₃ – Ni obtenida a -0.9 V: a) Ni 5-0.9, b) Ni 10-0.9, c) Ni 15-0.9, d) Ni 20-0.9.....	62
3.16. Espectro de energía dispersiva de la muestra Ni 5-0.9	63
3.17. Película multicapa de NaTaO ₃ – NiO obtenida a -1.0 V: a) NiO 5-1, b) NiO 10-1, c) NiO 15-1, d) NiO 20-1	65
3.18. Espectro de energía dispersiva de la muestra NiO 5-1.....	65
3.19. Película multicapa de NaTaO ₃ – NiO obtenida a -0.9 V: a) NiO 5-0.9, b) NiO 10-0.9, c) NiO 15-0.9, d) NiO 20-0.9.....	66
3.20. Espectros de absorbancia de la película de NaTaO ₃	68
3.21. Espectros de absorbancia de la película multicapa de NaTaO ₃ – AuPd.....	69
3.22. Espectros de absorbancia de la película multicapa de NaTaO ₃ – Ni depositada a: a) -1.0 V, b) -0.9 V	70
3.23. Espectros de absorbancia de la película multicapa de NaTaO ₃ – NiO obtenida a: a) -1.0 V, b) -0.9 V	72
3.24. Espectros de infrarrojo de la película de NaTaO ₃ con diferente número de capas	73
3.25. Gráficas Nyquist de la película de NaTaO ₃ con diferente número de capas.....	74
3.26. Gráficas Nyquist de la película multicapa de NaTaO ₃ – AuPd.....	75
3.27. Gráficas Nyquist de la película multicapa de NaTaO ₃ – Ni obtenida a: a) -1.0 V, b) -0.9 V	76
3.28. Gráficas Nyquist de la película multicapa de NaTaO ₃ – NiO obtenida a: -1.0 V, b) -0.9 V	78

3.29. Voltamperometría lineal de la película multicapa de NaTaO ₃	79
3.30. Voltamperometría lineal de la película multicapa de NaTaO ₃ – AuPd.....	80
3.31. Voltamperometría lineal de la película multicapa de NaTaO ₃ – Ni obtenida a:	
a) -1.0 V, b) -0.9 V	81
3.32. Voltamperometría lineal de la película multicapa de NaTaO ₃ – NiO obtenida a:	
a) -1.0 V, b) -0.9 V	81
3.33. Pruebas on-off de la película multicapa de NaTaO ₃	83
3.34. Pruebas on-off de la película multicapa de NaTaO ₃ – Ni obtenida a:	
a)-1.0 V, b) -0.9 V	84
3.35. Pruebas on-off de la película multicapa de NaTaO ₃ – NiO obtenida a:	
a) -1.0 V, b) -0.9 V	86
3.36. Gráfica Mott-Schottky de la película de NaTaO ₃	88
3.37. Voltamograma del electrodo de AuPd/vidrio-ITO	89
3.38. Voltamograma del electrodo de Ni/vidrio-ITO	90
3.39. Gráfica Mott-Schottky del electrodo de NiO/vidrio-ITO.....	91
3.40. Diagrama de energía de la película de NaTaO ₃ y los co-catalizadores de AuPd, Ni y NiO..	92
3.41. Producción de hidrógeno en función de la película de NaTaO ₃ con diferente espesor	93
3.42. Esquema del balance entre la radiación absorbida y la recombinación de cargas en la película multicapa de NaTaO ₃	94
3.43. Pruebas de reproducibilidad de la película multicapa de NaTaO ₃ (M2).....	95
3.44. Producción de hidrógeno de la película multicapa de NaTaO ₃ – AuPd	97
3.45. Producción de hidrógeno de la película multicapa de NaTaO ₃ – Pd	99
3.46. Producción de hidrógeno en función de la película multicapa de NaTaO ₃ – Ni	101
3.47. Producción de hidrógeno de la película multicapa de NaTaO ₃ – NiO	103
3.48. Esquema propuesto de la transferencia de carga entre el NaTaO ₃ y un co-catalizador metálico	106
3.49. Esquema propuesto de la transferencia de carga entre el NaTaO ₃ y el co-catalizador de NiO	108
3.50. Gráfica comparativa de la producción de H ₂ alcanzada a las 3 hrs. de reacción por los distintos materiales empleados en el presente trabajo	109

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Aspectos generales

Desde la época de la Revolución Industrial, los combustibles fósiles como el carbón comenzaron a utilizarse en gran medida, principalmente para hacer funcionar la máquina de vapor y los ferrocarriles. Posteriormente, se emplearon para la producción de energía eléctrica. Hoy en día, los combustibles fósiles son la principal fuente de energía eléctrica a nivel mundial. Un 58.7% de la energía eléctrica mundial, en 2014, se produjo a partir de combustibles fósiles (1). Por otro lado, se estima que la población mundial crecerá un 0.9% por año, llegando a ser más de 9 billones de personas para 2050. Con ello se espera que la demanda de energía eléctrica aumente, alcanzando una tasa de 27 TW de consumo mundial de energía eléctrica en 2050 (2).

El principal problema con los combustibles fósiles es que producen dióxido de carbono (CO_2) al quemarse y dicho compuesto es el principal gas de efecto invernadero. Además, los combustibles fósiles son un recurso no renovable; es decir, se agotarán algún día. Por otra parte, el uso indiscriminado de combustibles fósiles para la

generación de energía eléctrica y en los medios de transporte ha llevado a una concentración de CO₂ en la atmósfera, sin precedentes en los últimos 800,000 años (3).

El CO₂ en la atmósfera, junto con los otros gases de efecto invernadero, es el causante del calentamiento global que ha ocasionado cambios importantes en la Tierra (4); como son el derretimiento de los casquetes polares, el aumento en el nivel del mar, la acidificación del océano y el cambio en los patrones del clima. Se prevé que, de seguir la generación antropogénica de CO₂ a la tasa actual, la temperatura media de la Tierra podría aumentar hasta 4 °C o 5 °C para el 2100 (Fig. 1.1), en comparación con la registrada en 2005 (3).

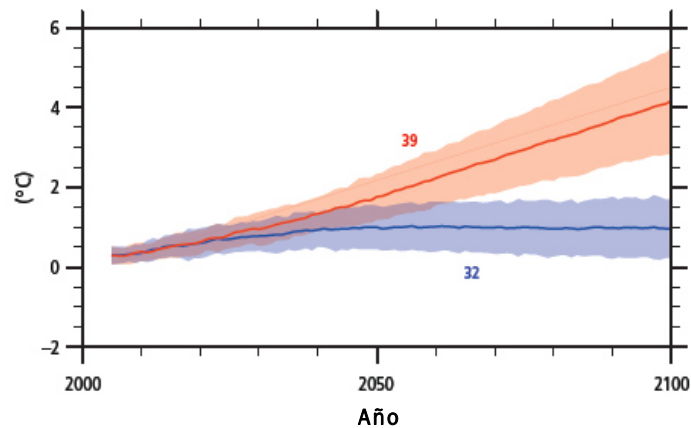


Fig. 1.1. Proyección del 2015 para el cambio de la temperatura promedio en la Tierra, relativo al periodo 1986-2005. La línea azul representa el mejor de los escenarios y la línea roja el peor de ellos, con su respectiva incertidumbre. Tomada de Ref. 3 con modificaciones.

De lo anterior surge la necesidad de encontrar una fuente alterna de energía, que pueda satisfacer la futura demanda energética de la sociedad sin contaminar el medio

ambiente. Aunque actualmente existen diversas fuentes renovables de energía eléctrica, tales como la energía eólica, la energía geotérmica y la energía hidráulica, éstas presentan desventajas y, además, ninguna ha podido desplazar a los combustibles fósiles.

1.2 El hidrógeno como alternativa energética

En este escenario, ha llamado la atención el uso de hidrógeno (H_2) como una alternativa energética limpia y eficiente. El hidrógeno como vector energético presenta las siguientes ventajas: su combustión produce sólo vapor de agua como sub-producto, puede ser almacenado y transportado y su energía de combustión es de 120 MJ/kg, mayor que la del gas natural y el petróleo. Sin embargo, casi todo el hidrógeno disponible en la Tierra está combinado con oxígeno formando agua (5).

El hidrógeno que actualmente se produce a nivel mundial proviene en su mayoría de un proceso de reformado de vapor, que utiliza derivados del petróleo o gas natural. Dicho proceso requiere grandes cantidades de energía y, además, genera CO_2 como sub-producto, por lo que existe un interés creciente en el desarrollo de un método de generación de H_2 a partir de una fuente renovable y sostenible (6).

La energía que proviene del sol es el recurso renovable más abundante y aprovechable, ya que en una hora provee más energía de la que se consume en la Tierra en un año (2). El hidrógeno puede obtenerse utilizando energía solar, a través de la descomposición de la molécula de agua vía fotocátalisis. La fotocátalisis tiene una conversión de energía solar/H₂ razonable, un bajo costo de proceso, la posibilidad de obtener hidrógeno y oxígeno por separado durante la reacción y no genera sub-productos contaminantes (7).

Domen *et al.* (8) plantearon un esquema hipotético para la producción de H₂ a gran escala, a partir de la descomposición del agua vía fotocátalisis, el cual se muestra en la Figura 1.2. Se calculó de manera preliminar que 10,000 plantas, al 10% de eficiencia, serían necesarias para proveer un tercio de la demanda energética de la humanidad, proyectada para 2050. El área total que se requeriría para la construcción de las plantas sería un 1% del área desértica del planeta. Sin embargo, para hacerlo posible es necesario el desarrollo de la tecnología actual y la innovación con nuevas tecnologías.

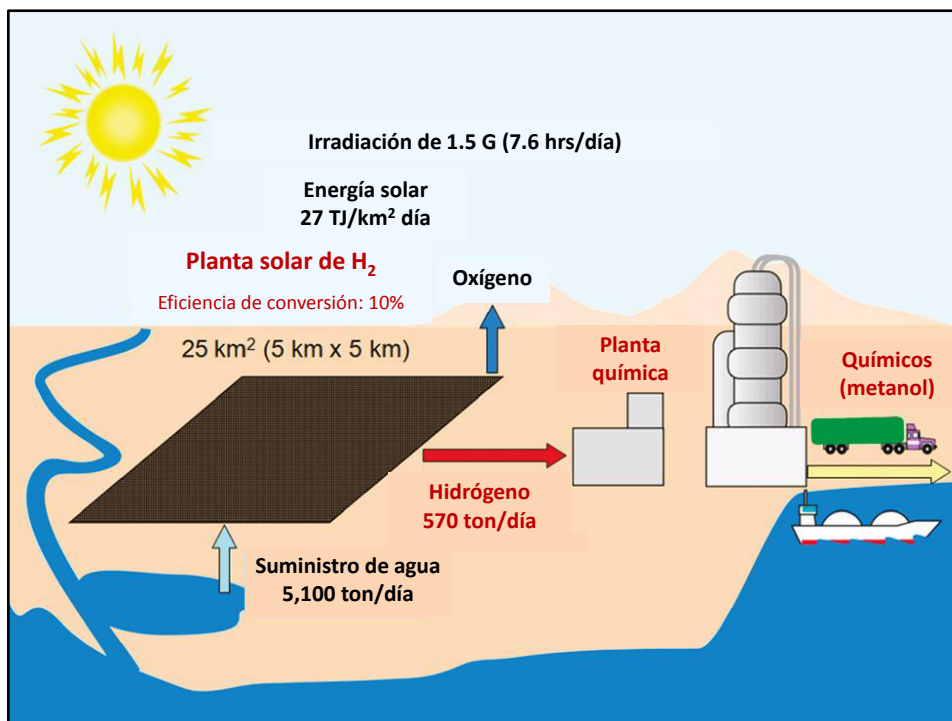


Figura 1.2. Esquema para la producción de H₂ a gran escala a través de la descomposición del agua vía fotocatálisis. Tomado de Ref. (8) con modificaciones.

1.3 Producción fotocatalítica de H₂

La separación del agua vía fotocatálisis consiste en la irradiación de un material semiconductor (fotocatalizador) con energía igual o mayor que el ancho de banda prohibida (E_g) del mismo, para excitar un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia (9).

Estas cargas fotogeneradas, huecos (h^+) y electrones (e^-), migran posteriormente a la superficie de la partícula, donde se encargan de llevar a cabo reacciones de

oxidación y reducción, respectivamente. Sin embargo, pueden recombinarse en el trayecto o incluso una vez en la superficie, disminuyendo la eficiencia de la reacción.

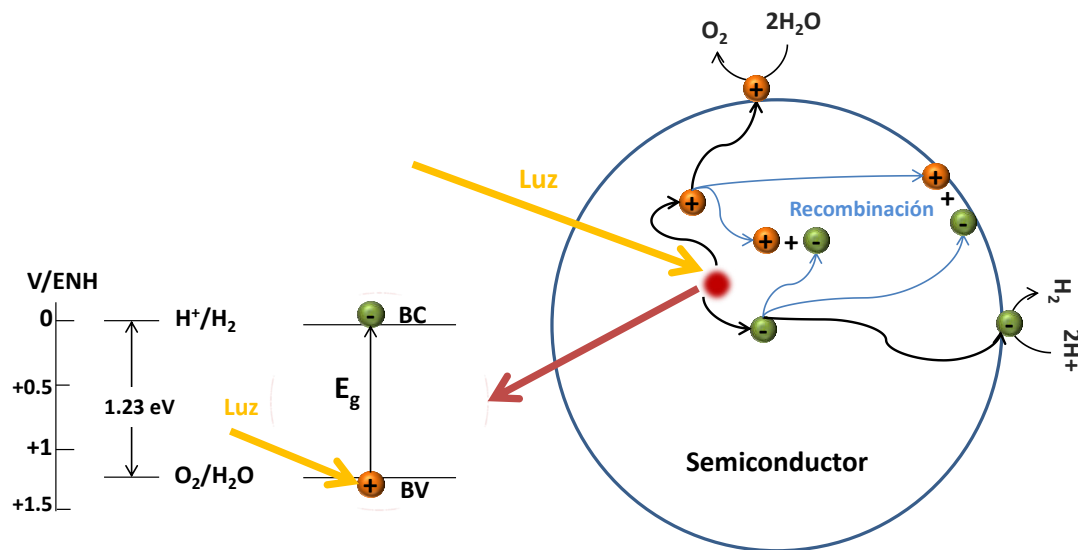
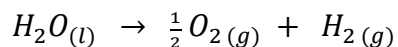


Figura 1.3. Procesos involucrados en la separación del agua vía fotocatalisis.

En la Figura 1.3 se tiene un esquema de los procesos llevados a cabo en la descomposición del agua vía fotocatalisis (10). Para que las cargas fotogeneradas puedan descomponer la molécula del agua es necesario que el fondo de la banda de conducción del fotocatalizador sea más negativo que el potencial de reducción de los protones (H^+) a H_2 (0 V vs. ENH a pH=0) y la cima de la banda de valencia debe ser más positiva que el potencial de oxidación del agua (H_2O) a O_2 (1.23 V vs. ENH a pH=0) (9). Si se cumplen estos requerimientos la reacción procede como se indica en la Ecuación 1.1.



Ecuación 1.1

El primer trabajo desarrollado en este campo fue el de Fujishima *et al.* (11), quienes mediante una celda fotoelectroquímica y usando un fotoelectrodo de dióxido de titanio (TiO₂), lograron la descomposición de la molécula de agua. Posteriormente Bard (12) aplicó estos conceptos para lograr la separación del agua en sistemas de semiconductores particulados o en polvo.

1.4 Materiales para la producción fotocatalítica de H₂

Desde el trabajo de Fujishima *et al.*, el TiO₂ ha sido ampliamente estudiado para la producción fotocatalítica de H₂. Es barato, estable, no tóxico y amigable con el medio ambiente, por ello se ha utilizado como fotocatalizador modelo en diversas investigaciones (13). Sin embargo, el TiO₂ presenta una baja eficiencia de conversión energía solar-H₂ por varias causas, entre ellas que sólo puede ser fotoexcitado con luz ultravioleta, lo que conlleva al desperdicio de la mayor parte del espectro solar (14).

Además del TiO₂, han sido desarrollados diversos fotocatalizadores activos en la región UV; es posible clasificarlos con base en su configuración electrónica en 4 grupos: óxidos metálicos d⁰ (Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺, Mo⁶⁺), óxidos metálicos d¹⁰ (In³⁺, Ga³⁺, Ge⁴⁺, Sn⁴⁺, Sb⁵⁺), óxidos metálicos f⁰ (Ce⁴⁺) y materiales no óxidos (15).

Otro de los primeros materiales que se utilizó para la producción fotocatalítica de H_2 fue el titanato de estroncio ($SrTiO_3$), que es un óxido doble con un catión metálico d^0 . Fue reportado por primera vez por Domen *et al.* como un fotocatalizador eficiente para la descomposición del agua, cuando se utiliza óxido de níquel (NiO) como co-catalizador (16).

En la década de los 90, otros materiales basados en un óxido doble con el catión metálico d^0 : Ta^{5+} , fueron reportados como fotocatalizadores altamente activos para la separación del agua por Kudo *et al.* (17). Entre ellos se ha destacado el tantalato de sodio ($NaTaO_3$), que se reportó por primera vez en 1998 (18) como un posible fotocatalizador para la producción de H_2 vía fotocatálisis.

El $NaTaO_3$ es un material tipo perovskita, que consiste de octaedros TaO_6 que comparten las esquinas, con un ángulo de enlace Ta-O-Ta de 163° (19), como se muestra en la Figura 1.4.

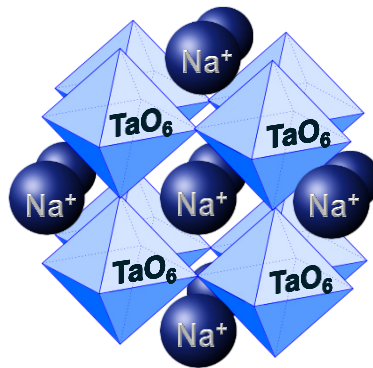


Figura 1.4. Estructura cristalina del $NaTaO_3$ tipo perovskita.

Además, tiene un E_g reportado de 4.0 eV (18) lo que indica que sólo puede absorber energía de la región UV del espectro electromagnético.

En 1999 se reportó la alta actividad del NaTaO_3 para la producción de H_2 , en otro trabajo de Kudo *et al.* (20), al prepararse con un 5% en exceso de sodio, alcanzando una eficiencia cuántica aparente del 28%, en conjunto con NiO como co-catalizador. Los autores mencionan que al prepararse con un exceso de sodio se inhibe la formación de defectos en la superficie, los cuales actuarían como centros de recombinación de cargas.

La alta actividad de este material se debe a varios factores, por ejemplo, su estructura tipo perovskita. Se ha probado que los materiales con estructura tipo perovskita son eficientes para numerosas aplicaciones tecnológicas y presentan alta actividad fotocatalítica, esto debido a que muchos de ellos tienen propiedades ferroeléctricas, ferromagnéticas o piezoeléctricas y poseen una adecuada posición de bandas para los procesos fotoinducidos (21). Así mismo, el NaTaO_3 tiene propiedades luminiscentes que son favorables para las reacciones de fotocatalisis (20).

1.5 Estrategias para incrementar la producción fotocatalítica de H_2

Actualmente la eficiencia de la descomposición del agua para la producción de hidrógeno vía fotocatalisis es muy baja para ser aplicada en un nivel comercial. Lo

anterior a causa de las ineficiencias asociadas al proceso, principalmente la recombinación de los pares hueco-electrón y la recombinación de átomos de hidrógeno y oxígeno en moléculas de agua.

Diversas estrategias pueden utilizarse para favorecer la separación de las cargas fotogeneradas y disminuir los procesos de recombinación (10), por ejemplo:

- Uso de un co-catalizador.
- Dopado del fotocatalizador.
- Modificación de la morfología del fotocatalizador.
- Combinaciones de semiconductores (compositos).
- Sistemas multicapa.

En particular, en el presente trabajo se emplearán co-catalizadores y semiconductores en forma de películas multicapa, como estrategias a aplicar.

1.5.1 Co-catalizadores como sitios activos para la producción de H₂

Los co-catalizadores funcionan como sitio activo para la evolución de H₂ u O₂. La evolución de H₂ se da a través de la transferencia de los electrones fotoexcitados del fotocatalizador hacia las partículas del co-catalizador (Fig. 1.5) (8). La actividad del sistema semiconductor/co-catalizador va a depender del tipo de co-catalizador

empleado, generalmente metales nobles o algunos óxidos metálicos, y sus propiedades, que determinarán la interacción electrónica entre el semiconductor y el co-catalizador. Así mismo, la cantidad de co-catalizador impregnado también es un factor a considerar.

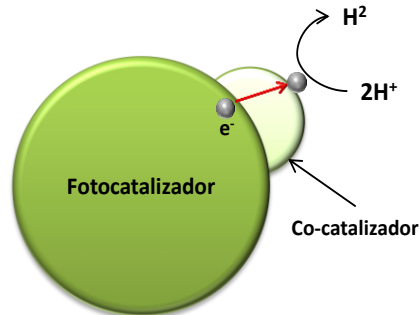


Figura 1.5. Esquema para la transferencia de electrones desde el fotocatalizador hacia el co-catalizador impregnado.

En cuanto al NaTaO_3 en polvo, se tiene que el primer co-catalizador empleado fue el NiO (20), éste incrementó hasta casi 14 veces la cantidad de H_2 producido por el material por sí solo. Se analizó también la cantidad de co-catalizador impregnado, obteniéndose el mejor resultado con un 0.05% p/p de impregnación, debido a que mayores cantidades obstruían el paso de la radiación incidente hacia el NaTaO_3 .

En un trabajo posterior de Kudo *et al.* (19) se menciona que, debido a que el fondo de la banda de conducción del NaTaO_3 es más negativo que el del NiO, los electrones fotoexcitados del NaTaO_3 pueden transferirse efectivamente al NiO.

Entonces se tiene que las partículas de NiO funcionan como sitios activos para la evolución de H₂, lo que favorece la separación de las cargas.

Por otro lado, en un trabajo de Matsumoto *et al.* (22) se probó que el NiO impregnado en un electrodo de NaTaO₃ suprime la foto-reducción del O₂, lo que incrementa la producción de H₂.

Adicionalmente, el NiO es un co-catalizador tipo *p*, con un E_g que va de 3.5-4.0 eV y debido a que el NaTaO₃ es un semiconductor tipo *n*, se planteó en el trabajo de Hu *et al.* (23) que la combinación de ambos crea una efectiva unión *p-n* en la interfase. En la Figura 1.6 se muestra cómo la unión *p-n* en la interfase produce un doblamiento de las bandas en ambos semiconductores, el cual genera un campo eléctrico que favorece la transferencia de las cargas fotogeneradas en el sistema.

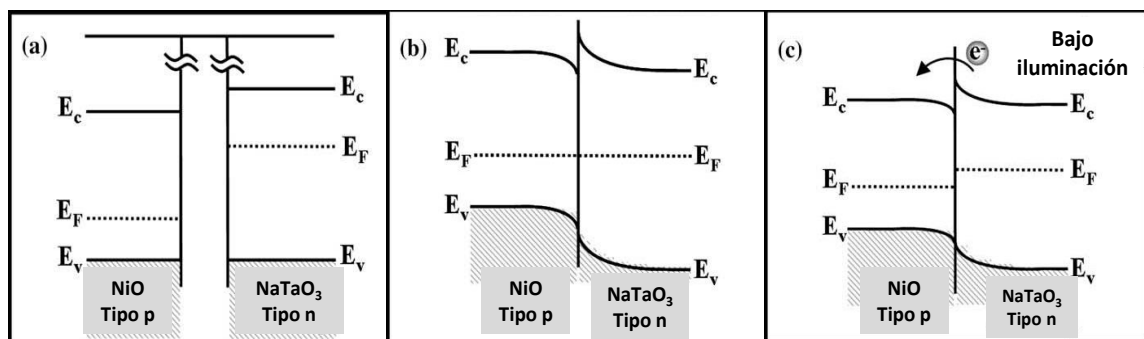


Figura 1.6. Esquema del nivel de energía del sistema NaTaO₃-NiO, a) antes de unirse, b) después de unirse y c) bajo iluminación después de unirse. E_F representa el nivel de Fermi.

Tomado con modificaciones de Ref (23).

Otro óxido metálico que se ha utilizado comúnmente como co-catalizador es el óxido de rutenio (RuO_2). En el trabajo de Torres-Martínez *et al.* (24) se impregnó RuO_2 como co-catalizador sobre el $\text{NaTaO}_3\text{:La}$ en polvo, encontrando que la actividad fotocatalítica mejoraba significativamente. El mejor resultado se obtuvo con un 1.0% p/p de impregnación de RuO_2 , incrementándose casi 25 veces la producción de H_2 en comparación con el $\text{NaTaO}_3\text{:La}$ sin co-catalizador. Sin embargo, el rutenio es un metal poco abundante y costoso.

En cuanto a co-catalizadores metálicos, el Ni ha sido empleado para incrementar la actividad fotocatalítica del NaTaO_3 , a causa de su abundancia y bajo costo. Por ejemplo, en el trabajo de Husin *et al.* (25) se probó níquel metálico (Ni) como co-catalizador, así como NiO/Ni en una configuración coraza/núcleo, utilizando $\text{NaTaO}_3\text{:La}$ en polvo como fotocatalizador. Al utilizar NiO/Ni en la configuración coraza/núcleo se tuvo la mayor producción de H_2 a partir de agua pura, mientras que con el co-catalizador de Ni no se generó H_2 . Se utilizó, así mismo, metanol como agente de sacrificio, lo que resultó en una elevada actividad del co-catalizador de Ni. Los autores atribuyeron tales resultados a que el Ni favorece la reacción inversa entre el H_2 y el O_2 para formar agua, en contraste con el NiO ; por lo que el metanol, al consumir los huecos fotogenerados y/o al O_2 , favorece la producción de H_2 sobre el co-catalizador de Ni. Por otro lado, se obtuvo la mejor actividad fotocatalítica con un 0.3% p/p de impregnación de co-catalizador.

Sin embargo, en otro trabajo (26) se reportó que el NaTaO_3 en polvo impregnado con Ni sí generó H_2 a partir de agua pura. Además, presentó una mayor actividad fotocatalítica que al utilizar óxido de rutenio, plata o platino como co-catalizadores.

En cuanto a metales nobles, el oro (Au) se ha reportado como un co-catalizador eficiente para la producción de H_2 vía fotocátalisis. Como ejemplo, se tienen los trabajos de Kudo *et al.* (27) (28), en donde se utilizó Au como co-catalizador y como fotocatalizadores NaTaO_3 y $\text{NaTaO}_3\text{:La}$ en polvo. En ambos casos se obtuvo un incremento en la producción de H_2 del fotocatalizador, presentándose la mayor actividad con un 3% p/p de impregnación de Au sobre el $\text{NaTaO}_3\text{:La}$. Los autores atribuyeron el resultado a que las partículas de Au funcionan efectivamente como sitio activo para la evolución de H_2 . Así mismo, encontraron que la reacción inversa entre el H_2 y el O_2 generados no procede sobre el Au impregnado. Sin embargo, mencionan que el Au favorece la foto-reducción del O_2 .

El paladio (Pd) también se ha empleado como co-catalizador sobre el NaTaO_3 . En un trabajo de Husin *et al.* (29) se utilizó Pd/NiO en una configuración núcleo/coraza y Pd como co-catalizadores sobre el $\text{NaTaO}_3\text{:La}$ en polvo. Se encontró que al utilizar agua pura en la reacción de fotocátalisis, la mayor producción de H_2 se obtuvo del NaTaO_3 impregnado con Pd/NiO. Mientras que al utilizar metanol como agente de sacrificio, la mayor producción se obtuvo del NaTaO_3 impregnado con Pd. Lo anterior a causa de

que el Pd, al igual que el Ni, favorece la reacción inversa entre el H₂ y el O₂, disminuyendo la eficiencia de la reacción cuando se utiliza agua pura.

1.5.2 Fotocatalizadores en forma de películas multicapa

La mayoría de los trabajos de investigación, en cuanto a la separación de la molécula de agua vía fotocatálisis, se han enfocado en desarrollar fotocatalizadores en polvo. Éstos presentan desventajas como la agregación de las partículas durante la reacción, la difícil recuperación del polvo luego de la misma y su imposibilidad de trabajar en sistemas de flujo continuo. Al emplear materiales en forma de película que fácilmente pueden recuperarse y reusarse, tales desventajas desaparecen (30).

En cuanto al NaTaO₃, existen pocos reportes donde se ha sintetizado en forma de película. El primero de ellos se publicó en 2005 por Lee *et al.* (31), donde se sintetizó una película de NaTaO₃ por un método hidrotérmal/electroquímico logrando películas con buenas propiedades. Así mismo, se analizaron las condiciones y el mecanismo de depósito. Posteriormente, en 2008, Zhou *et al.* (32) sintetizaron películas de NaTaO₃ por un método hidrotérmal más simple. Analizan el posible mecanismo de formación del NaTaO₃ sobre el sustrato de tantalio y los cambios en la morfología de la película, en función de las condiciones de reacción. Sin embargo, en ninguno de estos trabajos se prueban dichas películas para la producción de H₂ vía fotocatálisis.

Como se mencionó previamente, una estrategia para incrementar la actividad de los fotocatalizadores, en este caso en forma de película, es la implementación de un sistema multicapa. Este sistema consta de varias capas sucesivas de uno o más materiales, que no tienen contacto en el nivel molecular y sólo interaccionan electrónicamente. Las ventajas que se derivan de tal acción pueden ser que el sistema sea capaz de absorber la luz visible y/o disminuya la recombinación (33). Así mismo, se ha reportado que las películas multicapa presentan mejores propiedades eléctricas que aquellas que constan de una sola capa de material (34).

Sin embargo, el espesor de las capas de la película es un factor muy importante a considerar, ya que se ha reportado que existe un espesor óptimo del material absorbente en una película multicapa (35)(36). Lo anterior debido a que los portadores de carga tienen que viajar dentro del material una cierta distancia antes de llegar a la interfase con el medio; por lo que, si la película es muy gruesa, la probabilidad de recombinación de cargas aumenta (37). Así mismo, si la película es muy delgada, es decir, por debajo del espesor óptimo, su actividad disminuye (38).

Se tiene, por ejemplo, el trabajo de Dholam *et al.* (39), donde se prepara una película multicapa de $\text{TiO}_2\text{:V}$ y óxido de estaño dopado con indio (ITO), variando el número de bi-capas depositadas (ITO/ $\text{TiO}_2\text{:V}$). Se mantuvo constante el espesor de la película multicapa, variando el espesor de las bi-capas depositadas. Los autores encontraron la máxima fotocorriente y mayor producción de H_2 con 6 bi-capas. Lo

atribuyeron a que la estructura multicapa genera una serie de interfases entre ambos materiales, que funcionan como canales de transporte para los electrones, logrando una separación eficiente de las cargas fotogeneradas.

1.6 Métodos para el depósito de materiales en forma de películas multicapa

Existen diversos métodos para la preparación de películas multicapa, donde la técnica de depósito de los materiales es muy importante. En el presente trabajo se utilizará el depósito por *screen printing* para las capas de NaTaO₃ y diversas técnicas para el depósito de la capa de co-catalizador, de acuerdo con las características del co-catalizador a depositar y las propiedades deseadas.

1.6.1 Depósito de películas multicapa por *screen printing*

Existe un conjunto de técnicas de depósito comúnmente usadas en la preparación de películas para celdas solares, conocidas como métodos de revestimiento y de pintado. Entre éstos se encuentran el *doctor blade*, *screen printing*, *ink jet printing* y *pad printing* (40).

La técnica de *screen printing* es efectiva y rentable, y se ha usado ampliamente en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos y sensores a escala industrial (41).

Por ejemplo, Li *et al.* (42) prepararon un electrodo de TiO_2 sobre vidrio-ITO mediante *screen printing*, para una celda solar. Depositaron varias capas sucesivas de solución coloidal de TiO_2 , dejando secar la película a 35°C durante 10 min y luego a 70°C por 20 min entre cada capa, para formar películas multicapa de distinto espesor. Los autores concluyeron que por este método es posible fabricar películas multicapa con diferente espesor y de grandes dimensiones de TiO_2 nanocrystalino a bajo costo.

Por otra parte, Kuo *et al.* (43) estudiaron los parámetros de la técnica *screen printing* en la fabricación de películas de una capa y multicapa de TiO_2 , para su aplicación en celdas solares. Así mismo, prepararon pastas de TiO_2 de distinta composición. En la Figura 1.7 se muestra una imagen transversal tomada por microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FE-SEM) de una de las películas multicapa fabricadas. Los autores encontraron que la celda solar proveniente de la película con 3 capas de pastas distintas tuvo mayor eficiencia que aquella de una sola capa de material.

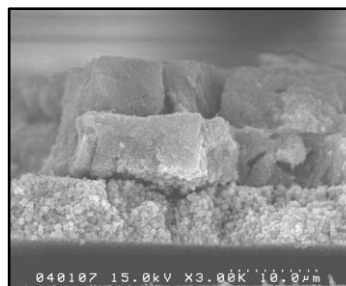


Figura 1.7. Imagen de FE-SEM de una película de 3 capas provenientes de 3 pastas distintas de TiO_2 , depositada por *screen printing*. Tomada de Ref (43).

También en el trabajo de Fan *et al.* (44) se fabricó un electrodo de TiO_2 mediante *screen printing*, para su uso en una celda solar sensibilizada a la tinta. Se realizaron 4 pastas diferentes, variando la cantidad de los componentes. Encontraron que la etilcelulosa es un componente importante para proporcionarle una viscosidad adecuada a la pasta y hacerla factible para el método. Así mismo, mencionaron que el terpineol funciona como dispersante, haciendo que el polvo inorgánico pueda dispersarse de forma homogénea en la pasta.

1.6.2 Depósito de películas multicapa por *sputtering*

Una técnica ampliamente utilizada en la obtención de películas multicapa es el depósito por pulverización catódica o *sputtering*, ya que permite un depósito controlado sobre una gran variedad de sustratos. Por ejemplo, en el trabajo de Ma *et al.* (45) se depositó una capa de Pt sobre una película de TiO_2 , mediante *sputtering*. Las películas se probaron en degradación fotocatalítica de azul de metileno. Los autores encontraron que la actividad fotocatalítica de las películas multicapa fue mayor que la película de una capa consistente sólo de TiO_2 . Esto lo atribuyeron a que, en las películas multicapa, la capa de Pt actuó como sitio activo para la captura de electrones, lo que disminuyó la tasa de recombinación de los portadores de carga.

En otro trabajo, Cacciato *et al.* (46) depositaron una capa de Au sobre una película de TiO_2 utilizando una recubridora basada en *sputtering*. Los depósitos se

efectuaron en condiciones constantes, seleccionando un tiempo de depósito de 120 s, con el que se obtuvo una película de nano-islas de Au de 3 nm de espesor. Los autores concluyeron que dichas películas multicapa pueden ser empleadas en reacciones de fotocatalisis bajo luz visible.

1.6.3 Depósito de películas multicapa por descomposición térmica en fase vapor

Otra técnica ampliamente utilizada en la preparación de películas multicapa o en el depósito de nanopartículas sobre películas es el depósito químico en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés). Un ejemplo es el trabajo de Weber *et al.* (47) donde se depositaron hasta 10 capas de Si y SiC intercalados, mediante CVD.

También se han desarrollado otras técnicas relacionadas con el CVD, como la deposición de capa atómica (ALD por sus siglas en inglés) y CVD pulsado (48). Así mismo, existen variaciones de la técnica en función de la presión de depósito: presión atmosférica, baja presión o alto vacío, que permiten depósitos con propiedades específicas (49). Por ejemplo, en el trabajo de Hierso *et al.* (50) se depositaron partículas de platino y paladio sobre dióxido de silicio por CVD metal-orgánico a baja temperatura (<100°C). Los autores mencionan que por este método es posible una dispersión homogénea de las nanopartículas metálicas.

En otra variación de la técnica CVD, se mezclaron previamente el precursor orgánico del metal a depositar y el material soporte, luego se introdujo la mezcla al horno en donde se llevó a cabo la sublimación y posterior descomposición del precursor, así como el depósito del metal (51). Dicha técnica se denominó impregnación-descomposición en fase vapor, con la que es posible depositar nanopartículas de metales nobles altamente dispersas.

1.6.4 Depósito de películas multicapa por electrodeposición

Así mismo, para el depósito de metales y, en menor medida, semiconductores en películas multicapa, se emplean ampliamente las técnicas electroquímicas, tales como la electrodeposición catódica o la conversión anódica.

En general, el electrodeposito por inmersión es una técnica sumamente empleada para el depósito de metales, aleaciones y compuestos inorgánicos, en el campo industrial. Ello debido a que es el proceso electroquímico más simple que existe, con el que es posible controlar el depósito de cantidades muy pequeñas de material (52). Sin embargo, en el electrodeposito de metales existen procesos de inhibición que dificultan el depósito a partir de soluciones acuosas, como lo es la evolución de H_2 . Tal reacción compite con la reducción del ion metálico y, además, produce especies que se adsorben en el sustrato, dificultando el posterior depósito del metal (53).

Uno de los metales ampliamente depositado por métodos electroquímicos es el Ni. El recubrimiento de Ni por inmersión en un baño electroquímico, como el baño Watts, ha sido sumamente utilizado para aplicaciones tecnológicas (54). En especial, los baños de cloruros de níquel han demostrado generar depósitos con buenas propiedades y, además, dificultan la reacción de evolución de H₂ sobre el electrodo (54).

Así mismo, en algunos trabajos se ha reportado el electrodeposito de Ni a partir de baños que contienen glicina como agente acomplejante. La glicina es un aminoácido acomplejante que ha sido ampliamente utilizado en el electrodeposito de metales y aleaciones de éstos. Es una alternativa al uso de cianuro en el baño electroquímico y, además, forma complejos más débiles, en comparación con otros agentes acomplejantes como el EDTA, por lo que es más fácil tratar efectivamente el efluente de desecho (55). Además, presenta propiedades amortiguadoras que estabilizan el pH en la superficie del electrodo de trabajo, ya sea en baños alcalinos o ácidos (56).

En el trabajo de Ibrahim *et al.* (57) se encontró que la glicina acelera el proceso de reducción del Ni, incrementando la tasa de depósito, lo que también se menciona en el trabajo de Sotskaya *et al.* (58). Además, Ibrahim menciona que a un pH de 4 se presenta la máxima eficiencia en el depósito electroquímico.

1.7 Justificación

Es de conocimiento general para la comunidad científica y la sociedad, la necesidad que actualmente enfrenta la humanidad de desarrollar energías alternas que satisfagan la demanda energética mundial y que no contaminen como los combustibles fósiles. El uso de hidrógeno como vector energético es una alternativa prometedora en cuanto se refiere al desarrollo de energía “limpia”. Lo anterior a causa de su alta capacidad calorífica, superior a la gasolina y al gas natural, y a que genera sólo vapor de agua como producto de combustión. Además, hoy en día la producción de hidrógeno utilizando la energía del sol presenta un amplio campo de investigación. De ahí destaca la importancia de realizar una investigación que contribuya al estudio global para el desarrollo de energía “verde” que en el futuro pueda reemplazar efectivamente a los combustibles fósiles.

La producción de H_2 empleando luz solar puede lograrse mediante fotocátalisis, técnica en la que se obtiene hidrógeno a partir del agua, sin emitir ningún contaminante al ambiente. Cabe mencionar que la mayoría de los trabajos en fotocátalisis para la producción de H_2 , a escala laboratorio, se han enfocado en el desarrollo de fotocatalizadores en polvo. Aunque recientemente se ha incrementado el interés de trabajar con materiales soportados a causa de las diversas ventajas que presentan, tales como la fácil recuperación de las películas tras la reacción y su posible aplicación a escala industrial, aún es un campo en exploración.

Por otra parte, la producción de hidrógeno vía fotocátalisis no es aún lo suficientemente eficiente como para ser comercializada, por lo que se han desarrollado estrategias tales como el empleo de películas multicapa, para incrementar la eficiencia. Se ha demostrado que las películas que constan de varias capas de distintos materiales, semiconductores o metales, tienen un mejor desempeño fotocatalítico que aquellas que constan de un solo material, presentando además la posibilidad de absorber la luz visible, aprovechando mejor la luz solar.

Es por lo antes expuesto que el presente trabajo se centra en la producción de hidrógeno vía fotocátalisis, utilizando tantalato de sodio (NaTaO_3) en forma de película multicapa como fotocatalizador. El NaTaO_3 se depositará sobre sustratos de vidrio mediante una técnica “verde”, rentable y con actual aplicación industrial llamada *screen printing*. También se depositarán capas de diversos co-catalizadores sobre la película de NaTaO_3 para favorecer la separación de cargas e incrementar la producción de H_2 .

1.8 Hipótesis

El uso de películas multicapa de NaTaO_3 y diversos co-catalizadores será una vía eficiente para la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición de la molécula de agua, debido a la sinergia positiva que los materiales tendrán entre sí.

1.9 Objetivo general

Producir hidrógeno a partir de la descomposición de la molécula de agua vía fotocatalisis mediante el uso de películas multicapa, compuestas de NaTaO_3 y diversos co-catalizadores: NiO, AuPd, Pd y Ni, depositadas sobre sustratos vítreos.

1.10 Objetivos particulares

- ❖ Obtención de películas multicapa de NaTaO_3 mediante la técnica *screen printing*.
- ❖ Incorporación de una capa de partículas de AuPd, Pd, Ni y NiO como co-catalizadores, sobre la superficie de la película de NaTaO_3 .
- ❖ Caracterización de las películas multicapa de NaTaO_3 con y sin co-catalizadores a través de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de UV-visible, espectroscopía de infrarrojo y técnicas electroquímicas.
- ❖ Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas multicapa de NaTaO_3 con y sin co-catalizadores, en un reactor para producción de hidrógeno.

- ❖ Incremento de la actividad fotocatalítica de la película multicapa de NaTaO_3 , a través de la incorporación de una capa de partículas de AuPd, Pd, Ni y NiO como co-catalizadores.

- ❖ Determinación de la influencia que ejercen diversos factores como son: el espesor de la película y la naturaleza y cantidad del co-catalizador empleado, sobre las propiedades de la película de NaTaO_3 y su desempeño fotocatalítico.

- ❖ Propuesta de un mecanismo de transferencia de carga entre el NaTaO_3 y los co-catalizadores empleados para la reacción fotocatalítica de producción de hidrógeno.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la metodología experimental llevada a cabo para la obtención de las películas multicapa de tantalato de sodio (NaTaO_3). Así mismo, se detalla el procedimiento de impregnación de los co-catalizadores seleccionados. Finalmente, se mencionan las técnicas de caracterización empleadas y los detalles de la reacción de fotocatalisis para producción de hidrógeno (H_2).

2.1 Preparación de las películas de NaTaO_3

2.1.1 Pre-tratamiento de sustratos

Los sustratos empleados en el presente trabajo se detallan en la Tabla 2.1 de acuerdo con su aplicación. Previo al depósito, se limpiaron los sustratos con dos solventes distintos: acetona (99.6%, Fermont) y alcohol isopropílico (99%, Fermont), mediante ultrasonido, durante 10 minutos en cada uno. Lo anterior con el fin de remover la materia orgánica adherida a la superficie. Posteriormente se enjuagaron con agua destilada, nuevamente a través de ultrasonido, durante 10 minutos y se dejaron secar en el ambiente. Cabe mencionar que, se pesaron los sustratos en una

balanza analítica antes y después del depósito, para determinar la cantidad de NaTaO_3 depositado.

Tabla 2.1. Sustratos empleados de acuerdo con su aplicación.

Sustrato	Código empleado	Aplicación	Medidas (ancho x largo)
Vidrio porta-objetos (El Crisol S.A. de C.V.)	Vidrio	<i>Producción fotocatalítica de hidrógeno</i>	2 cm x 5 cm
Vidrio recubierto con óxido de estaño e indio (Sigma Aldrich ®)	Vidrio-ITO	<i>Pruebas electroquímicas</i>	1 cm x 1.5 cm

2.1.2 Síntesis de NaTaO_3 en polvo

Para obtener las películas de NaTaO_3 fue necesaria, primeramente, la síntesis del material en polvo, por solvo-combustión (59). Para obtener un gramo del material en polvo se calculó y pesó la cantidad estequiométrica de etóxido de tántalo (99.98%, Sigma Aldrich) y se añadieron etanol absoluto (99.9%, Fermont) y acetilacetona ($\geq 99\%$, Sigma Aldrich) como disolventes. La mezcla se realizó en un matraz de tres bocas, que se colocó en una plancha de calentamiento y se mantuvo en agitación magnética constante. Una vez que la mezcla alcanzó una temperatura de 50°C , se añadió acetato de sodio en cantidad estequiométrica (99.3%, Fermont). Posteriormente, cuando la temperatura alcanzó los 80°C , se agregó a la mezcla ácido nítrico (65.70%, J.T. Baker). Una vez disuelto el polvo suspendido en la solución, se aumentó de nuevo la temperatura hasta la ignición de la mezcla a 180°C . Se dejó enfriar a temperatura

ambiente y el material obtenido se trituró en un mortero para obtener un polvo más fino. Finalmente, el polvo resultante se sometió a un tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno a 600°C, durante dos horas.

2.1.3 Preparación de pasta de NaTaO₃

Se preparó la pasta de NaTaO₃ mediante molienda constante de 2 g de NaTaO₃ en polvo en un mortero, utilizando 0.33 ml de ácido acético como agente acidificante, 1.32 ml de agua destilada y 44.88 ml de etanol absoluto como disolventes. Posteriormente la mezcla se sometió a ultrasonido durante 70 min, añadiendo a los 30 min 6.6 g de terpineol (Sigma Aldrich) como fijador y dispersante y a los 50 min una solución de etilcelulosa (1:10 etilcelulosa- etanol) como agente reológico. Finalmente, se colocó la mezcla en una plancha de calentamiento a 100°C para evaporar el exceso de solvente y obtener la consistencia deseada. La Figura 2.1 muestra el esquema del proceso de la preparación de la pasta de NaTaO₃.

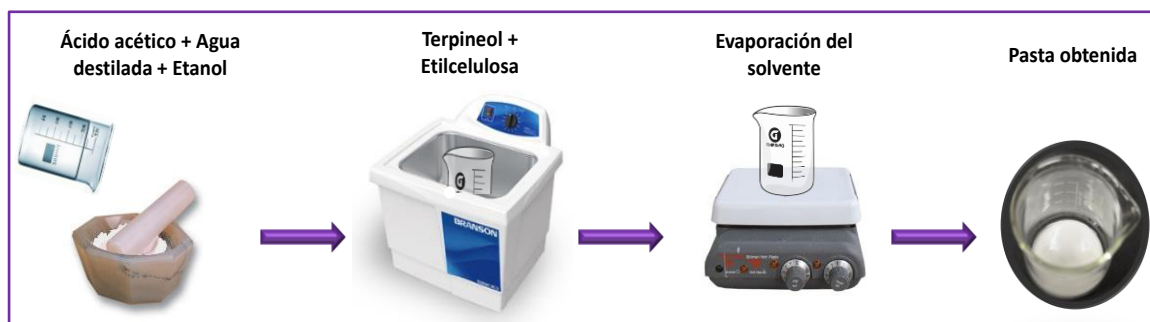


Figura 2.1. Proceso esquemático de la preparación de la pasta de NaTaO₃.

2.1.4 Depósito de NaTaO₃

El depósito de NaTaO₃ se llevó a cabo mediante la técnica *screen printing*, utilizando una pantalla de poliéster de 90T (malla/cm) con apertura de malla de 60 μm y un raspador de poliuretano (Fig. 2.2).

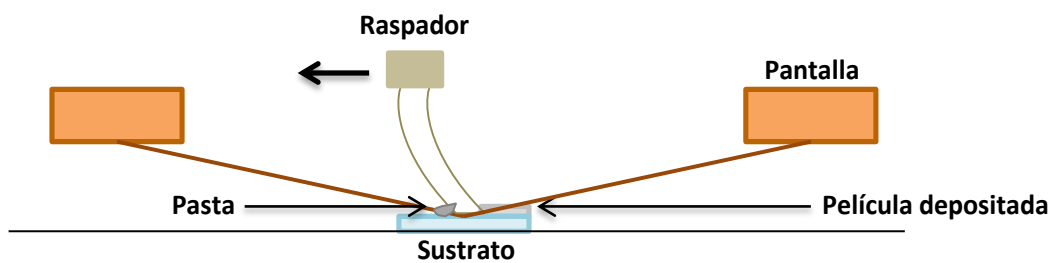


Figura 2.2. Esquema del depósito de NaTaO₃ por *screen printing*.

Se fabricaron películas de una a cuatro capas sucesivas de pasta de NaTaO₃, sobre vidrio y vidrio-ITO, depositando 0.5 mg/cm² en promedio en cada capa. Las películas se secaron en una estufa a 100°C durante 10 minutos entre la aplicación de cada capa.

Finalmente, fueron sometidas a un tratamiento térmico a 400°C durante dos horas, para eliminar los componentes orgánicos. La Tabla 2.2 muestra el código empleado para identificar las muestras.

Tabla 2.2. Configuración de las películas de NaTaO₃.

Código-Muestra	Capas de NaTaO ₃
M1	1
M2	2
M3	3
M4	4

2.2 Depósito de co-catalizadores

La película bi-capa de NaTaO₃ (M2) fue seleccionada para ser impregnada con varios co-catalizadores, debido a la hipótesis de que una película no muy gruesa pero con cantidad suficiente de material presentaría una mejor actividad fotocatalítica. Los co-catalizadores empleados y los métodos de depósito se indican en la Figura 2.3.

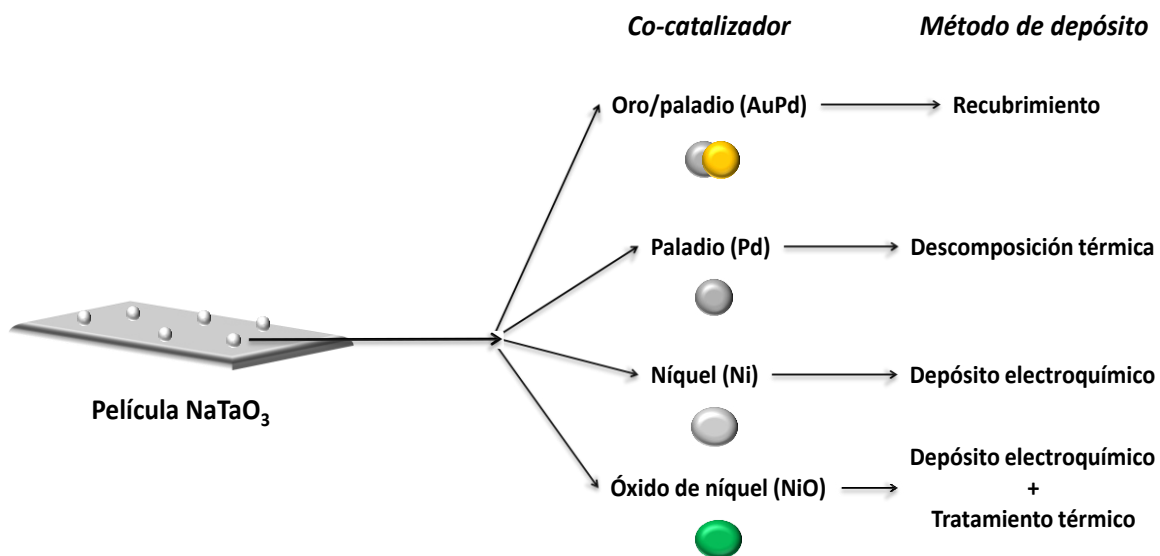


Figura 2.3. Depósito de co-catalizadores sobre la película de NaTaO₃.

2.2.1 Depósito de AuPd

Las partículas bimetálicas de AuPd se depositaron sobre la película bi-capa de NaTaO_3 (M2) mediante recubrimiento a partir de un target de Au-Pd Denton Vacuum (60% Au - 40% Pd), empleando una recubridora Denton Vacuum Desk IV. En la Figura 2.4 se detalla el mecanismo de depósito del AuPd.

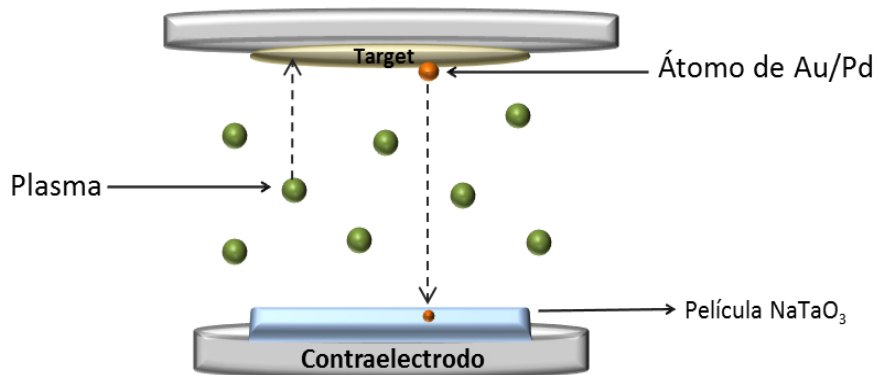


Figura 2.4. Esquema del depósito de AuPd mediante la recubridora Denton Vacuum.

En la cámara de la recubridora se tiene aire ionizado (plasma) que al incidir sobre el target expulsa un átomo del mismo. El átomo expulsado se acelera hacia el sustrato a causa de la diferencia de potencial entre los electrodos, depositándose sobre él. Las condiciones de las películas impregnadas se encuentran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Configuración de las películas de NaTaO₃ impregnadas con AuPd.

Código-Muestra	Capas de NaTaO ₃	Tiempo de depósito de AuPd (min)
AuPd-0.5	2	0.5
AuPd-2	2	2
AuPd-3	2	3
AuPd-4	2	4

2.2.2 Depósito de Pd

El depósito de las partículas de Pd se llevó a cabo por medio de una modificación de la técnica de depósito químico en fase vapor, llamada descomposición térmica en fase vapor. Se pesaron las cantidades estequiométricas del precursor de paladio (acetilacetonato de paladio - C₁₀H₁₄O₄Pd) para obtener una impregnación al 2% y 5% de Pd sobre la película bi-capa de NaTaO₃ (M2). El precursor y el NaTaO₃ fueron introducidos a un reactor de vidrio que fue colocado dentro de un horno para CVD, MTI OTF-1200X-5-III-D4. En la Figura 2.5 se detalla el mecanismo de depósito que se llevó a cabo dentro del horno, donde primeramente el reactor se colocó a una temperatura de 180°C y una presión de 8.5 torr durante 10 min.

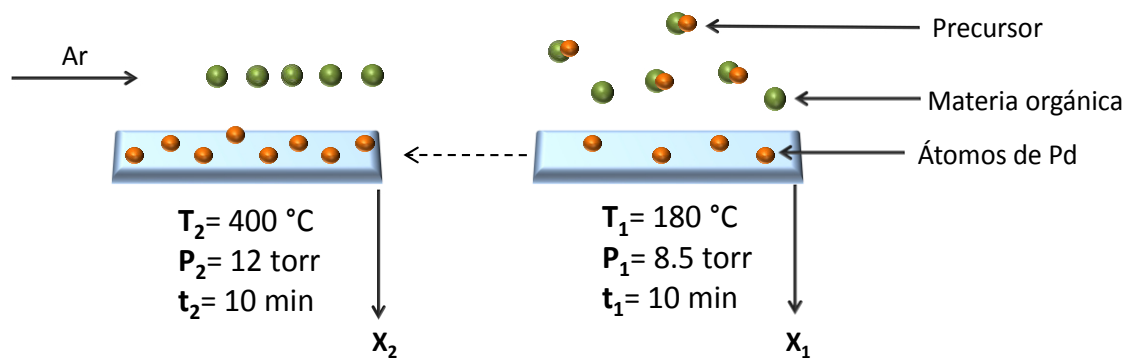


Figura 2.5. Esquema del depósito de Pd dentro del horno.

A la temperatura de 180°C se sublima el precursor y comienza el depósito del metal sobre el sustrato. Posteriormente se hizo circular un flujo de argón por el sistema y se empujó al reactor hacia una zona donde la temperatura fue de 400°C, donde permaneció durante otros 10 min. En esta etapa se descompone la materia orgánica y se lleva a cabo el crecimiento del depósito, así como la cristalización del metal. Finalmente, se sustrajo al reactor del horno y se dejó enfriar en el ambiente. En la Tabla 2.4 se detallan las dos muestras impregnadas con Pd.

Tabla 2.4. Configuración de las películas de NaTaO₃ impregnadas con Pd.

Código-Muestra	Capas de NaTaO ₃	Porcentaje de impregnación de Pd
Pd-2%	2	2
Pd-5%	2	5

2.2.3 Depósito de Ni

Los electrodepósitos de níquel se efectuaron a través de un baño de 100 ml compuesto de solución 0.1M de cloruro de níquel (NiCl_2) y 1.3M de glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) con un pH cercano a 4. Los depósitos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos utilizando la película bi-capa de NaTaO_3 (M2) sobre vidrio-ITO como electrodo de trabajo, un cable de platino como contra-electrodo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se desoxigenó al sistema con nitrógeno (N_2) durante 10 min previos al depósito. El depósito se efectuó a través de un potenciostato-galvanostato AutoLab PGSTAT302n en modo potencioestático, utilizando la técnica de cronoamperometría, en la que se aplica un potencial y se registra la variación de la corriente con respecto al tiempo. Se varió el potencial aplicado así como el tiempo de depósito, manteniendo constante la temperatura del baño (25°C) a través de una chaqueta de enfriamiento y recirculación de agua.

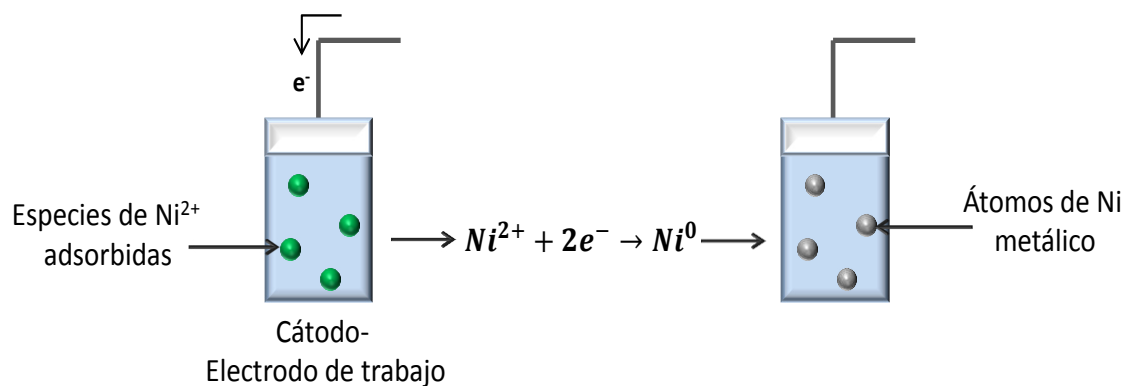


Figura 2.6. Formación de partículas de Ni.

En la Figura 2.6 se detalla el mecanismo de depósito del Ni, en el que primeramente las especies de Ni^{2+} presentes en la solución del baño se adsorben al sustrato. Al llegar el flujo de electrones al cátodo, el Ni^{2+} se reduce a Ni metálico, depositándose sobre la superficie del sustrato. Las condiciones en que se llevaron a cabo los electrodepósitos y la nomenclatura de las muestras se detallan en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Condiciones empleadas en el electrodepósito de Ni.

Código-Muestra (Ni)	Código-Muestra (NiO)	Potencial aplicado (V)	Tiempo de depósito de níquel (min)
Ni 5-0.9	NiO 5-0.9		5
Ni 10-0.9	NiO 10-0.9	-0.9	10
Ni 15-0.9	NiO 15-0.9		15
Ni 20-0.9	NiO 20-0.9		20
Ni 5-1	NiO 5-1		5
Ni 10-1	NiO 10-1	-1.0	10
Ni 15-1	NiO 15-1		15
Ni 20-1	NiO 20-1		20

Con el fin de obtener partículas de NiO sobre la película bi-capa de NaTaO_3 , se realizó otra serie de películas bajo las condiciones detalladas en la Tabla 2.5, que fueron sometidas posteriormente a un tratamiento térmico en una atmósfera de oxígeno a 500°C , durante dos horas.

En la Figura 2.7 se detalla el mecanismo de formación de las partículas de NiO, donde se tiene que, en una atmósfera de oxígeno, las partículas de Ni metálico electrodepositadas sobre el NaTaO₃ se oxidan para formar NiO. La nomenclatura para dichas muestras se indica también en la Tabla 2.5.

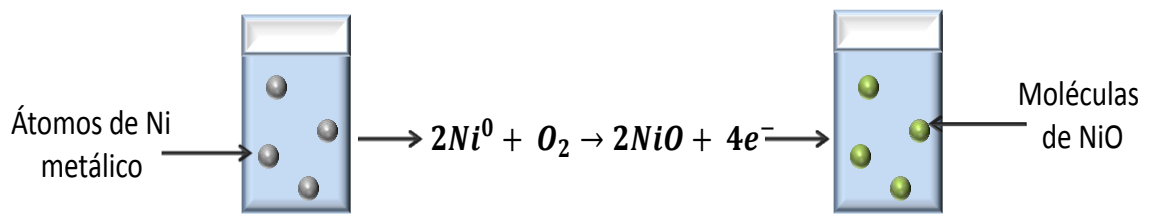


Figura 2.7. Formación de partículas de NiO.

2.3 Caracterización de las muestras

2.3.1 Caracterización estructural por difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que permite la caracterización estructural de un material cristalino a través de la identificación de la composición, la estructura cristalina, los parámetros de red y la orientación preferencial, entre otras características.

La determinación de la estructura cristalina de la película de NaTaO₃ con y sin co-catalizadores, se realizó a través de un difractómetro de rayos X D-8 Advance (Bruker AXS). Se utilizó radiación de Cu K α con una longitud de onda de 1.5406 Å, en un

intervalo de 10° a 70°. La identificación de las fases se realizó comparando el difractograma obtenido con los estándares de difracción en la base de datos Powder Diffraction File (PDF).

2.3.2 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que permite la caracterización superficial de un material a través de imágenes altamente magnificadas, con las que es posible apreciar la morfología y el tamaño de las partículas que lo componen. Así mismo, a través de un sistema acoplado de espectroscopía por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) es posible la identificación y cuantificación de los elementos que componen la muestra.

El análisis morfológico de las películas de NaTaO₃, con y sin co-catalizadores, se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV equipado con un detector de energía dispersiva (EDS) Oxford, a una distancia electrodo-muestra de 10 mm y un *spot size* de 50. Así mismo, se determinó el espesor de las películas de NaTaO₃ (M1-M4) colocando la muestra de manera transversal sobre el porta-muestras de aluminio. El análisis por EDS se llevó a cabo a un *spot size* de 30 y permitió conocer el porcentaje de co-catalizador impregnado sobre la película de NaTaO₃, además de la dispersión del mismo a través de imágenes de mapas de puntos (mapeos).

2.3.3 Caracterización óptica por espectroscopía ultravioleta – visible

La interacción de la radiación electromagnética con un material brinda información importante sobre éste. En el caso de un semiconductor, puede indicar la magnitud del ancho de banda prohibida (E_g) del mismo. El valor de E_g puede obtenerse a través de espectros de reflectancia difusa, que se relacionan con el E_g mediante la ecuación Kubelka-Munk (60).

Los espectros de absorción de las muestras se obtuvieron a través de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 equipado con una esfera de integración, en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 800 nm. Se obtuvo, además, la gráfica de la función Kubelka-Munk, en la que se extrapoló al eje de las abscisas la pendiente más pronunciada de la curva de absorción y con el valor de λ obtenido se utilizó la ecuación de la energía (Ecuación 2.1) para determinar el valor de E_g .

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Ecuación 2.1

Donde h representa la constante de Planck (6.626×10^{-24} Joules/s), ν la frecuencia de la radiación, λ su longitud de onda y c la velocidad de la luz (2.99×10^8 m/s).

2.3.4 Determinación de grupos funcionales por espectroscopía de infrarrojo

La técnica de espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) utiliza un interferómetro para grabar el espectro de la interacción de la radiación IR con la muestra y se emplea principalmente para la identificación de grupos funcionales (61).

Los espectros IR de las películas multicapa de NaTaO₃ se obtuvieron a través de un espectrómetro Nicolet 380 FT-IR en un intervalo de números de onda de 400 a 4000 cm⁻¹, operado en modo de transmitancia. Los datos obtenidos se utilizaron para determinar si fue efectivo el proceso de eliminación de los componentes orgánicos en las películas. Para ello se buscó la existencia de bandas de absorción características de ciertos grupos funcionales: O-H, C-O, C=O, C-C, C-H, entre otros.

2.3.5 Caracterización electroquímica

Las técnicas electroanalíticas son ampliamente utilizadas con el fin de dilucidar propiedades importantes de los materiales semiconductores, tales como la tasa de recombinación del par hueco-electrón, el valor del potencial de banda plana, la transferencia de carga interfacial y la evaluación del potencial de reducción para la evolución de H₂. Una de ellas es la cronoamperometría, que es un método potenciométrico donde se mide la variación de la corriente con respecto al tiempo.

Por medio de la cronoamperometría es posible realizar pruebas “on-off”, donde se irradia la muestra con luz por un periodo de tiempo y después la irradiación se detiene el mismo intervalo de tiempo hasta completar varios ciclos sucesivos. Tal prueba proporciona información acerca de la estabilidad del material fotocatalizador, así como de la tasa de recombinación del par hueco-electrón. Otra técnica comúnmente utilizada es la voltamperometría, en la que se realiza un barrido lineal o cíclico de potenciales y se registra la corriente generada. A través de esta técnica es posible evaluar el potencial reductivo del material, lo que se conoce como reacción de evolución de H₂ (HER por sus siglas en inglés). Por otro lado, la espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica que se ha empleado ampliamente en la determinación de las propiedades eléctricas y del potencial de banda plana de un semiconductor (62). Esta última consiste en la medición de la capacitancia aparente del sistema en función del potencial y se basa en la ecuación de Mott-Schottky (Ecuación 2.2).

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0N} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:

C_{sc}= capacitancia de la región de carga espacial, ε= constante dieléctrica del semiconductor, ε₀= constante dieléctrica del vacío, N= densidad de los portadores de carga, E= potencial aplicado y E_{FB}= potencial de banda plana.

La capacitancia aparente se calcula a través del componente imaginario de la impedancia (Z'') del sistema y para ello es necesario considerar un circuito equivalente formado por una combinación en serie de un resistor y una capacitancia (63). Cabe mencionar que en un semiconductor tipo n , el potencial de banda plana puede considerarse como el valor de la banda de conducción, ya que entre ellos la diferencia es de una cantidad despreciable (34). Así mismo, para un semiconductor tipo p , el potencial de banda plana se considera el nivel de la banda de valencia (64).

La caracterización electroquímica se realizó empleando un potencióstato-galvanostato y la celda de tres electrodos descrita previamente. Se utilizó la película a evaluar como electrodo de trabajo y una solución de NaSO_4 0.5M como electrólito soporte. Así mismo, el sistema fue desoxigenado con N_2 durante 10 min. Se llevaron a cabo cronoamperometrías por 600 s, a potencial de circuito abierto, para obtener las curvas on-off, usando una lámpara ultravioleta (UV) de 254 nm y $4,400 \mu\text{W cm}^{-2}$. Además, se evaluó el potencial de reducción para la reacción de H_2 a través de voltamperometrías lineales en el intervalo de 0 a -1.0 V. Finalmente, se realizaron pruebas de impedancia para obtener las gráficas Nyquist y Mott-Schottky y determinar la posición de la banda de conducción del NaTaO_3 , a través de la extrapolación de los valores de capacitancia a 0 V.

2.4 Pruebas fotocatalíticas

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las muestras en un reactor de vidrio tipo Batch, en el que se llevó a cabo la reacción de descomposición del agua a lo largo de 3 horas, usando una lámpara tipo pluma PenRay® de luz UV de 254 nm y $4,400 \mu\text{W cm}^{-2}$. Se colocaron en el reactor las películas a evaluar y 200 ml de agua desionizada. Antes de iniciar la reacción se desoxigenó al sistema con nitrógeno durante aproximadamente 15 min.

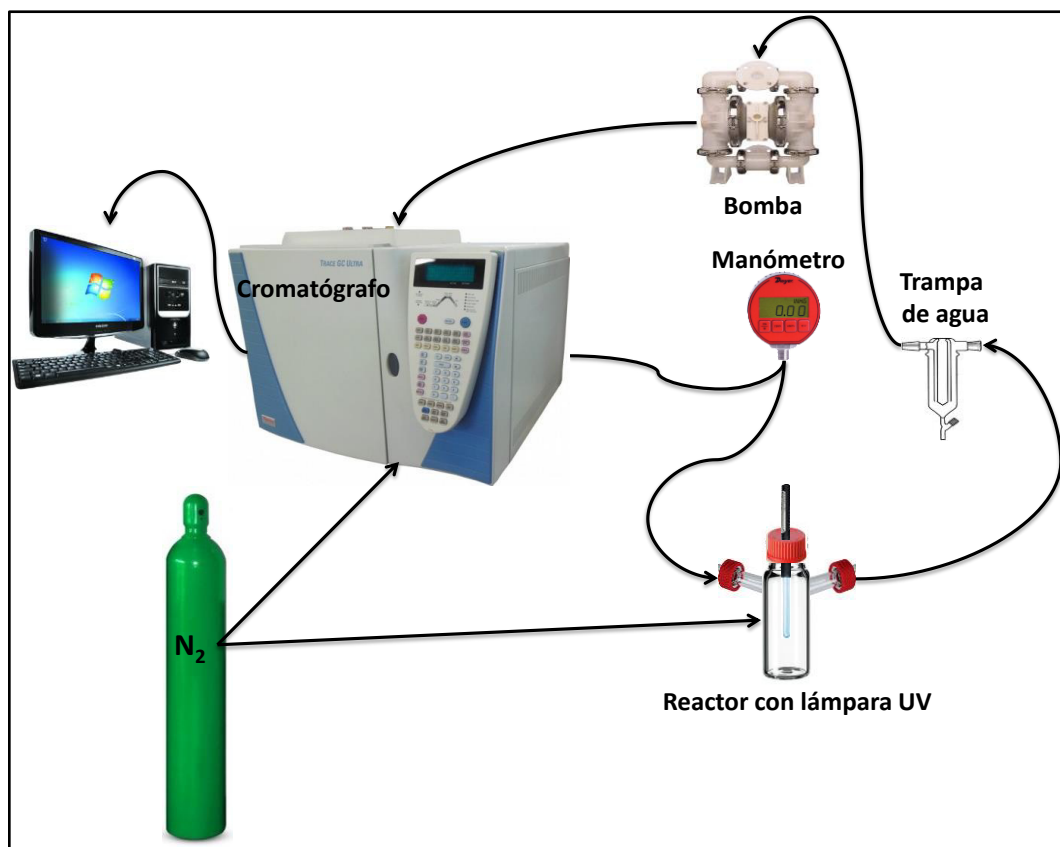


Figura 2.8. Diagrama de flujo del sistema para evolución de H_2 vía fotocatalisis.

Se tomó muestra del gas generado, a través de un cromatógrafo de gases Thermo Scientific con detector TCD, cada 30 min. Finalmente, la cantidad de H₂ producido en μ moles se calculó dividiendo el valor del área bajo la curva de la señal asociada al H₂ entre el factor de conversión. Dicho factor se obtuvo de la curva de calibración del equipo. El diagrama de flujo del sistema se presenta en la Figura 2.8.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se detallan los resultados de la caracterización de las películas multicapa de tantalato de sodio (NaTaO_3) obtenidas, con y sin co-catalizadores impregnados. También se presentan los resultados de la reacción de fotocatalisis para la producción de hidrógeno (H_2).

3.1 Caracterización de las películas multicapa de NaTaO_3

3.1.1 Caracterización estructural por difracción de rayos X

3.1.1.1 Película multicapa de NaTaO_3

Mediante el análisis por difracción de rayos X se determinaron las fases presentes en las películas multicapa de NaTaO_3 . En la Figura 3.1 se muestran los difractogramas de las películas de NaTaO_3 sobre vidrio ITO con diferente número de capas depositadas (M1-M4).

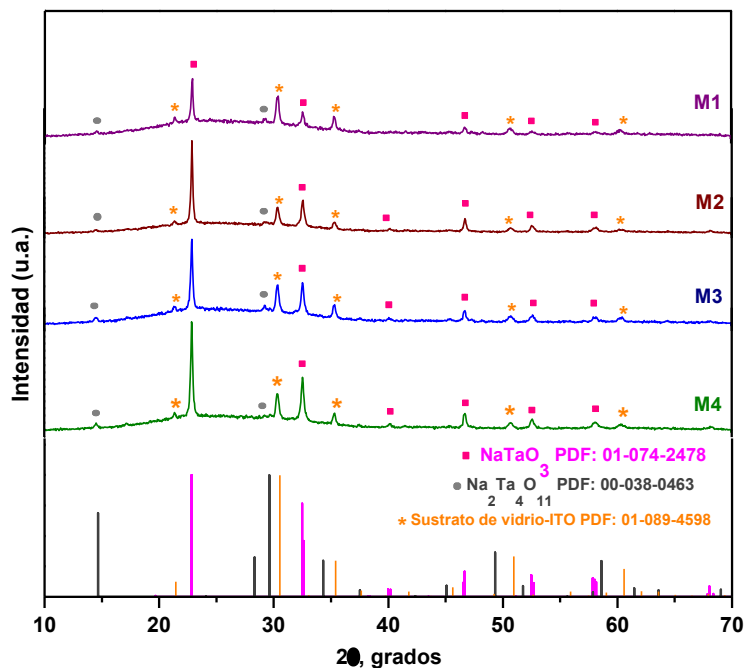


Figura 3.1. Patrones de difracción de la película de NaTaO_3 con diferente número de capas depositadas.

En la figura 3.1 se observa que los patrones de difracción de las películas corresponden con la fase NaTaO_3 con estructura monoclinica (PDF: 01-074-2478). Así mismo, se encontraron picos apenas perceptibles pertenecientes a una segunda fase. Esta segunda fase correspondió al compuesto $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ con estructura romboédrica, que se encuentra como impureza y su presencia se debe a una deficiencia de iones sodio durante el proceso de solvo-combustión (59). Por otro lado, se detectaron picos adicionales correspondientes al sustrato de vidrio-ITO. Al variar el número de capas depositadas de NaTaO_3 se observó que la intensidad de los picos fue aumentando al incrementar el espesor de la película.

3.1.1.2 Película multicapa de NaTaO_3 – AuPd

La película bi-capa de NaTaO_3 (M2) fue impregnada con una capa de AuPd como co-catalizador. En la Figura 3.2 se presentan los difractogramas de la película bi-capa de NaTaO_3 (M2) impregnada con AuPd a diferentes tiempos de depósito, donde es posible apreciar los picos correspondientes al NaTaO_3 , al $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ y al sustrato. También se observa que conforme aumenta el tiempo de depósito del AuPd, la intensidad de los picos de la película de NaTaO_3 disminuye, al quedar más recubierta.

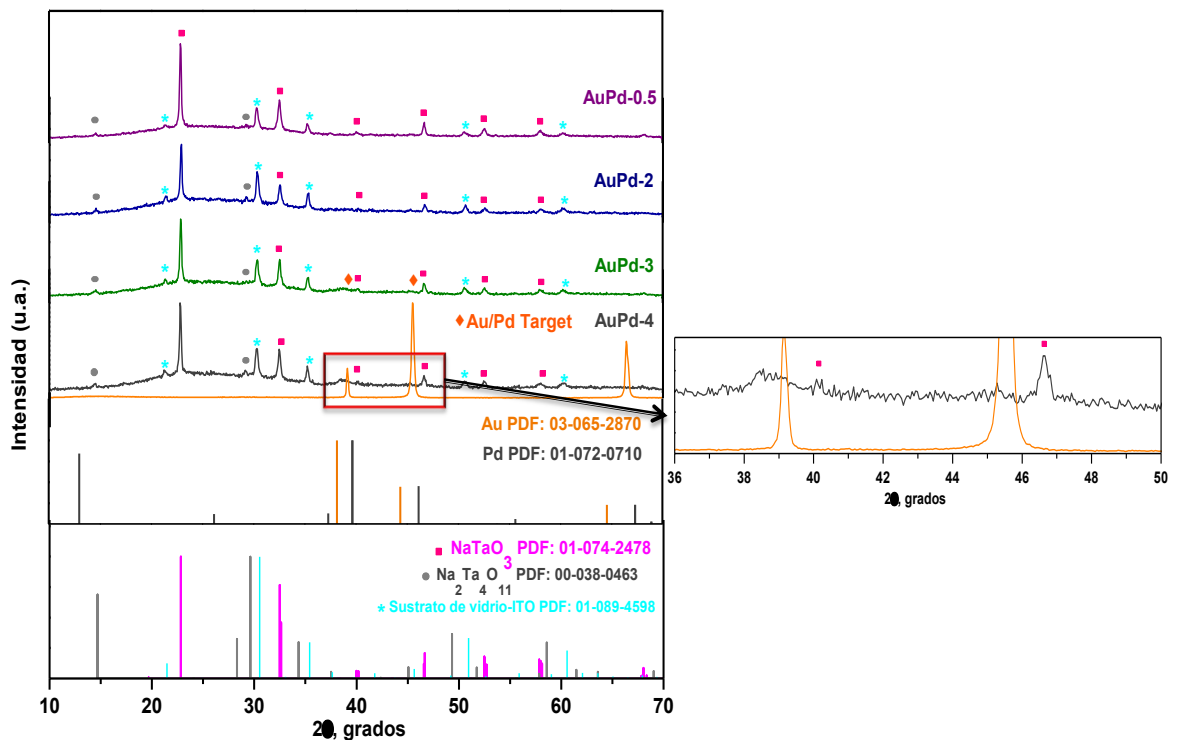


Figura 3.2. Patrones de difracción de la película de NaTaO_3 (M2) impregnada con diferentes cantidades de AuPd.

Así mismo, en esa Figura se presenta el patrón de difracción del target de AuPd, el cual, al tratarse de una aleación, presenta picos de difracción intermedios a los picos del oro y paladio puros (65). De acuerdo con los resultados, a partir de los tres minutos de depósito se distinguen los picos de la aleación de AuPd sobre la película de NaTaO_3 , lo que indica que las partículas se depositan de forma cristalina. Sin embargo, la intensidad de los picos es apenas perceptible a causa del tamaño y la poca cantidad depositada de las partículas, lo que origina que a menores tiempos de depósito no sea posible distinguirlos.

3.1.1.2 Película multicapa de NaTaO_3 – Pd

También se realizó la impregnación de Pd en dos porcentajes diferentes sobre la película bi-capa de NaTaO_3 (M2). En la Figura 3.3 se muestra el patrón de difracción de la película de NaTaO_3 impregnada al 5% con partículas de Pd mediante descomposición térmica en fase vapor. En la figura es posible identificar los picos correspondientes a las fases NaTaO_3 y $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ de la película, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, también se detectaron los picos pertenecientes al porta-muestras. Así mismo, se logró identificar un pico propio de las partículas de Pd, con estructura cúbica centrada en las caras (PDF: 00-001-1312).

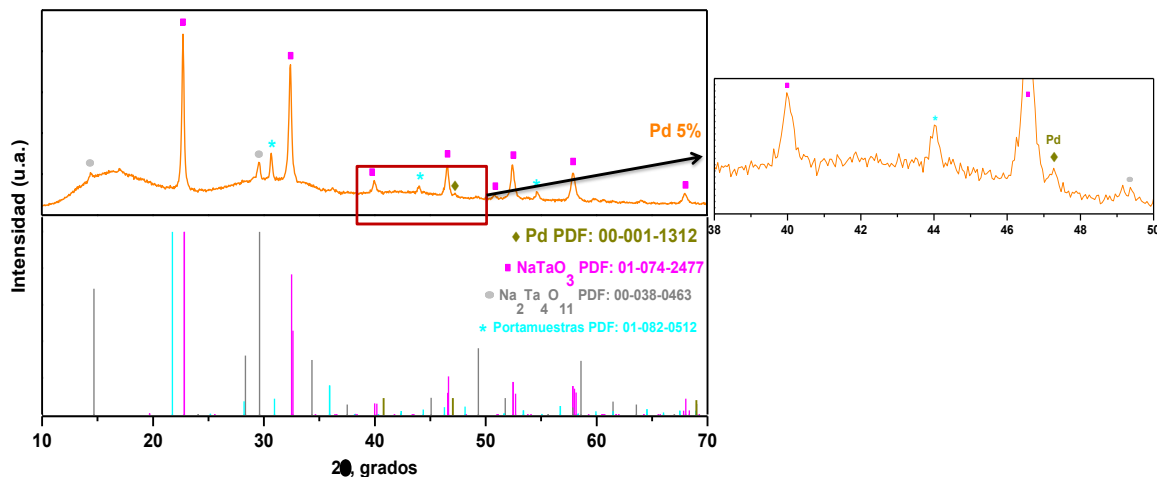


Figura 3.3. Patrón de difracción de la película de NaTaO₃ (M2) impregnada con Pd.

3.1.1.3 Película multicapa de NaTaO₃– Ni

Otro de los co-catalizadores depositados fue el níquel, para ello se electrodepositaron partículas de Ni a dos potenciales distintos y variando el tiempo de depósito. La Figura 3.4 muestra el difractograma de las películas impregnadas con partículas de Ni electrodepositadas a -1.0 V. Se observan en la figura las difracciones características de la película de NaTaO₃ (fases NaTaO₃ y Na₂Ta₄O₁₁) así como las del sustrato de vidrio-ITO. Los picos asociados al Ni no se encuentran bien definidos y apenas alcanzan a notarse, lo que dificulta la identificación de los mismos. En la muestra Ni 5-1 no fue posible detectar ningún pico asociado al Ni, mientras que en las muestras Ni 10-1, Ni 15-1 y Ni 20-1 se observan picos pertenecientes a la estructura cúbica centrada en las caras del Ni metálico (PDF: 01-088-2326). En el caso de las muestras depositadas a -0.9 V (mostradas en la sección de Anexos), no se detectaron

picos relacionados con el Ni, a causa de la menor cantidad de Ni depositada a este potencial.

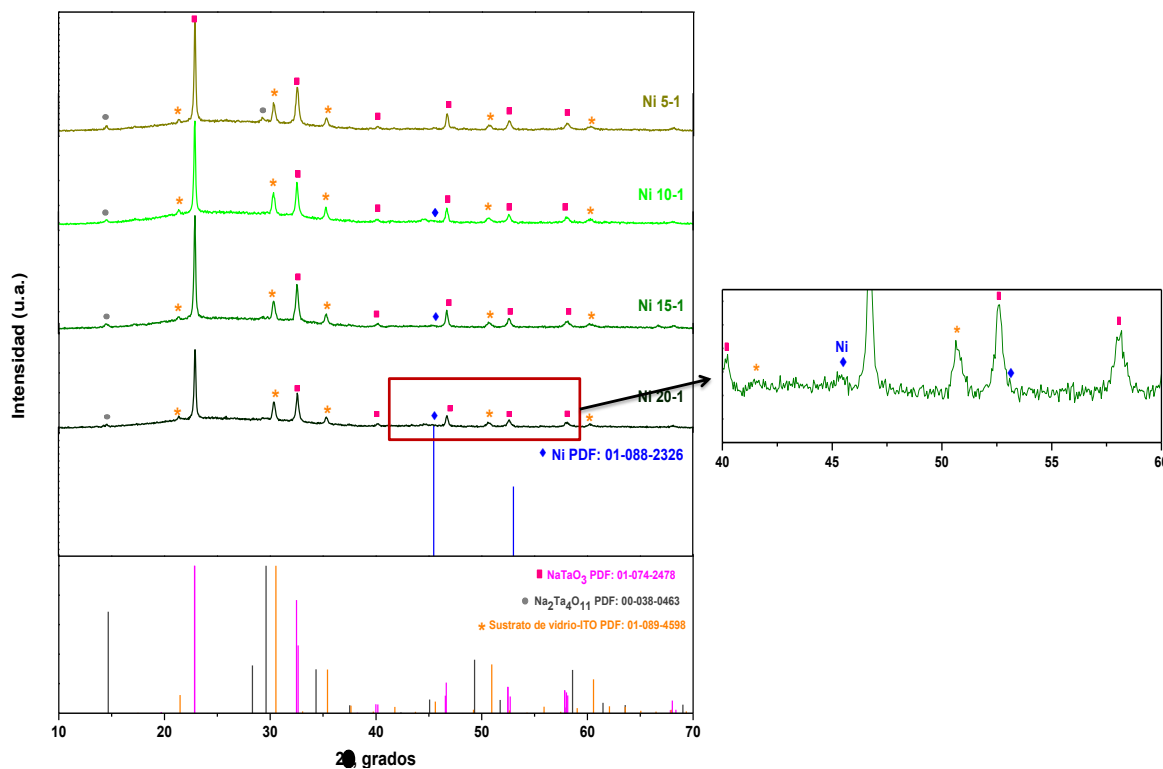


Figura 3.4. Patrón de difracción de la película de NaTaO₃ (M2) impregnada con partículas de Ni.

De igual forma ocurre en otros trabajos reportados acerca del depósito de Ni (66) (57) (25), donde se estudian diferentes condiciones de depósito y se obtiene que en las muestras con menor cantidad de Ni no se logran apreciar los picos del mismo. Por lo anterior, se infiere que la cantidad de níquel depositado depende en gran medida de las condiciones de depósito empleadas. Por ello, es posible concluir que a causa de las condiciones del depósito electroquímico (la concentración de glicina y el baño de NiCl₂) y las características de las partículas depositadas (tamaño de partícula, tamaño de

crystal y dispersión sobre el NaTaO_3) no se tuvo una mayor definición de los picos del Ni.

3.1.1.4 Película multicapa de NaTaO_3 – NiO

Por otro lado, con la finalidad de obtener partículas de NiO sobre la película bicapa de NaTaO_3 (M2), otra serie de películas impregnadas con Ni fueron tratadas térmicamente a 500°C , durante 2 hrs. Los difractogramas de las películas obtenidas a -1.0 V se presentan en la Figura 3.5. Se observan en la figura las difracciones características de la película de NaTaO_3 (fases NaTaO_3 y $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$) así como las del sustrato de vidrio ITO. Por otro lado, no fue posible identificar los picos correspondientes al NiO en ninguna de las muestras. Sin embargo, en las muestras con mayor tiempo de depósito NiO 15-1 y NiO 20-1 se detectaron picos apenas perceptibles asociados con el Ni metálico con estructura cúbica centrada en las caras. Con ello se infiere que trazas de Ni metálico no se oxidaron durante el tratamiento térmico. Los difractogramas correspondientes a las películas obtenidas a -0.9 V se encuentran en la sección de Anexos.

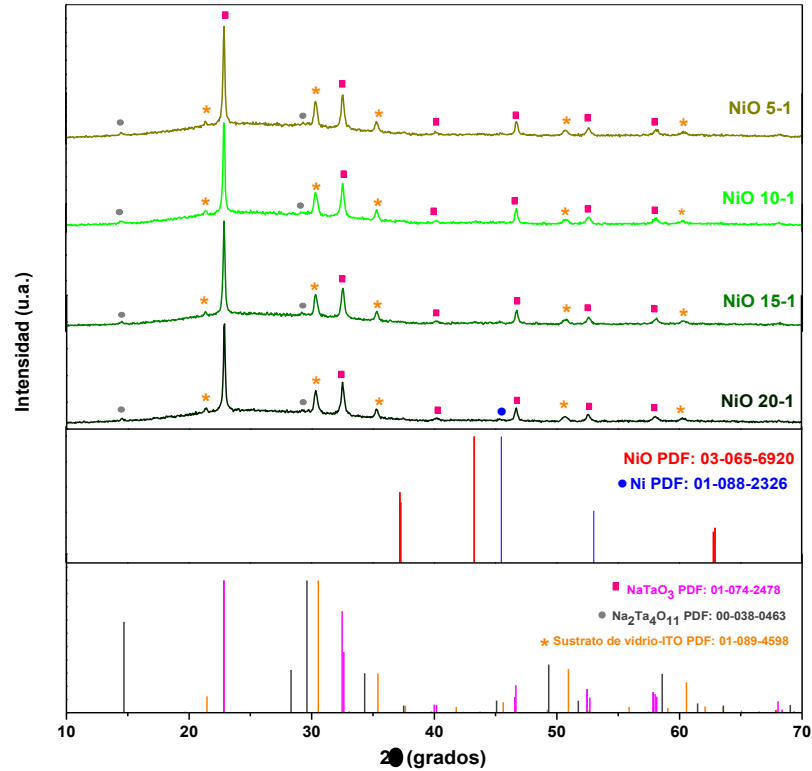


Figura 3.5. Difractograma de la película de NaTaO_3 (M2) impregnada con partículas de NiO.

De igual manera se ha reportado en otros trabajos, como el de Hu *et al.* (23), donde debido a la poca cantidad de NiO impregnado y su gran dispersión sobre la superficie de las partículas de NaTaO_3 , no se detectaron los picos correspondientes al NiO.

Con el fin de determinar si la presencia del NaTaO_3 causa alguna interferencia en el crecimiento de la película de NiO, se realizó un electrodeposición de Ni a -1.0 V, durante 10 min, directamente sobre el sustrato de vidrio-ITO, que posteriormente fue sometido a tratamiento térmico a 500°C durante 2 hrs.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se aprecia que, en efecto, el NaTaO_3 retrasa la aparición de los picos del NiO , tal como se observa en la figura 3.6. Esto puede atribuirse a que el depósito electroquímico sobre materiales semiconductores se lleva a cabo de forma lenta, menos uniforme y en menor cantidad que sobre un sustrato conductor (66). Por ello, es factible que no se detecte la presencia de NiO cuando éste se deposita sobre el NaTaO_3 .

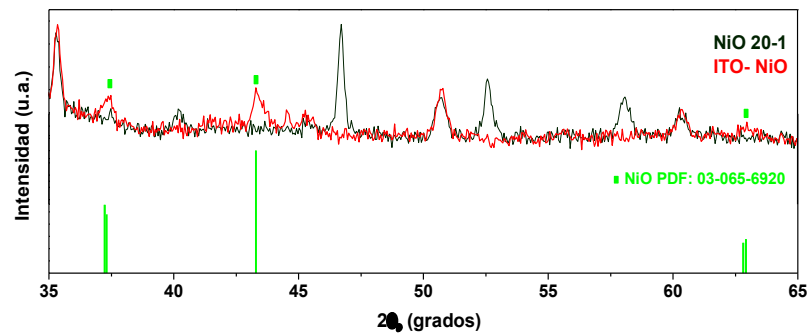


Figura 3.6. Difractograma de la muestra NiO 20-1 y la película de NiO depositada sobre el sustrato de vidrio ITO bajo las siguientes condiciones: $E = -1.0 \text{ V}$, $t = 10 \text{ min}$.

3.1.2 Caracterización morfológica

3.1.2.1 Película multicapa de NaTaO_3

En la figura 3.7 se aprecian las micrografías de la película de NaTaO_3 con distinto número de capas depositadas por el método *screen printing*. Al observar cada una de las muestras, no se distingue alguna morfología en particular, ya que algunas partículas

tienen forma redonda o de “esponja” y otras son cuadradas o incluso irregulares. Así mismo, el tamaño también varía, presentándose partículas de tamaño de entre 100 nm y 1 μm , algunas de ellas en forma de aglomerados. En general, las películas constan de una red porosa de partículas granulares interconectadas y de textura rugosa, como resultado de las características del método *screen printing* (67). Por otro lado, al variar el número de capas depositadas, la morfología de las partículas no se ve afectada, sólo se observa un ligero aumento en la densidad de la película, conforme se incrementa el espesor.

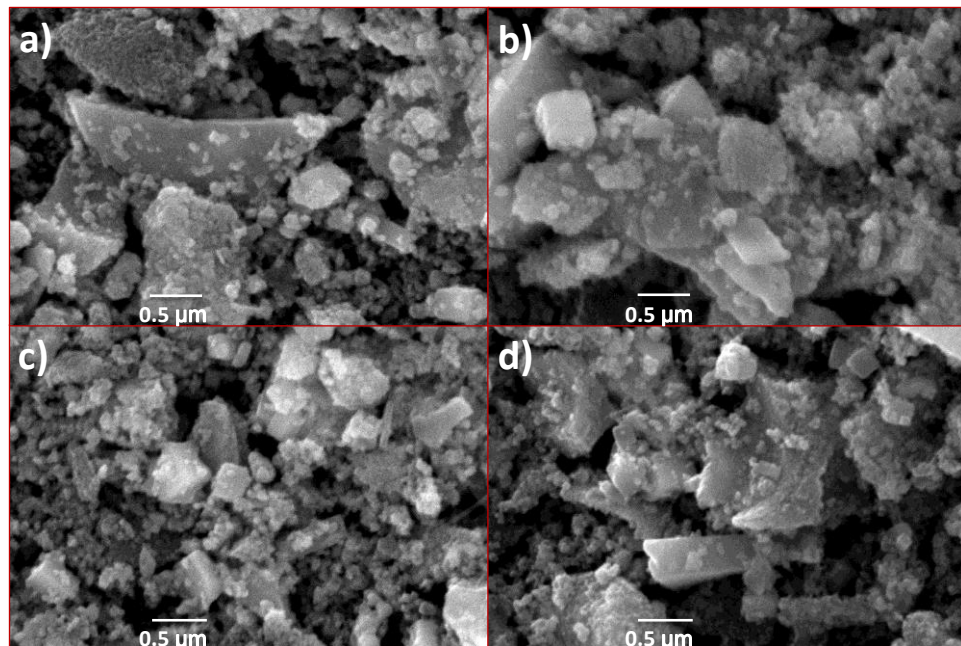


Figura 3.7. Película multicapa de NaTaO_3 : a) M1, b) M2, c) M3 y d) M4.

Mediante la técnica de MEB también fue posible determinar, de manera aproximada, el espesor de las muestras (M1-M4). En la figura 3.8 se observa la sección

transversal de las películas de NaTaO₃ con distinto número de capas depositadas sobre el sustrato de vidrio.

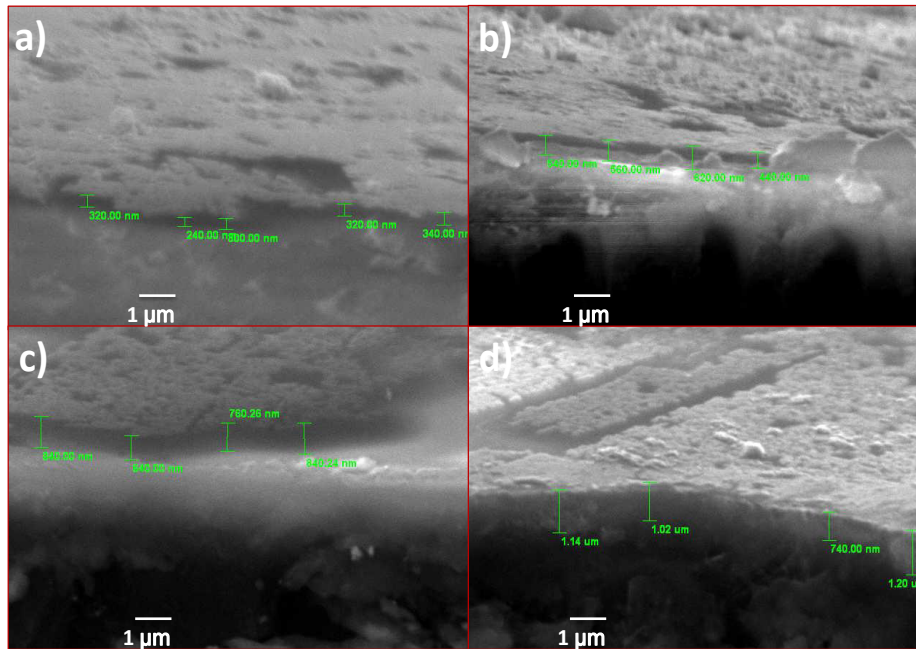


Figura 3.8. Imagen transversal de la película multicapa de NaTaO₃: a) M1, b) M2, c) M3 y d) M4.

Así mismo, en la Tabla 3.1 se detalla el espesor promedio (τ) obtenido. El incremento de espesor ($\Delta\tau$) entre cada capa fue de 240 nm en promedio, con una desviación estándar de 13 nm, lo que indica que con cada capa depositada por *screen printing* el espesor aumenta en la misma medida y es reproducible.

Tabla 3.1. Espesor de la película de NaTaO_3 obtenido mediante MEB.

Muestra	Espesor (nm)
M1	304
M2	540
M3	770
M4	1025

3.1.2.2 Película multicapa de $\text{NaTaO}_3 - \text{AuPd}$

La Figura 3.9 muestra la película bi-capa de NaTaO_3 (M2) recubierta con AuPd a distintos tiempos de depósito. En las micrografías es posible observar que la morfología de la película no cambia al ser impregnada con las partículas de AuPd, independientemente del tiempo de depósito de éstas.

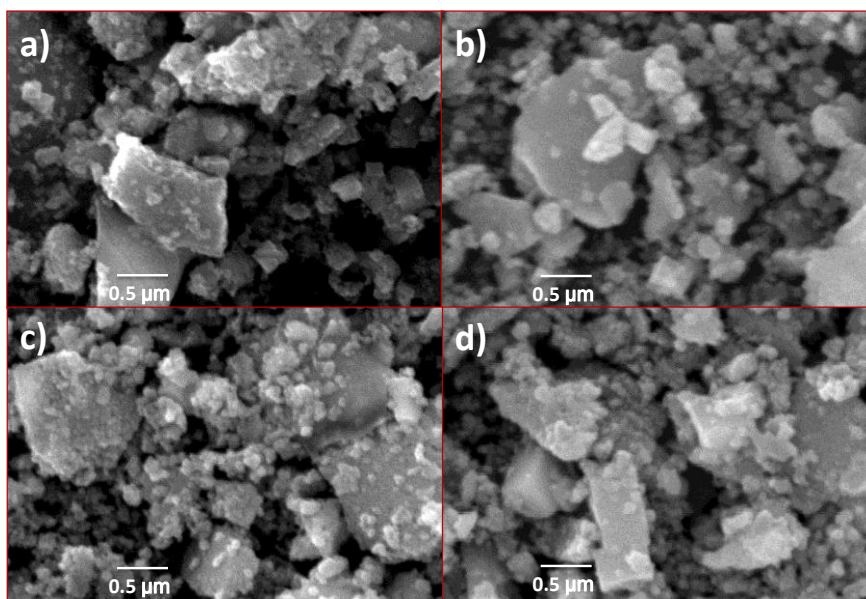


Figura 3.9. Película multicapa de $\text{NaTaO}_3 - \text{AuPd}$: a) AuPd-0.5, b) AuPd-2, c) AuPd-3 y d) AuPd-4.

Mediante el análisis por EDS fue posible detectar la presencia del co-catalizador de AuPd impregnado, tal como se observa en el espectro de la Figura 3.10. En el espectro se tienen las señales de los átomos de Au y Pd además de aquellas de la película de NaTaO₃ y el sustrato de vidrio. Por EDS también fue posible obtener el porcentaje en peso del AuPd impregnado. Se analizaron 3 zonas diferentes en cada muestra y se calculó el porcentaje promedio. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2. Se observa que al aumentar el tiempo de depósito, la cantidad de AuPd impregnada se incrementa de manera constante, por lo que se podría decir que la técnica empleada es reproducible. Por otra parte, la desviación estándar calculada no es significativa, con lo que se podría inferir que la dispersión de las partículas sobre la película de NaTaO₃ es uniforme.

Tabla 3.2. Porcentaje en peso de AuPd impregnado sobre la película de NaTaO₃.

Muestra	AuPd % peso promedio	Desviación estándar
AuPd – 0.5	0.94	0.32
AuPd – 2	6.87	0.97
AuPd – 3	10.00	0.48
AuPd – 4	15.16	0.95

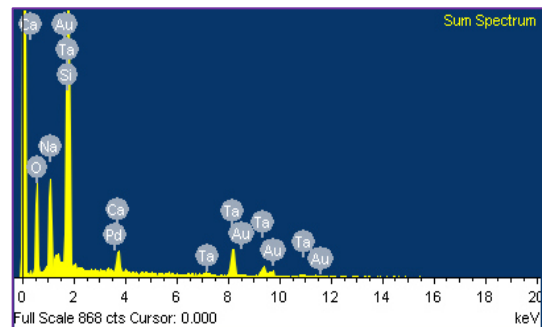


Figura 3.10. Espectro de energía dispersiva de la muestra AuPd-0.5.

3.1.2.3 Película multicapa de NaTaO_3 – Pd

En la Figura 3.11 se presentan las micrografías de la película bi-capa de NaTaO_3 (M2), impregnada con partículas de Pd al 2% y 5% mediante descomposición térmica en fase vapor. Se observa que la morfología de la película de NaTaO_3 no se modificó al depositar las partículas de Pd. Sin embargo, es posible apreciar partículas menores que 50 nm, que probablemente pertenezcan al Pd, depositadas sobre partículas más grandes.

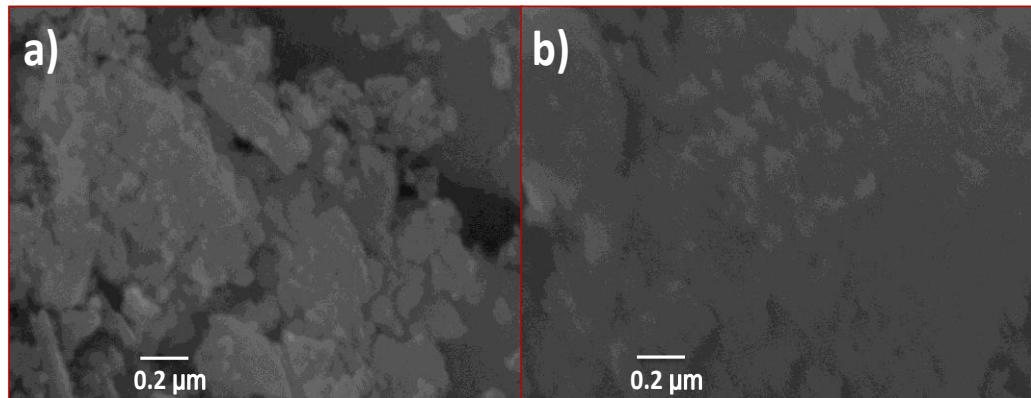


Figura 3.11. Película multicapa de NaTaO_3 – Pd: a) Pd-2% y b) Pd-5%.

Por otra parte, mediante el análisis por EDS se detectaron las señales de los átomos de Pd en la muestra, como se observa en la Figura 3.12. Se calculó la cantidad de Pd impregnado al analizar por EDS tres zonas distintas de las muestras. El porcentaje en peso obtenido en promedio se indica en la Tabla 3.3, al igual que la desviación estándar. Se observa que los porcentajes reales no coinciden con los cálculos teóricos

previos al depósito. Esto se debe a cuestiones asociadas con el método empleado. Para llevar a cabo la descomposición térmica en fase vapor generalmente se realiza una funcionalización de la superficie del material de soporte; sin embargo, en este caso no se realizó, por lo que se infiere que sí sería necesario realizar un pre-tratamiento si se quisiera aumentar la tasa de depósito del Pd.

Tabla 3.3. Porcentaje en peso de Pd impregnado sobre la película de NaTaO₃.

Muestra	Pd % peso promedio	Desviación estándar
Pd – 2%	0.31	0.12
Pd – 5%	1.89	0.81

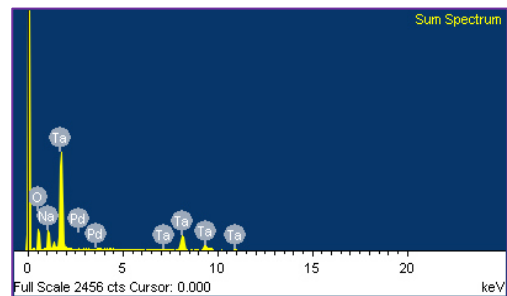


Figura 3.12. Espectro de energía dispersiva de la muestra Pd-2%.

3.1.2.4 Película multicapa de NaTaO₃ – Ni

Como se mencionó en la sección anterior, las partículas de Ni se depositaron vía electroquímica a dos potenciales diferentes (-1.0 V y -0.9 V). Las micrografías de los depósitos efectuados a un potencial de -1.0 V se presentan en la Figura 3.13, donde es posible observar que la morfología de la película de NaTaO₃ no sufrió ninguna alteración. Por otro lado, no fue posible observar las partículas del Ni depositado.

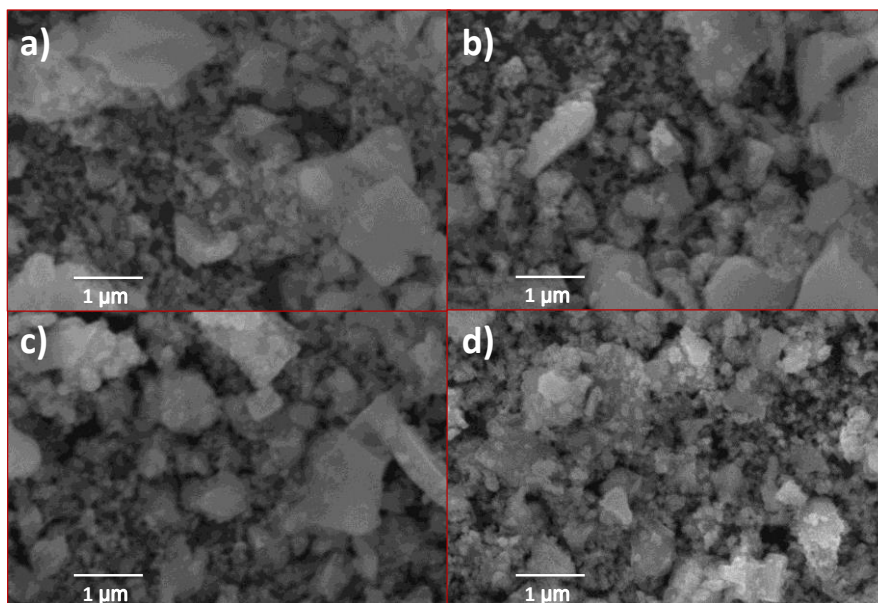


Figura 3.13. Película multicapa de NaTaO₃ – Ni obtenida a -1.0 V: a) Ni 5-1, b) Ni 10-1, c) Ni 15-1 y d) Ni 20-1.

Siguiendo el procedimiento anterior, se verificó mediante EDS la presencia del co-catalizador de Ni sobre la película de NaTaO₃, a través de espectros como el de la Figura 3.14. Además, se calculó el porcentaje en peso promedio del Ni depositado en la película, analizando tres zonas distintas de cada muestra. Los resultados se indican en la Tabla 3.4, donde se observa que el porcentaje en peso no sigue una tendencia definida. Esto se atribuye a la dispersión no uniforme de las partículas de Ni sobre la película, debido a la naturaleza semiconductor de ésta, ya que el electrodepósito de un metal sobre un sustrato semiconductor como se mencionó anteriormente es un proceso lento y complicado. Además, una vez que se han depositado partículas metálicas sobre la película semiconductor, la tasa de reacción es más rápida sobre las partículas ya depositadas que sobre la superficie semiconductor por lo que eso influye

en la uniformidad del depósito haciéndolo algo más difícil de lograr (52). Los mapeos por EDS de todas las muestras se presentan en la sección de Anexos, para mayor referencia acerca de la dispersión de los elementos en la película.

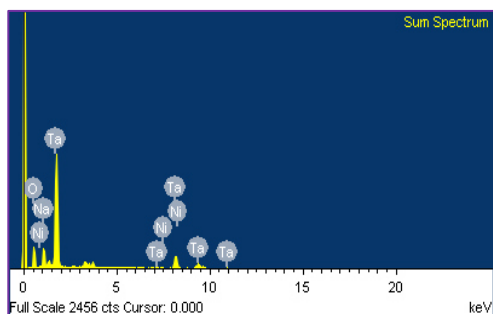


Figura 3.14. Espectro de energía dispersiva de la muestra Ni 5-1.

Con base en los porcentajes obtenidos y el peso de la película bi-capa de NaTaO_3 (1 mg/cm^2), se calculó el peso del Ni depositado. Así mismo, se calculó la cantidad teórica de Ni depositado a partir de las curvas potenciométricas de depósito (ver Anexos) y la Ley de Faraday. Se observa en la Tabla 3.4 que la cantidad de Ni real en la película es muy inferior a la cantidad de Ni teórica.

Tabla 3.4. Porcentaje en peso de Ni depositado a -1.0 V sobre la película de NaTaO_3 (M2).

Muestra	Ni % peso promedio	Desviación estándar	Cantidad de Ni teórica (mg)	Cantidad de Ni real (mg)
Ni 5-1	0.27	0.23	0.18	0.00054
Ni 10-1	6.28	4.32	0.47	0.01256
Ni 15-1	2.36	1.74	0.57	0.00472
Ni 20-1	4.30	0.36	0.59	0.00860

Con tales resultados se confirma que el electrodeposición de un metal sobre un semiconductor presenta una cinética de depósito lenta, además de que se llevan a cabo procesos secundarios como la evolución de H_2 .

Las micrografías de los depósitos de Ni efectuados a un potencial de -0.9 V se muestran en la Figura 3.15. La morfología de las partículas de $NaTaO_3$ no se ve alterada por la impregnación del Ni. Las partículas de níquel no se distinguen a causa de su tamaño; sin embargo, en el análisis por EDS sí fue posible detectarlas.

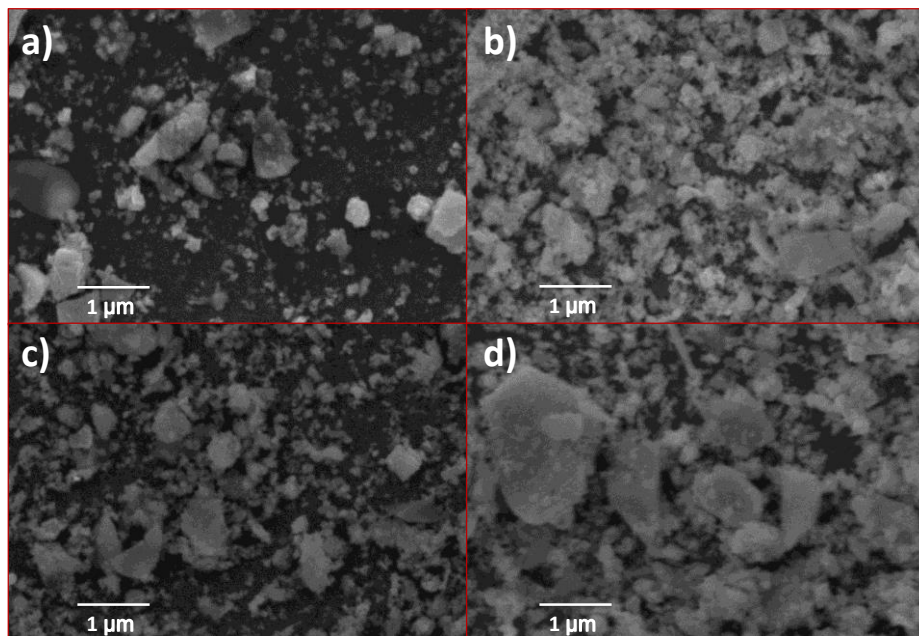


Figura 3.15. Película multicapa de $NaTaO_3 - Ni$ obtenida a -0.9 V: a) Ni 5-0.9, b) Ni 10-0.9, c) Ni 15-0.9, d) Ni 20-0.9.

En el espectro de la Figura 3.16 se aprecian las señales de los átomos de Ni sobre la película de $NaTaO_3$. Por EDS se calculó el porcentaje en peso de Ni depositado a

partir del análisis de 3 zonas distintas (Tabla 3.5). Se observa de nuevo la falta de tendencia en los resultados, así como una alta desviación estándar, lo que señala que a este potencial se presentan las mismas dificultades asociadas con el electrodepósito de un metal sobre un material semiconductor.

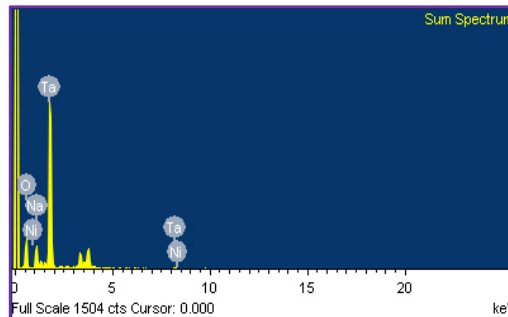


Figura 3.16. Espectro de energía dispersiva de la muestra Ni 5-0.9.

Por otro lado, es evidente que a un potencial de -0.9 V la tasa de depósito del Ni es menor, obteniéndose porcentajes de impregnación no mayores que el 1%. Debido a las limitantes de la técnica EDS, la dispersión no uniforme de las partículas y la poca cantidad impregnada de Ni, no se logró calcular un porcentaje en peso promedio de las muestras Ni 10-0.9 y Ni 20-0.9. Así mismo, se calculó la cantidad real y teórica de Ni depositado, donde se observa nuevamente que la cantidad real es muy inferior a la cantidad teórica.

Tabla 3.5. Porcentaje en peso de Ni depositado a -0.9 V sobre la película de NaTaO₃.

Muestra	Ni % peso promedio	Desviación estándar	Cantidad de Ni teórica (mg)	Cantidad de Ni real (mg)
Ni 5-0.9	0.23	0.13	0.09	0.00046
Ni 10-0.9	0.00	0.00	0.18	0.00
Ni 15-0.9	0.88	0.45	0.27	0.00176
Ni 20-0.9	0.00	0.00	0.40	0.00

3.1.2.5 Película multicapa de NaTaO₃ – NiO

Se efectuó una serie de electrodepositos de Ni para su posterior tratamiento térmico, tal como se estableció en la sección precedente. Lo anterior con el fin de obtener una capa de partículas de NiO depositadas sobre la película de NaTaO₃.

Las micrografías de las películas obtenidas a -1.0 V se muestran en la Figura 3.17, donde se aprecia que la morfología del NaTaO₃ no sufre ningún cambio, sin importar el tiempo de depósito del Ni. Por otra parte, no se alcanzan a distinguir las partículas de NiO, a causa de su tamaño.

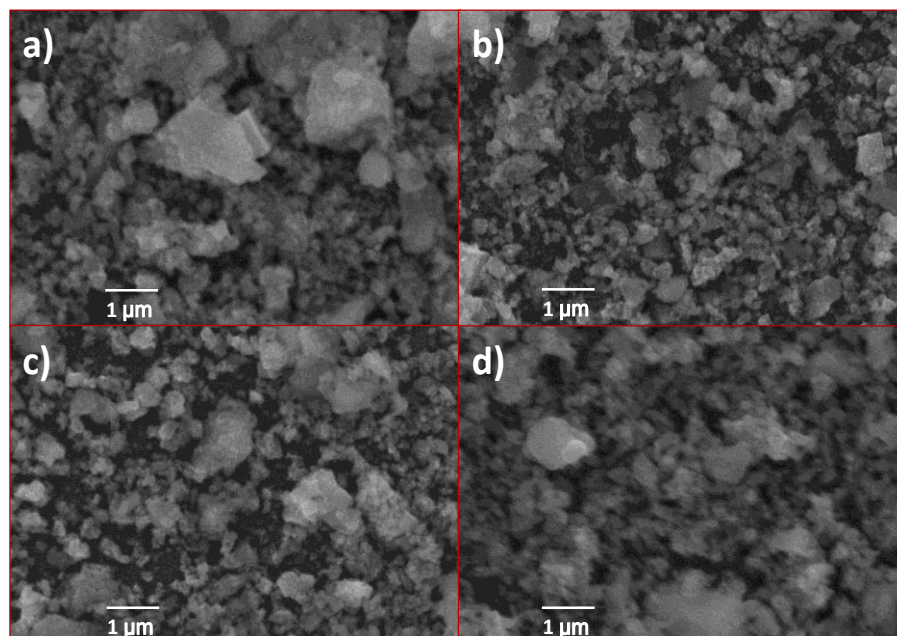


Figura 3.17. Película multicapa de $\text{NaTaO}_3 - \text{NiO}$ obtenida a -1.0 V : a) NiO 5-1, b) NiO 10-1, c) NiO 15-1, d) NiO 20-1.

A través de la técnica EDS fue posible detectar la señal del Ni, como se observa en la Figura 3.18. Siguiendo el procedimiento descrito previamente, a través de la cuantificación de elementos por EDS, se calculó el porcentaje en peso y la cantidad real de NiO sobre la película, considerando una relación 1:1 Ni-O. Los resultados se muestran en la Tabla 3.6.

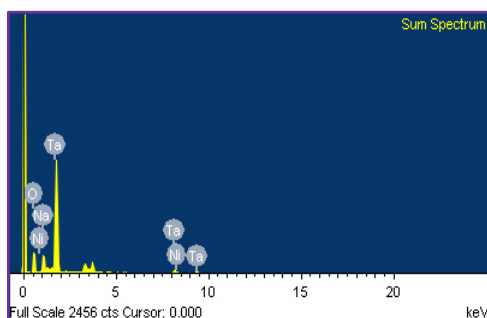


Figura 3.18. Espectro de energía dispersiva de la muestra NiO 5-1.

Se observa que la cantidad de NiO obtenida es pequeña; sin embargo, hay que considerar el área de la película, que fue de 1 cm².

Tabla 3.6. Porcentaje en peso de NiO depositado a -1.0 V sobre la película de NaTaO₃.

Muestra	NiO % peso promedio	Desviación estándar	Cantidad de NiO real (mg)
NiO 5-1	0.32	0.33	0.0006
NiO 10-1	4.1	1.58	0.0082
NiO 15-1	0.95	0.38	0.0019
NiO 20-1	0.33	0.21	0.0007

Las micrografías de la serie de películas de NaTaO₃ – NiO obtenidas a partir de Ni depositado a -0.9 V se muestran en la Fig. 3.19. Es posible apreciar que la película de NaTaO₃ no cambia su morfología, así mismo no se distinguen las partículas de NiO.

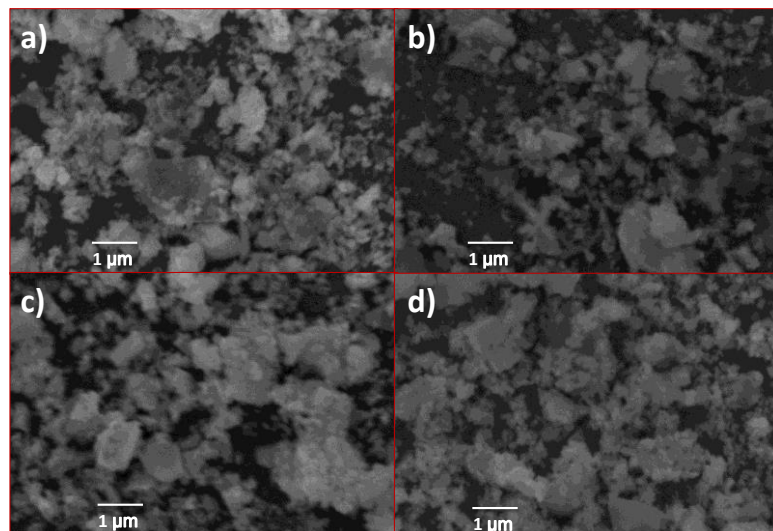


Figura 3.19. Película multicapa de NaTaO₃ – NiO obtenida a -0.9 V: a) NiO 5-0.9, b) NiO 10-0.9, c) NiO 15-0.9, d) NiO 20-0.9.

La cantidad de NiO impregnada sobre el NaTaO₃ se calculó mediante la técnica EDS, como se mencionó previamente. Se consideró una relación 1:1 Ni-O para calcular la cantidad de NiO en las películas y su porcentaje en peso. Se observa que la cantidad de NiO obtenida a este potencial es menor que a -1.0 V, ya que las 4 muestras no sobrepasaron el 1% p/p de impregnación.

Tabla 3.7. Porcentaje en peso de NiO depositado a -0.9 V sobre la película de NaTaO₃.

Muestra	NiO % peso promedio	Desviación estándar	Cantidad de NiO real (mg)
NiO 5-0.9	0.15	0.10	0.0003
NiO 10-0.9	0.55	0.37	0.0011
NiO 15-0.9	0.51	0.34	0.0010
NiO 20-0.9	0.28	0.07	0.0005

3.1.3 Caracterización óptica

3.1.3.1 Película multicapa de NaTaO₃

En la Figura 3.20 se presentan los espectros de absorbancia de la película de NaTaO₃ con diferente número de capas (M1-M4), así como del sustrato de vidrio-ITO. Las bandas de absorción en la región ultravioleta del espectro, a 220 y 250 nm, se atribuyen al NaTaO₃ (20). Por otra parte, las bandas de absorción a 320 y 380 nm son características del vidrio-ITO. Es posible observar que al incrementar el espesor de la

película, aumentan las bandas de absorción del NaTaO_3 . Ello se debe a que a mayor cantidad de material, una mayor cantidad de electrones interactúa con la radiación incidente, absorbiendo más energía. Por otro lado, las bandas de absorción del sustrato de vidrio-ITO disminuyen al aumentar el espesor de la película, al ir quedando más recubierto. El valor de E_g se obtuvo utilizando la función Kubelka-Munk y resultó ser de 3.90 ± 0.04 eV para todas las muestras. Este resultado indica que el valor de E_g no depende del espesor de la película. Para fines comparativos, el valor reportado por Kato y Kudo (18) fue de 4.0 eV, para el NaTaO_3 en polvo obtenido por estado sólido. En el trabajo realizado por Gómez-Solís *et al.* (59) se tuvo un valor de 4.01 eV, para el NaTaO_3 sintetizado vía solvo-combustión y calcinado a 600°C .

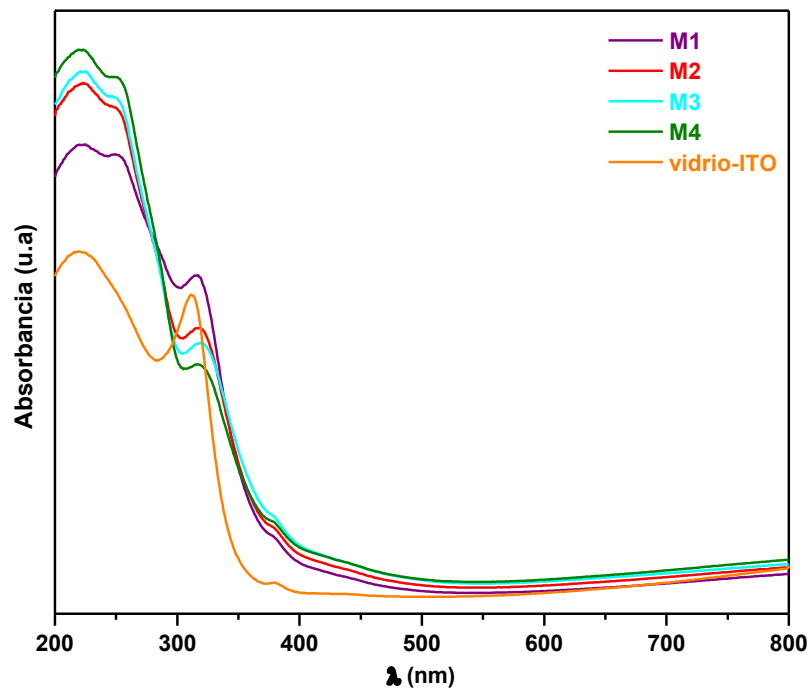


Figura 3.20. Espectros de absorción de la película de NaTaO_3 .

3.1.3.2 Película multicapa de NaTaO_3 – AuPd

Para las películas impregnadas con AuPd los espectros de absorción se muestran en la Figura 3.21 donde cambios significativos son visibles. Principalmente, al añadir las partículas bimetálicas la absorción de la película en la región visible del espectro se ve considerablemente incrementada. Conforme aumentó la cantidad de AuPd presente sobre el NaTaO_3 , las películas se fueron oscureciendo, aumentando así la absorción de energía en la región visible. En reportes previos (28) se probó que la impregnación de nanopartículas de Au sobre el NaTaO_3 en polvo genera una banda de absorción en la región visible. De igual forma, en otro trabajo (68) se probó que la adición de nanopartículas de Pd al NaTaO_3 en polvo causa absorción en la región visible.

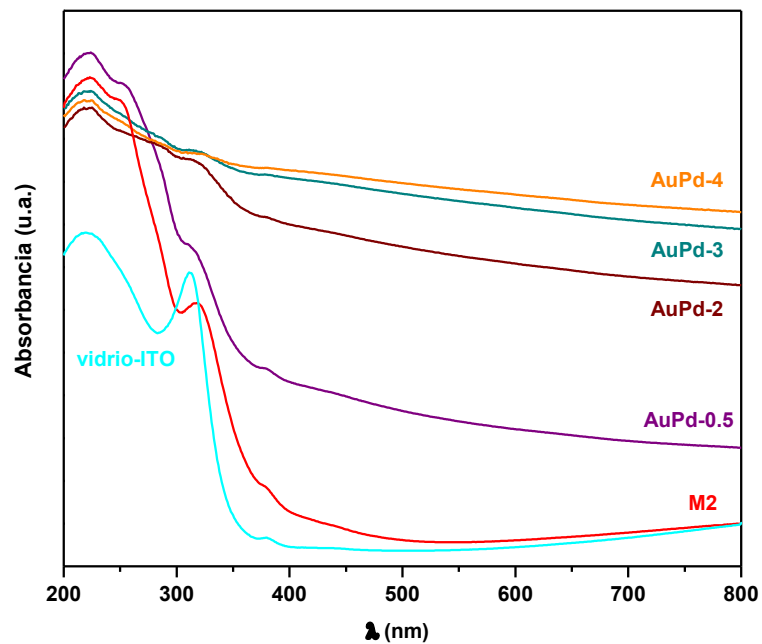


Figura 3.21. Espectros de absorción de la película multicapa de NaTaO_3 – AuPd.

3.1.3.3 Película multicapa de NaTaO₃ – Ni

En la Figura 3.22 se muestran los espectros de absorción de las muestras impregnadas con Ni mediante electrodeposición. En el inciso a) se presentan los espectros de las muestras depositadas a -1.0 V a diferente tiempo. Al igual que con las muestras impregnadas con AuPd, al depositar las partículas de Ni la película de NaTaO₃ se oscureció y por lo tanto, se incrementó la absorción en la región visible.

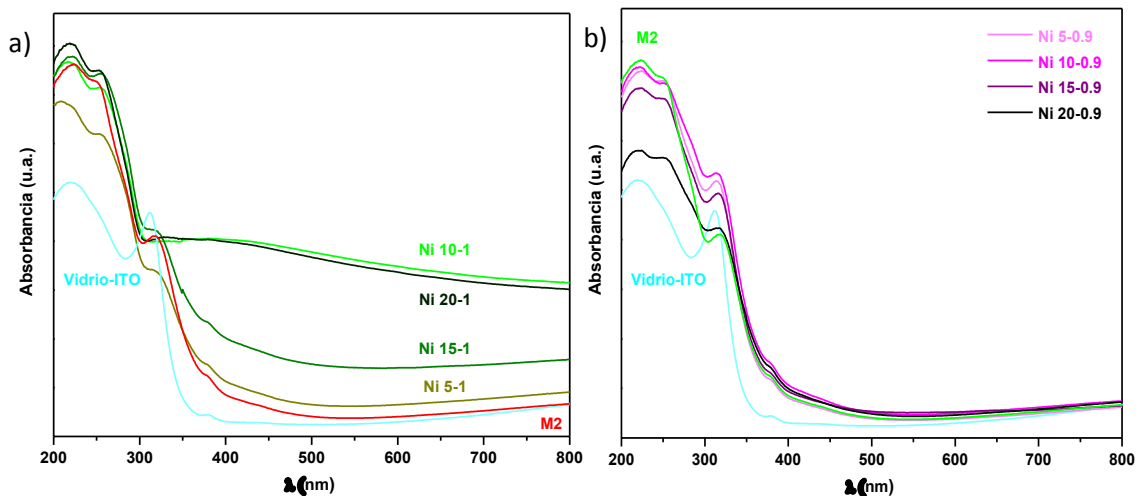


Figura 3.22. Espectros de absorción de la película multicapa de NaTaO₃ – Ni depositada a: a) -1.0 V, b) -0.9 V.

Análogamente, es posible observar una relación entre la absorción en la región visible y la cantidad de Ni presente en la película. Como se detalló en la Tabla 3.4, las muestras Ni 10-1 y Ni 20-1 son las que tienen una mayor impregnación de Ni (4-6 %), seguidas por la muestra Ni 15-1 y finalmente la muestra Ni 5-1; por lo que en las curvas de absorción se puede apreciar la misma jerarquía.

En otros trabajos donde se ha usado Ni metálico como co-catalizador se reportó algo similar; por ejemplo, al agregar Ni al CdS se tuvo una ligera absorción en la región visible de 530 a 850 nm, lo cual se atribuyó a la absorción de las nanopartículas grisáceas de Ni (69). Por otro lado, en el inciso b) se presentan los espectros de las muestras depositadas a -0.9 V. Dado que la cantidad de Ni depositada a este potencial fue muy pequeña (< 1%), las curvas de absorción son prácticamente iguales a la muestra sin co-catalizador (M2). Se puede ver que no existe absorción en la región visible del espectro, a diferencia del caso anterior, a causa de la menor cantidad de Ni presente.

3.1.3.4 Película multicapa de NaTaO₃ – NiO

Para las muestras impregnadas con una capa de partículas de NiO, los espectros de absorción se indican en la Figura 3.23. Los espectros de las muestras obtenidas a -1.0 V se indican en el inciso a) donde se aprecia que el borde de la banda de absorción de las muestras con NiO se mueve hacia longitudes de onda mayores, en comparación con la muestra M2 sin co-catalizador. Lo anterior coincide con lo reportado por Hu *et al.* (23) donde al impregnar NiO sobre el NaTaO₃ en polvo se observa la misma desviación hacia la región visible. Del mismo modo que con las muestras impregnadas con AuPd y Ni, las curvas de absorción de las muestras con NiO están asociadas con la cantidad de co-catalizador. Se tiene que conforme se incrementó la cantidad de NiO presente sobre el NaTaO₃, fue aumentando la absorción en la región visible.

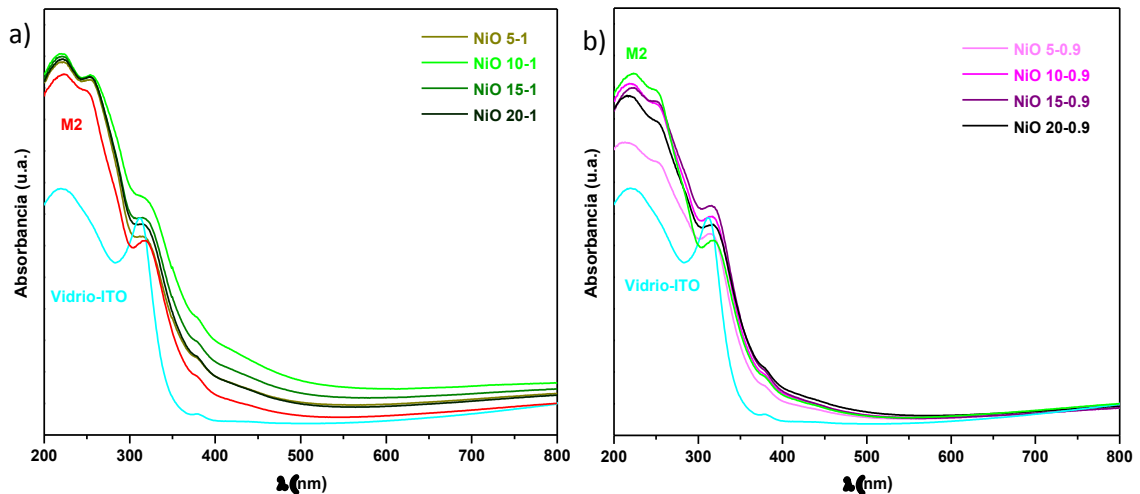


Figura 3.23. Espectros de absorbancia de la película multicapa de NaTaO_3 – NiO obtenida a: a) -1.0 V, b) -0.9 V.

Por otra parte, en el inciso b) se presentan los espectros de las muestras obtenidas a -0.9 V. Se observa que la desviación hacia la región visible es apenas notoria en comparación con las muestras obtenidas a -1.0 V. Ello se debe al bajo porcentaje en peso del NiO (<0.6%) sobre la película de NaTaO_3 .

3.1.4 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier

En la Figura 3.24 se muestran los espectros FTIR para la película de NaTaO_3 con diferente número de capas. Es posible observar que no existen señales asociadas con enlaces O-H, C-O, C=O, C-C, C-H que indiquen residuos de los materiales orgánicos utilizados para la formación de la pasta. Se puede concluir, entonces, que el

tratamiento térmico fue efectivo y logró la completa eliminación de los componentes orgánicos.

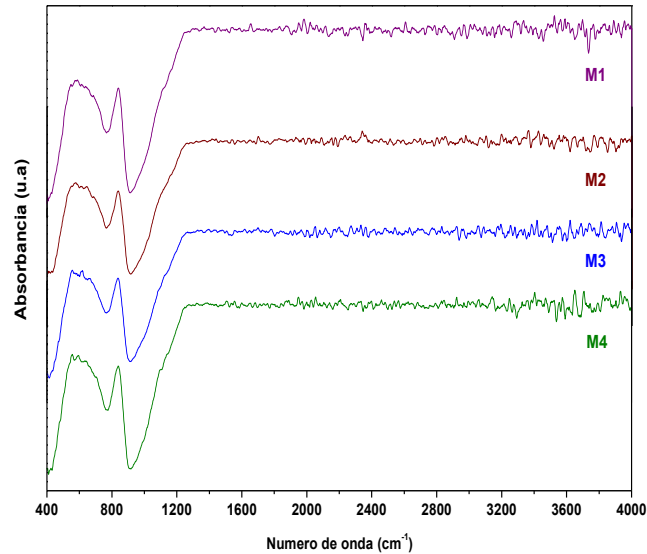


Figura 3.24. Espectros de infrarrojo de la película de NaTaO_3 con diferente número de capas.

3.1.5 Caracterización electroquímica

3.1.5.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Se realizaron pruebas de espectroscopía de impedancia con el fin de obtener las gráficas Nyquist, que dan información acerca de las propiedades interfaciales de un electrodo (70). Las mediciones se realizaron a un potencial fijo de -0.8 V para fines comparativos. En la Figura 3.25 se presentan las gráficas Nyquist de la película de NaTaO_3 con variación en el número de capas, donde se aprecia que la muestra M2,

seguida muy de cerca por la muestra M3, presenta el menor radio de los semicírculos obtenidos.

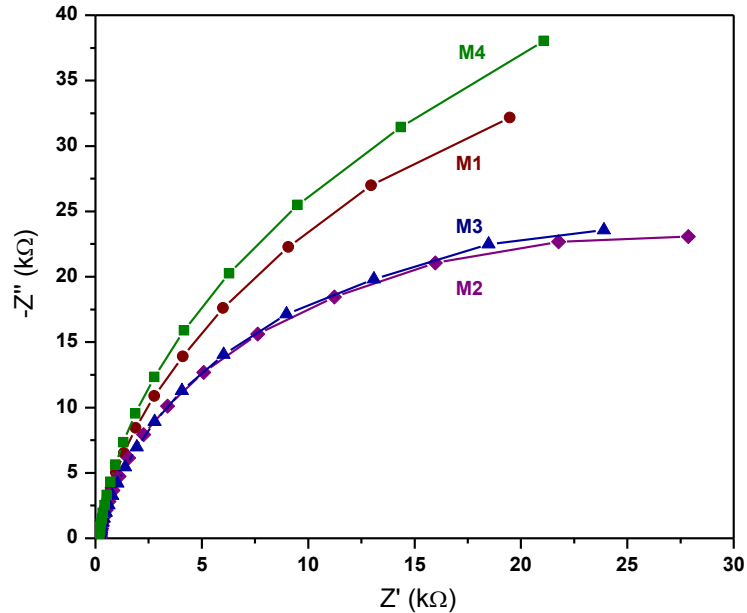


Figura 3.25. Gráficas Nyquist de la película de NaTaO₃ con diferente número de capas.

Lo anterior indica que dichas muestras (M2 y M3) presentan una menor resistencia a la transferencia de carga interfacial y, por lo tanto, una transferencia de electrones más rápida. Se puede inferir entonces, que existe un intervalo de espesor adecuado donde se presenta una menor resistencia eléctrica. Por otra parte, se ha reportado que la resistencia de una película depende de su microestructura y que recubrimientos más densos conllevan una menor resistencia eléctrica (62). A ello pudiera atribuirse la mayor resistencia presentada por la muestra M1, que como se veía en el análisis por SEM, tiene menor densidad que las otras.

La figura 3.26 presenta las gráficas Nyquist de las muestras impregnadas con AuPd, donde a primera vista se aprecia que los valores del componente imaginario $-Z''$ alcanzan valores de menor magnitud en comparación con la película de NaTaO_3 sin co-catalizador (Fig. 3.25). Ello demuestra que al añadir un co-catalizador metálico, la resistencia a la transferencia de electrones de la película disminuye. Por otra parte, al ir aumentando la cantidad de AuPd depositado se presenta una reducción en el radio del semicírculo obtenido. Lo anterior se debe a una mayor acumulación de partículas metálicas sobre la superficie del NaTaO_3 y, por consiguiente, una mayor conductividad eléctrica.

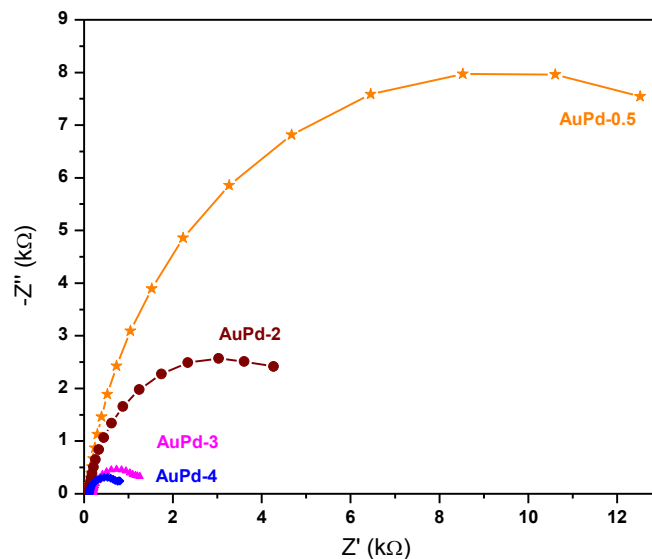


Figura 3.26. Gráficas Nyquist de la película multicapa de NaTaO_3 – AuPd.

Se presentan, así mismo, las gráficas Nyquist de las muestras impregnadas con Ni (Fig. 3.27). Es posible observar que los valores del componente $-Z''$ se encuentran

dentro del mismo rango para los dos potenciales de depósito; sin embargo, el comportamiento de las muestras es distinto. En todos los casos (excepto para la muestra Ni 5-1) las muestras obtenidas a -1.0 V alcanzaron valores de $-Z''$ menores que los presentados por las muestras obtenidas a -0.9 V, para los mismos tiempos de depósito. Lo anterior puede atribuirse a la mayor cantidad de Ni depositado en las muestras obtenidas a -1.0 V, resultando en una menor resistencia eléctrica en dichas muestras. Además, se observa que en ambas gráficas, los semicírculos de las muestras depositadas a 20 min presentaron el radio más pequeño, lo que indica que, a mayor cantidad de Ni impregnado, se favorece la transferencia de electrones en la película.

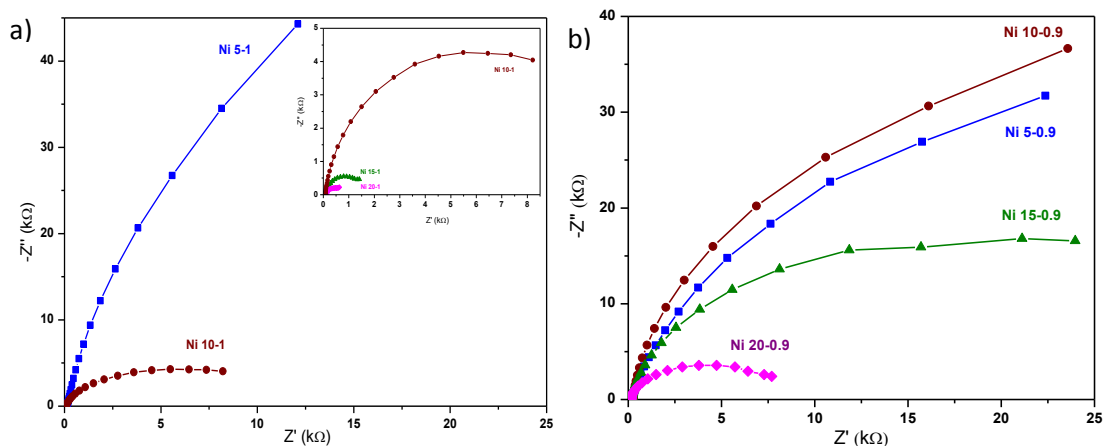


Figura 3.27. Gráficas Nyquist de la película multicapa de NaTaO_3 – Ni obtenida a: a) -1.0 V, b) -0.9 V.

En cuanto a las películas impregnadas con NiO, las gráficas Nyquist correspondientes se presentan en la Figura 3.28. En la gráfica a) se aprecia un comportamiento diferente al observado previamente con los co-catalizadores

metálicos, ya que en las muestras obtenidas a -1.0 V la película con la menor cantidad de NiO (NiO 5-1) es la que presenta la menor resistencia a la transferencia de carga. Sin embargo, debido a la naturaleza semiconductor de NiO, no se observa una disminución en el radio del semicírculo tan evidente como en el caso de las muestras con Ni u AuPd. Se aprecia también que en las otras 3 muestras el radio del semicírculo es mayor que el de la película de NaTaO₃ sin co-catalizador (M2), lo que indica que es mayor la resistencia eléctrica de dichas muestras, probablemente debido a una sinergia negativa entre ambos semiconductores.

Para las muestras obtenidas a -0.9 V se tiene que la película con mayor tiempo de depósito (NiO 20-0.9) generó el semicírculo con el menor radio. Cabe mencionar que la muestra NiO 20-0.9 tuvo un porcentaje en peso de NiO del 0.28%, muy parecido al de la muestra NiO 5-1 ($\approx 0.32\%$), y a ello se atribuyen sus valores de $-Z''$ similares.

Se observa también que las muestras obtenidas a -0.9 V generaron un semicírculo de radio menor que sus homólogas a -1.0 V (excepto la muestra NiO 5-1), lo que se atribuye a la menor cantidad de Ni que se deposita al potencial de -0.9 V. Por lo que, de acuerdo con los resultados, en el caso del co-catalizador semiconductor de NiO, una menor cantidad de co-catalizador resulta en una menor resistencia eléctrica de la película.

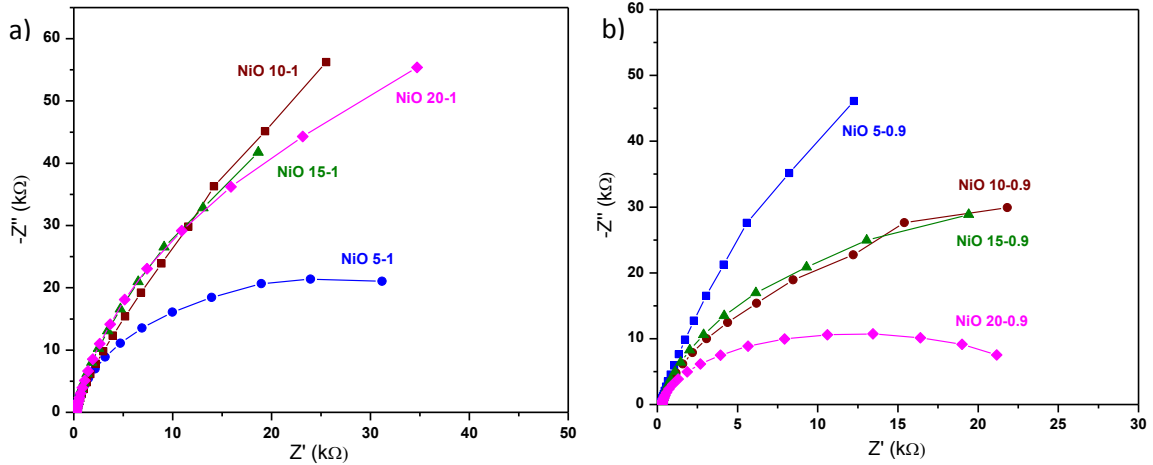


Figura 3.28. Gráficas Nyquist de la película multicapa de $\text{NaTaO}_3\text{-NiO}$ obtenida a:
a) -1.0 V , b) -0.9 V .

3.1.5.2 Evolución de la reacción de hidrógeno

Con la finalidad de evaluar el potencial reductor de las muestras se realizaron barridos de voltaje de 0 a -1.0 V y se registró la corriente generada. La Figura 3.29 muestra las voltamperometrías lineales obtenidas de la película multicapa de NaTaO_3 . Se observa que la película bicapa (M2) alcanza una mayor densidad de corriente en comparación con las otras muestras, lo que indica que tiene un mayor potencial para reducir los protones (H^+) y, por lo tanto, una actividad catalítica mayor (71). Lo anterior se complementa con los resultados anteriores mostrados en las gráficas Nyquist, donde se probó la menor resistencia a la transferencia de carga de la muestra M2.

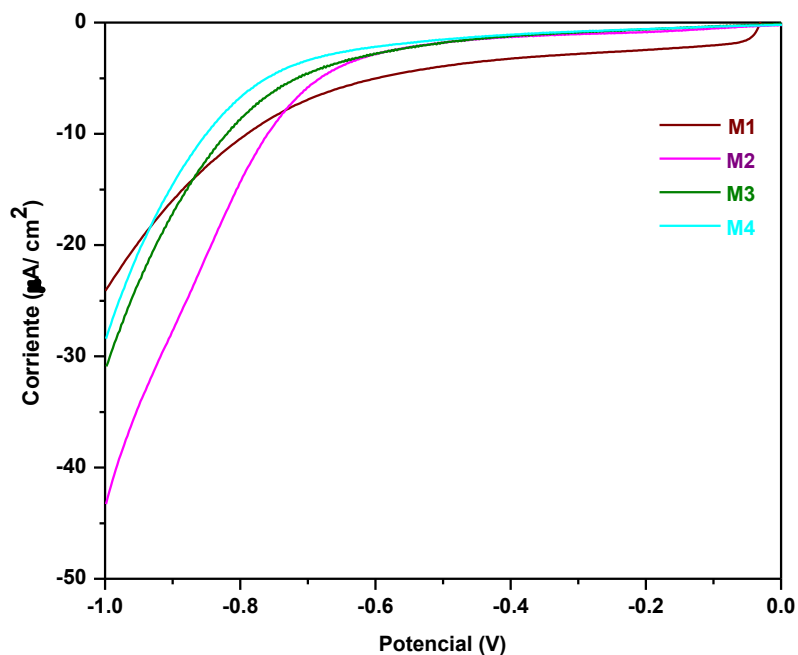


Figura 3.29. Voltamperometría lineal de la película multicapa de NaTaO₃.

Por otro lado, en la figura 3.30 se presentan las voltamperometrías lineales para las películas impregnadas con AuPd. Es posible observar la misma tendencia presentada en las pruebas de espectroscopía de impedancia ya que al aumentar la cantidad de metal presente, en este caso, se alcanza mayor densidad de corriente. Sin embargo, incluso con la muestra AuPd 0.5, con la menor cantidad de AuPd, se incrementa considerablemente el orden de magnitud de la corriente producida, en comparación con la película sin co-catalizador (M2- Fig. 3.29). Ya se había presentado en trabajos previos, que al agregar oro como co-catalizador a una película de TiO₂, la corriente se incrementa en todo el intervalo de potenciales probados (72).

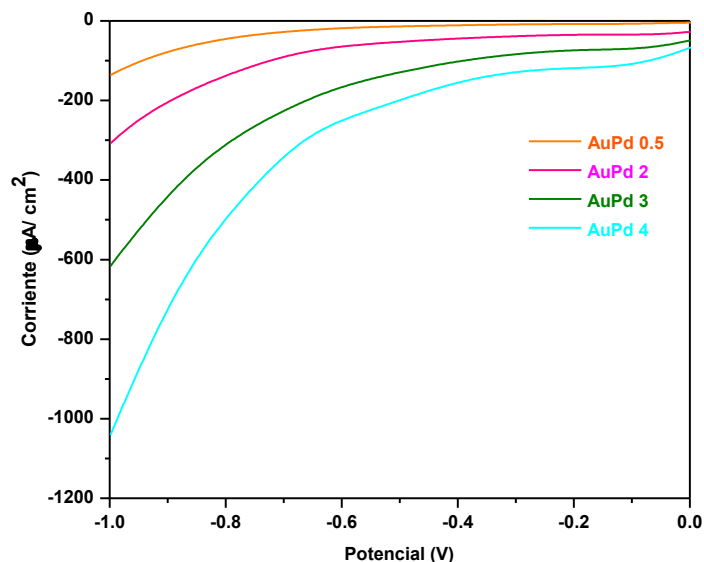


Figura 3.30. Voltamperometría lineal de la película multicapa de NaTaO₃ – AuPd.

Se tienen, por otra parte, las voltamperometrías correspondientes a las películas impregnadas con Ni (Fig. 3.31). Las películas con una mayor cantidad de Ni (obtenidas a -1.0 V) alcanzan mayores densidades de corriente a los mismos potenciales, que las muestras obtenidas a -0.9 V. De lo anterior se podría concluir que las muestras a -1.0 V tendrán una mayor capacidad para reducir los protones y obtener hidrógeno. Adicionalmente, se observa que de entre las muestras obtenidas a -0.9 V, sólo la muestra Ni 20-0.9 aumenta la densidad de corriente generada por la película de NaTaO₃ sin co-catalizador (M2- Fig. 3.29) ya que llega hasta 160 µA/cm² en comparación con los 43 µA/cm² de ésta última.

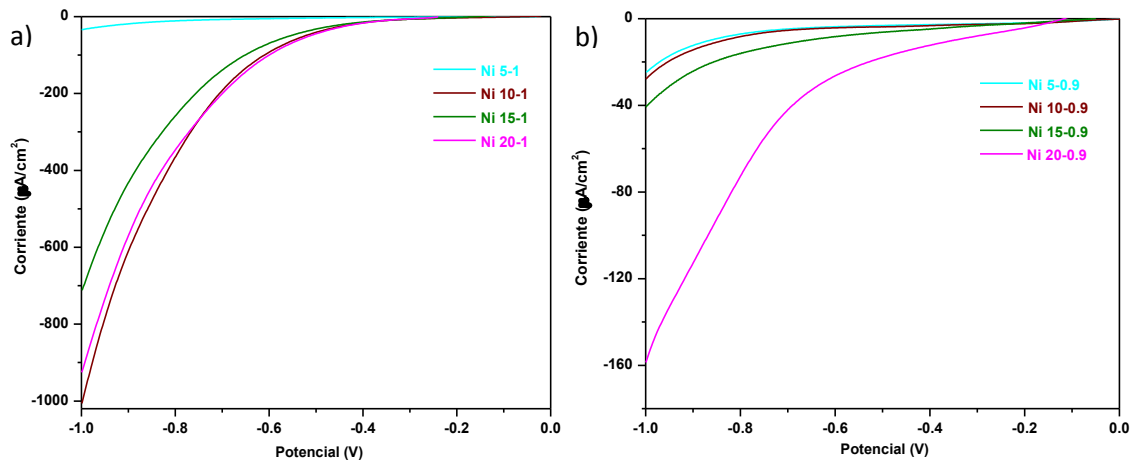


Figura 3.31. Voltamperometría lineal de la película multicapa de NaTaO_3 – Ni obtenida a: a) -1.0 V, b) -0.9 V.

En cuanto a las películas impregnadas con NiO, en la Figura 3.32 se tienen las voltamperometrías lineales de las muestras. Se puede ver que los valores de densidad de corriente alcanzados no son tan altos como en el caso de las muestras con Ni.

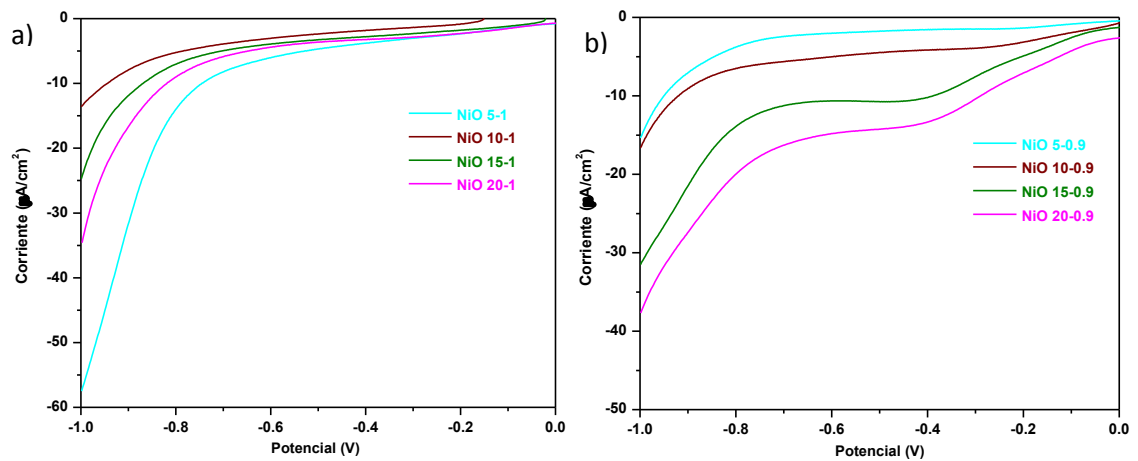


Figura 3.32. Voltamperometría lineal de la película multicapa de NaTaO_3 – NiO obtenida a: a) -1.0 V, b) -0.9 V.

En ambos casos, las muestras que presentaron una menor resistencia a la transferencia de carga (NiO 5-1 y NiO 20-0.9) en las gráficas Nyquist, son las que generaron una mayor densidad de corriente en el análisis por voltamperometría. Sin embargo, sólo la muestra NiO 5-1 logra producir una densidad de corriente mayor que la película de NaTaO₃ sin co-catalizador (M2). Lo anterior se relaciona con los resultados de espectroscopía de impedancia (Fig. 3.28) donde se obtuvo que, la mayoría de las muestras impregnadas con NiO, presentó una mayor resistencia eléctrica que la película sin co-catalizador.

3.1.5.3 Pruebas on-off

Se llevaron a cabo pruebas de fotocorriente transitoria a potencial de circuito abierto, con períodos de 60 s en oscuridad y 60 s en luz UV, sucesivamente, hasta completar un tiempo total de 600 s. Ello con el fin de observar la respuesta a la radiación UV de la película de NaTaO₃ y de las muestras impregnadas con Ni y NiO. En la Figura 3.33 se muestran las curvas de fotocorriente para la película multicapa de NaTaO₃.

Se puede apreciar que en iluminación los electrones fotoexcitados se transfieren rápidamente a la banda de conducción del semiconductor y posteriormente al sustrato de vidrio-ITO, generando así una corriente eléctrica.

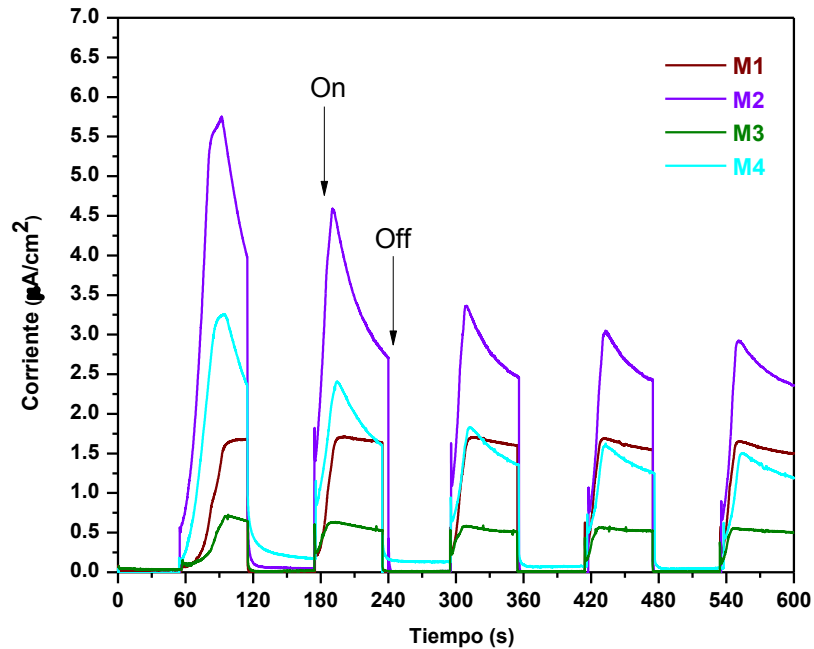


Figura 3.33. Pruebas on-off de la película multicapa de NaTaO_3 .

La película bi-capa (M2) produjo una mayor densidad de corriente en comparación con las otras muestras; sin embargo, es posible observar que en dicha muestra luego del pico de fotocorriente inicial, tiene lugar un continuo descenso en la corriente hasta que se logra un estado de equilibrio. Tal disminución en la fotocorriente generada es prueba de la recombinación de las cargas producidas (36).

A pesar de lo anterior, el valor de la corriente en equilibrio es mayor para la muestra M2 que para las demás, lo cual se asocia a los resultados previos de impedancia y voltamperometría lineal. Por otro lado, se puede ver que la corriente registrada se debió a la incidencia de la radiación UV sobre la muestra, ya que en oscuridad no se produjo corriente alguna. Cabe mencionar que en el primer ciclo on-

off, en el periodo de iluminación, la fotorespuesta es ligeramente inestable a causa de que la potencia de la lámpara tarda un poco en estabilizarse.

Por otra parte, en la Figura 3.34 se presentan las curvas de fotocorriente para la película de NaTaO_3 impregnada con Ni. Se observa que en algunas muestras no toda la corriente se debe a la incidencia de la luz UV, sino que se genera corriente también en la oscuridad, probablemente debida a la interacción eléctrica del electrodo con el electrólito.

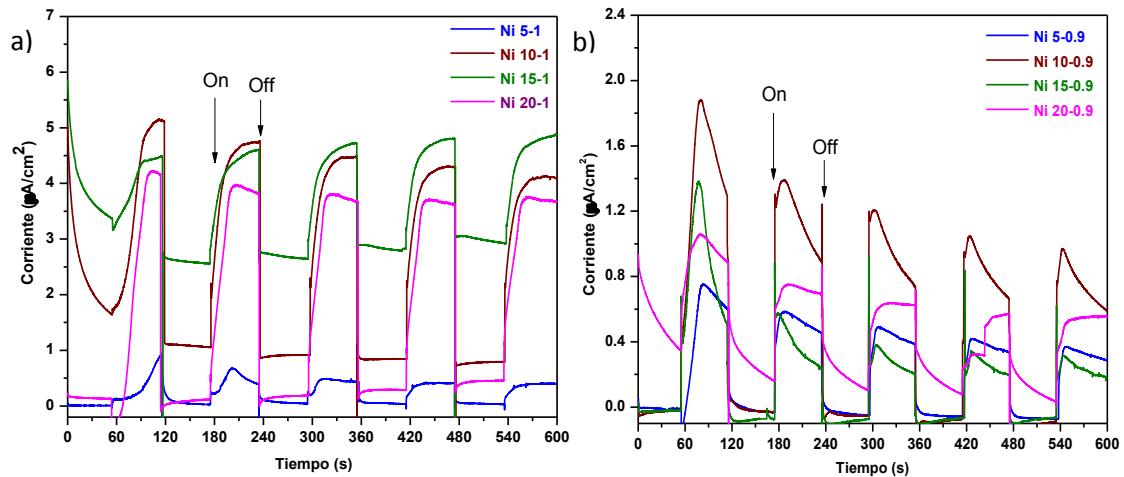


Figura 3.34. Pruebas on-off de la película multicapa de NaTaO_3 – Ni obtenida a: a) -1.0 V, b) -0.9 V.

Es por lo anterior que para fines comparativos se resume en la Tabla 3.8 la cantidad de fotocorriente promedio producida por cada muestra; es decir, descartando la corriente generada en oscuridad. Para las películas depositadas a -1.0 V se tiene que la muestra Ni 20-1 es la que más fotocorriente produce, seguida de la muestra Ni 10-1,

lo cual coincide con los resultados de espectroscopía de impedancia y voltamperometría lineal. En cuanto a las muestras depositadas a -0.9 V, se puede ver que la magnitud de la densidad de corriente generada es menor que aquella obtenida por las muestras a -1.0 V. Así mismo, se observa un comportamiento más inestable en las curvas de las muestras a -0.9 V, lo que indica una mayor tasa de recombinación de las cargas fotogeneradas. En este caso, es la muestra Ni 10-0.9 la que mayor fotocorriente produce; sin embargo, la diferencia entre los valores no es significativa, ya que todos están por debajo de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Tabla 3.8. Fotocorriente promedio generada por las muestras impregnadas con Ni.

Muestra	Fotocorriente promedio generada ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
<i>Ni 5-1</i>	0.414
<i>Ni 10-1</i>	3.358
<i>Ni 15-1</i>	1.840
<i>Ni 20-1</i>	3.440
<i>Ni 5-0.9</i>	0.455
<i>Ni 10-0.9</i>	0.948
<i>Ni 15-0.9</i>	0.316
<i>Ni 20-0.9</i>	0.426

Por otra parte, en la Figura 3.35 se presentan las curvas de fotocorriente de las películas impregnadas con NiO. Se puede ver que, en todos los casos, la fotorespuesta fue estable y reproducible en varios ciclos on-off; sin embargo, para algunas muestras

(NiO 20-1 y NiO 20-0.9 por ejemplo) se observa que la fotocorriente tiene una pendiente negativa, lo que está asociado con una mayor tasa de recombinación de cargas.

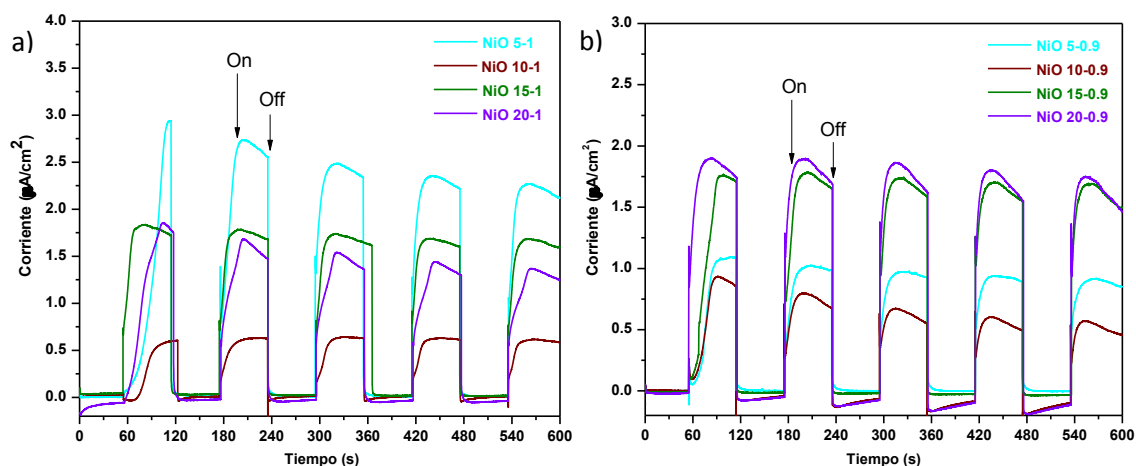


Figura 3.35. Pruebas on-off de la película multicapa de NaTaO₃ – NiO obtenida a:
a) -1.0 V, b) -0.9 V.

Adicionalmente, en la Tabla 3.9 se especifican los valores promedio de fotocorriente producida, que son muy parecidos entre ambos potenciales y tiempos de depósito. Las muestras NiO 5-1 y NiO 20-0.9 son las que mayor fotocorriente generan, lo que coincide con los resultados de espectroscopía de impedancia y voltamperometría, donde se probó que dichas muestras poseen una menor resistencia a la transferencia de carga y tienen un mayor potencial reductor.

Tabla 3.9. Fotocorriente promedio generada por las muestras impregnadas con NiO.

Muestra	Fotocorriente promedio generada ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
<i>NiO 5-1</i>	2.380
<i>NiO 10-1</i>	0.612
<i>NiO 15-1</i>	1.667
<i>NiO 20-1</i>	1.447
<i>NiO 5-0.9</i>	0.941
<i>NiO 10-0.9</i>	0.711
<i>NiO 15-0.9</i>	1.695
<i>NiO 20-0.9</i>	1.849

3.1.5.4 Diagrama de bandas

A través de la espectroscopía de impedancia es posible obtener también las gráficas Mott-Schottky, de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección de Metodología Experimental. Se realizó un barrido de potenciales negativos, con el fin de obtener los valores de capacitancia aparente, de acuerdo con el circuito equivalente mostrado en la Figura 3.36. Así mismo, en dicha figura se observa la gráfica Mott-Schottky de la película bi-capa de NaTaO_3 (M2). La tendencia de la gráfica obtenida (pendiente positiva) indica que el semiconductor es tipo *n*; es decir, los portadores de carga mayoritarios son los electrones (63). Se extrapoló la tendencia lineal de los puntos para obtener un valor de banda plana de -1.2 eV respecto al electrodo de

Ag/AgCl. Una vez realizada la conversión al electrodo normal de hidrógeno (ENH) se obtuvo un valor de -1.03 eV para la banda de conducción del NaTaO₃.

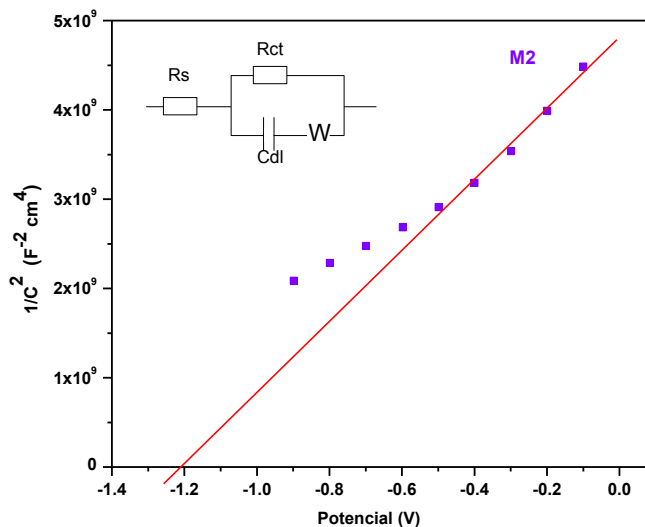


Figura 3.36. Gráfica Mott-Schottky de la película de NaTaO₃.

La posición de la banda de valencia se calculó de la sustracción entre el valor de E_g obtenido a través de los espectros de reflectancia difusa (3.90 eV) y el valor de la banda de conducción, dando como resultado un valor de 2.87 eV. En un trabajo anterior presentado por Kudo *et al.* (19), se propuso una estructura de bandas para el NaTaO₃ en polvo sintetizado vía estado sólido, donde la banda de conducción se colocó en un valor de -1.06 eV y la banda de valencia en 2.94 eV vs. ENH, que son muy similares a los obtenidos en el presente trabajo.

Por otro lado, se calculó el nivel de Fermi de las partículas de AuPd y Ni utilizadas como co-catalizadores, a través de la técnica voltamperometría lineal. Se depositaron

las partículas directamente sobre el sustrato de vidrio-ITO y se usaron como electrodos de trabajo de la celda electroquímica.

La Figura 3.37 muestra el voltamograma obtenido para el co-catalizador de AuPd, donde con una línea recta en color verde se identifica el potencial al cual la muestra comenzó a reducir los protones (H^+) del electrólito. Dicho potencial fue tomado como el nivel de Fermi de la aleación y tuvo un valor de -0.103 eV vs. ENH. Cabe mencionar que el nivel de Fermi del Au se ha reportado en 0.45 V vs. ENH (73).

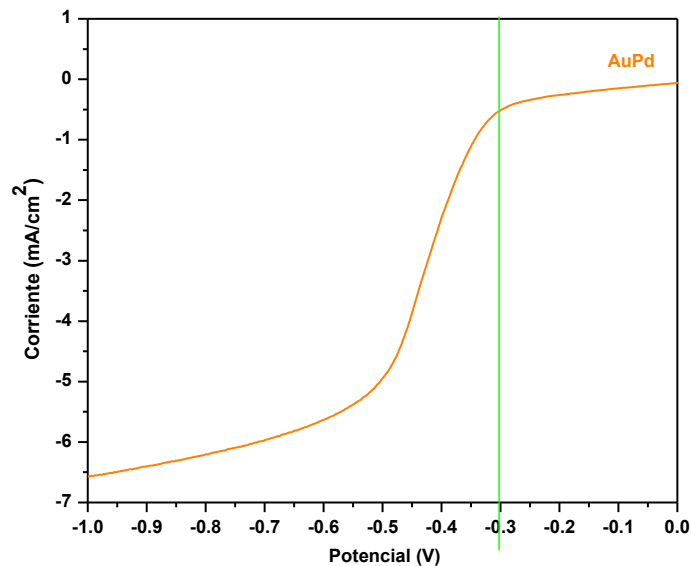


Figura 3.37. Voltamograma del electrodo de AuPd/vidrio-ITO.

De la misma manera se evaluó el electrodo de Ni obteniéndose el voltamograma presentado en la Figura 3.38. Se puede ver que el proceso de reducción comienza a un

mayor potencial en comparación con el electrodo de AuPd. En este caso el nivel de Fermi resultó ser de -0.328 eV vs. ENH.

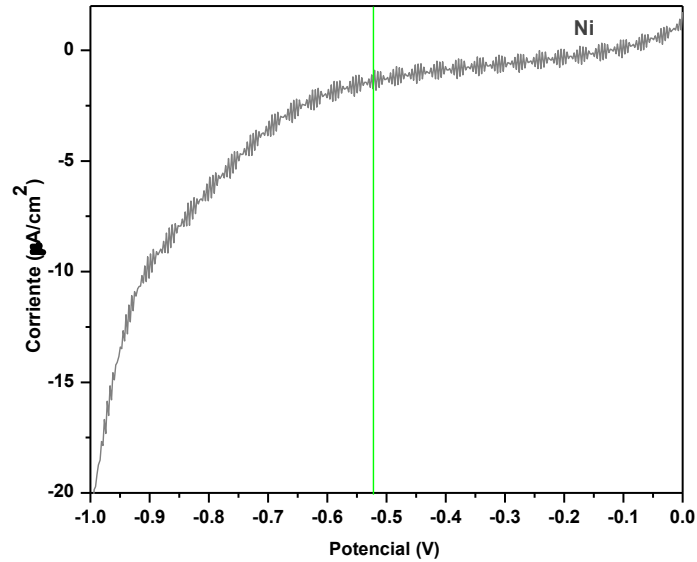


Figura 3.38. Voltamograma del electrodo de Ni/vidrio-ITO.

Por otra parte, dado que el NiO empleado como co-catalizador es un semiconductor, se obtuvo la gráfica Mott-Schottky, de la misma forma que con la película de NaTaO₃. Se depositó NiO directamente sobre vidrio-ITO y se usó como electrodo de trabajo. La gráfica obtenida se muestra en la Figura 3.39 donde se observa una recta con pendiente negativa, que indica que el NiO es un semiconductor tipo *p* (63). Se extrajo de la gráfica un valor de 1.15 eV vs. ENH para la banda de valencia del NiO y un valor de -2.16 eV vs. ENH para la banda de conducción, resultando ésta de la sustracción del E_g (3.31 eV).

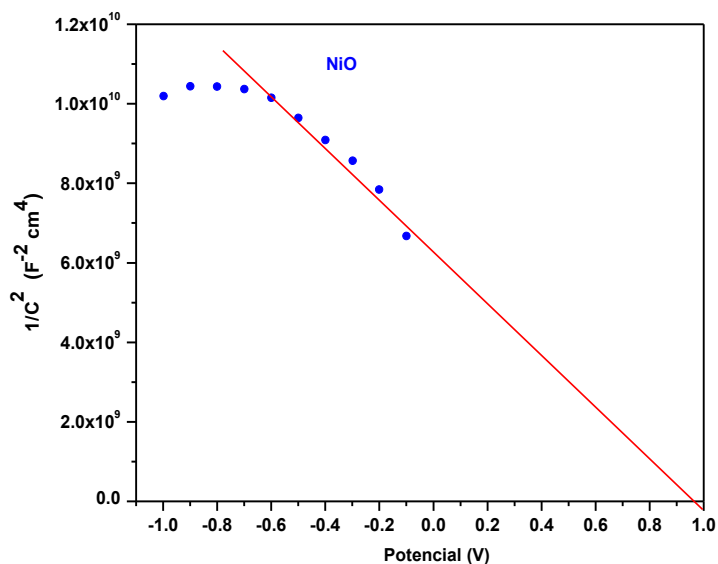


Figura 3.39. Gráfica Mott-Schottky del electrodo de NiO/vidrio-ITO.

En un trabajo anterior, de Nakoka *et al.* (74), se calculó el potencial de banda plana de un electrodo de NiO electrodepositado por oxidación potencioestática, obteniendo un valor de 0.67 eV vs. ENH, que está 0.48 unidades por debajo del presentado aquí.

Con los resultados obtenidos se generó el esquema de bandas de la Figura 3.40. Se puede ver que en todos los casos la posición de las bandas es favorable para crear una sinergia positiva entre los materiales y lograr la descomposición de la molécula de agua.

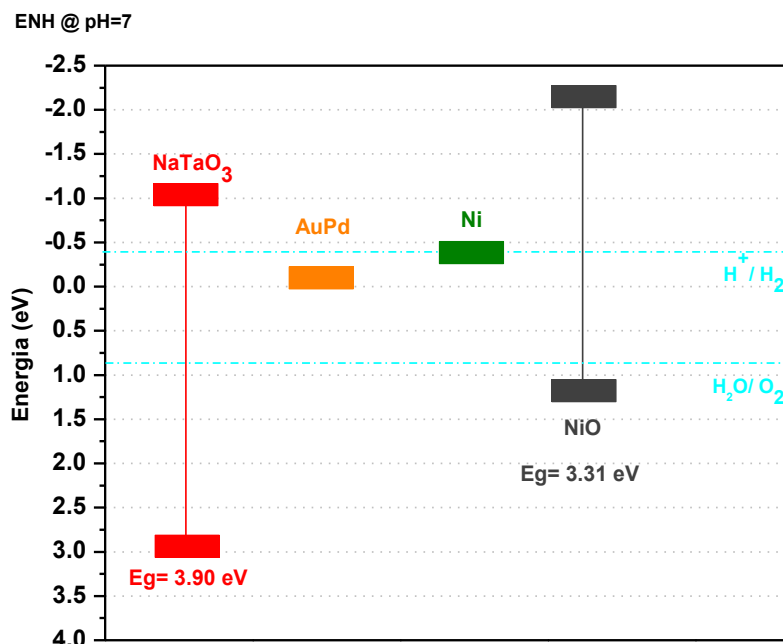


Figura 3.40. Diagrama de energía de la película de NaTaO₃ y los co-catalizadores de AuPd, Ni y NiO.

3.2 Pruebas fotocatalíticas

3.2.1 Actividad fotocatalítica de la película multicapa de NaTaO₃

La producción de H₂ en función del número de capas de la película de NaTaO₃ se muestra en la Figura 3.41. Se observa que la película consistente de dos capas de NaTaO₃ (M2), con un espesor aproximado de 540 nm, generó la mayor cantidad de H₂ (571.5 μmol/g). Lo anterior concuerda con los resultados presentados en la caracterización electroquímica, donde se encontró que la muestra M2 posee una

menor resistencia a la transferencia de carga (Fig. 3.25) y un mayor potencial reductor (Fig. 3.29) generando por ello una mayor fotocorriente (Fig. 3.33).

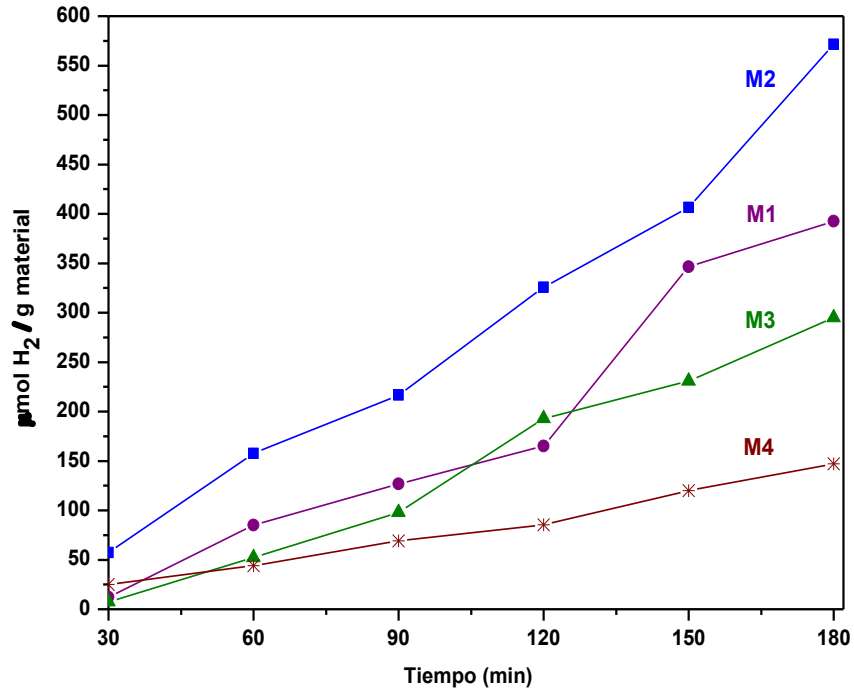


Figura 3.41. Producción de hidrógeno en función de la película de NaTaO₃ con diferente espesor.

Tales resultados se deben a que existe un espesor óptimo de la película de NaTaO₃ que resulta en una mayor eficiencia fotocatalítica. A espesores menores que el óptimo (1 capa, muestra M1), la cantidad de radiación absorbida es menor (Fig. 3.20), por lo que las cargas fotogeneradas no son suficientes para aumentar la actividad. A espesores mayores (3 y 4 capas, M3 y M4), aunque hay mayor absorción de luz (Fig. 3.20), los portadores de carga tienen que recorrer una mayor distancia, aumentando la

posibilidad de recombinación entre ellos. Lo anterior se ejemplifica en el esquema de la Figura 3.42.

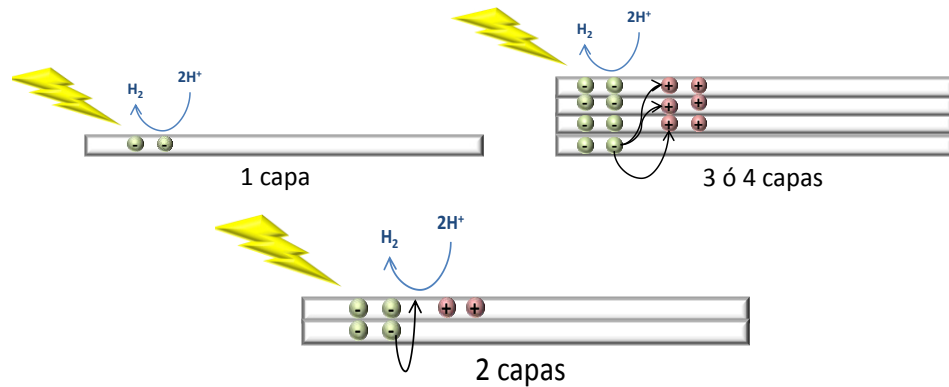


Figura 3.42. Esquema del balance entre la radiación absorbida y la recombinación de cargas en la película multicapa de NaTaO₃.

En el trabajo de Dholam *et al.* (39) se menciona que reducir el espesor de la película (en su caso TiO₂:V) asegura que los electrones viajen una menor distancia dentro del interior del material, lo que disminuye la tasa de recombinación. Así mismo, Nasr *et al.* (37) encontraron un espesor óptimo del TiO₂ en un sistema TiO₂/SnO₂; donde, al incrementarse éste, los electrones fotogenerados se vuelven más susceptibles a la acción de los huecos y, por lo tanto, hay pérdidas por recombinación. Por otro lado, en un trabajo de Li *et al.* (35), donde fabrican un electrodo de TiO₂ sensibilizado con varias capas de tinta Eosin Y, mediante acoplamiento de iones de hierro (Fe³⁺), encontraron que las películas multicapa poseen una mayor absorción de la luz incidente que la película de una capa, a causa de la mayor cantidad de tinta presente.

Por otro parte, se llevaron a cabo pruebas de reproducibilidad de la película bi-capa de NaTaO_3 (M2), purgando con N_2 los gases acumulados en el sistema cada 3 horas de reacción, completando un tiempo final de 540 min (9 hrs). En la Figura 3.43 se puede ver la producción de H_2 obtenida a través de este análisis.

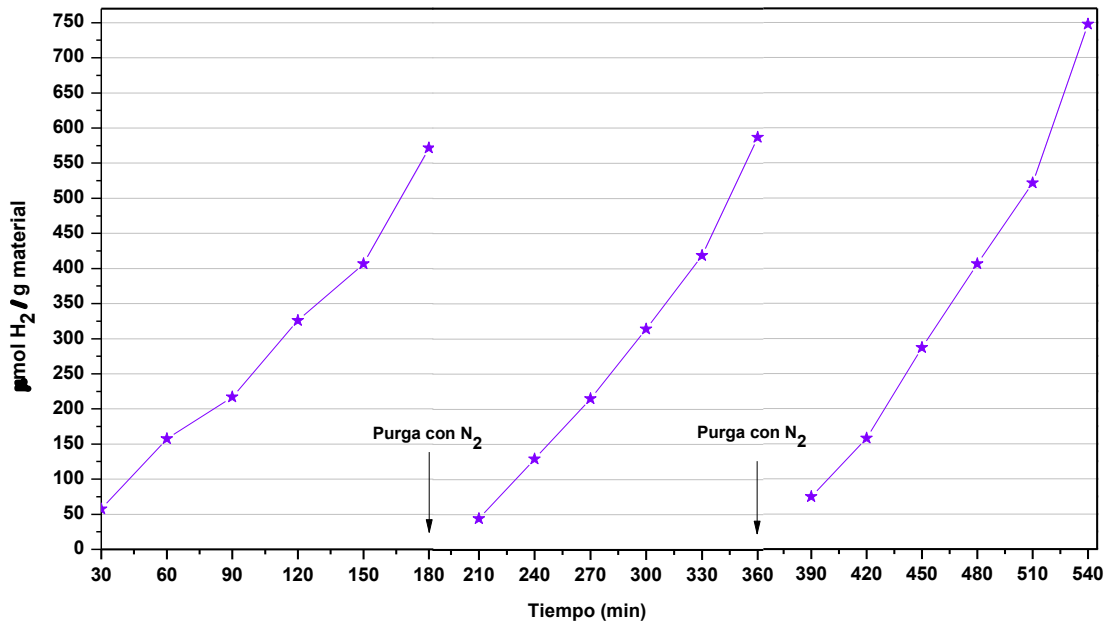


Figura 3.43. Pruebas de reproducibilidad de la película multicapa de NaTaO_3 (M2).

Se observa que la producción de H_2 aumenta de $571.5 \mu\text{mol/g}$ a $586.6 \mu\text{mol/g}$ en la segunda reacción y posteriormente a $747.5 \mu\text{mol/g}$ en la tercera reacción. Cabe mencionar que no se detectó polvo suspendido en la solución al finalizar las 9 hrs. de reacción. Tal tendencia indica que el material es estable, ya que no hay pérdidas por fotocorrosión. Lo anterior confirma una de las ventajas de utilizar materiales en forma de película, que es la fácil recuperación y el reuso de las mismas, en comparación con

los materiales en polvo (30). Sin embargo, la mayor producción de H₂ en el tercer ciclo pudiera deberse a algún factor físico, como la evaporación del agua o la adsorción de ésta sobre la película.

3.2.2 Actividad fotocatalítica de la película multicapa NaTaO₃ – AuPd

Se seleccionó la muestra M2 para ser impregnada con diversos co-catalizadores, como se mencionó en la sección de Metodología Experimental. En la Figura 3.44 se presenta la producción de H₂ de las muestras impregnadas con AuPd. Se puede ver que la actividad de la película de NaTaO₃ mejoró en todos los casos. Sin embargo, la muestra con la mayor actividad es la AuPd 0.5, con la menor cantidad de co-catalizador (0.94 % p/p), la cual llega a 3305 μmolH₂/g. De ahí se tiene que la película bi-capa de NaTaO₃ incrementó casi 6 veces su actividad al añadir el co-catalizador de AuPd. Tales resultados se atribuyen a que el co-catalizador de AuPd favorece la separación de las cargas fotogeneradas, disminuyendo el proceso de recombinación.

En el trabajo reportado por Iwase *et al.* (27) se probó al NaTaO₃ y NaTaO₃:La en polvo, con un 0.3% y un 1% de impregnación de Au, respectivamente. Se encontró que la producción de H₂ se veía incrementada, en comparación con el material sin co-catalizador. Esto lo atribuyeron a que, al añadir las nanopartículas de Au, se impide la reacción inversa entre el H₂ y el O₂ para formar agua. Así mismo, mencionan que el Au

favorece la separación de cargas y funciona como un sitio activo para la formación de H_2 .

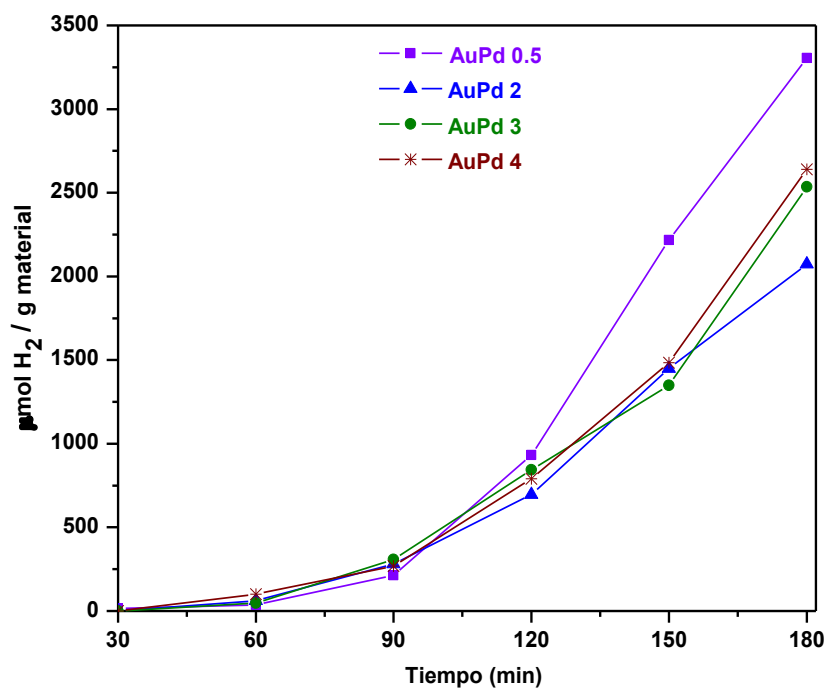


Figura 3.44. Producción de hidrógeno de la película multicapa de $\text{NaTaO}_3 - \text{AuPd}$.

En cuanto a la cantidad adecuada de co-catalizador, se reportó en el trabajo de Jovic *et al.* (75) que, para un sistema TiO_2/Au en polvo, la mejor actividad fotocatalítica se obtuvo con un porcentaje de impregnación del 0.5-2%. Al aumentar dicho porcentaje de Au, la actividad empezó a decrecer. Ello lo atribuyeron a que a mayor cantidad de metal presente se genera una sinergia negativa entre ambos materiales, aumentan los centros de recombinación y se dificulta la absorción de luz por el TiO_2 , por lo que es importante una adecuada dispersión del metal sobre el semiconductor.

Así mismo, en otro trabajo por Naseri *et al.* (62) se menciona que, grandes cantidades de nanopartículas de Au sobre un electrodo de TiO_2 , llevan a un recubrimiento de éste que reduce el área expuesta disponible para absorber la luz. También se menciona que una mayor acumulación de Au en la superficie del material actúa como una trampa de electrones, dificultando el transporte de los mismos.

Es por lo anterior que se atribuye que la menor producción de H_2 , al incrementar el porcentaje en peso del AuPd, es a causa de la formación de aglomerados en la superficie del NaTaO_3 , que disminuyen la cantidad de radiación absorbida y reducen así la cantidad de cargas fotoexcitadas. Tal reducción en la absorción de la radiación UV se comprueba en la Fig. 3.21, donde la banda de absorción en dicha región disminuye al aumentar la cantidad de AuPd.

3.2.3 Actividad fotocatalítica de la película multicapa de NaTaO_3 – Pd

En cuanto al NaTaO_3 impregnado con Pd, la producción de H_2 se muestra en la Figura 3.45. Es posible observar que, en las 2 muestras, se incrementa la actividad de la película de NaTaO_3 (M2). Por otro lado, la mayor producción de H_2 se obtuvo con un porcentaje de impregnación del 2%; ya que, como se mencionó en la sección de *Caracterización*, a través del análisis por EDS se observó que la muestra Pd-5% tuvo un porcentaje real de impregnación cercano al 2%.

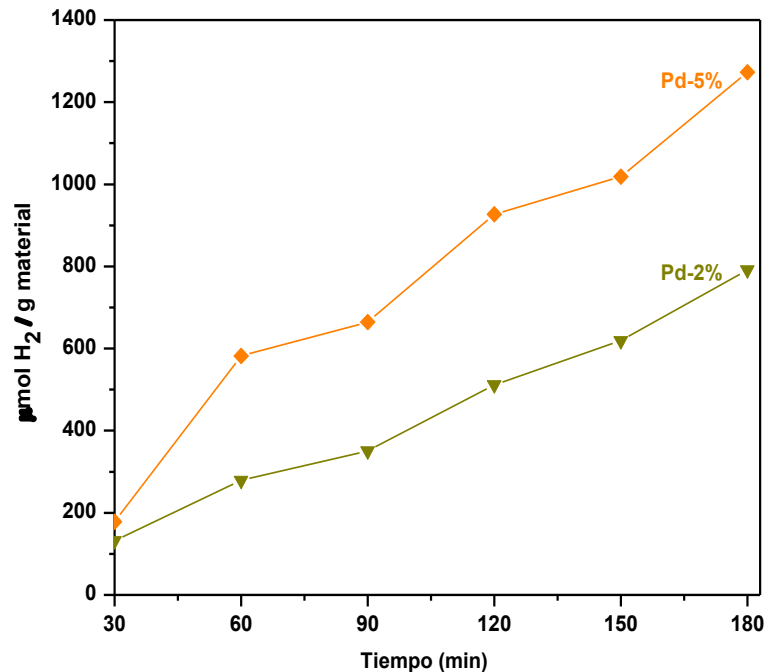


Figura 3.45. Producción de hidrógeno de la película multicapa de NaTaO₃ – Pd.

Se atribuye la menor actividad de la muestra Pd-2% a que su porcentaje real de impregnación (0.31%) indica que muy poca cantidad de Pd se depositó sobre el NaTaO₃. Por consiguiente, se tuvo una menor cantidad de sitios activos para la evolución de H₂, en comparación con la muestra Pd-5%. Lo anterior concuerda con lo reportado en un trabajo de Mohamed *et al.*, donde se probó NaTaO₃/Pd en polvo para la reducción fotocatalítica de nitratos, encontrando que por debajo de un 0.4% p/p de Pd la actividad fotocatalítica del sistema disminuía significativamente(68).

Cabe mencionar que las muestras impregnadas con Pd generaron una menor cantidad de H₂ que las muestras con AuPd. Lo anterior puede atribuirse a una sinergia positiva entre el Au y el Pd, que resultó en una transferencia de electrones del NaTaO₃

al agua más efectiva. Además, se mencionó previamente que el Pd favorece la recombinación entre el H₂ y el O₂ generados, lo cual no sucede sobre el Au.

En trabajos anteriores se presentó que la actividad electrocatalítica de un electrodo de AuPd fue mayor que la presentada por uno de Pd, logrando el primero una mayor densidad de corriente. Los autores lo atribuyeron a un efecto sinérgico entre los átomos de Au y Pd, donde el Au actúa como promotor eléctrico y, dado que es más electronegativo, favorece la transferencia de electrones hacia el Pd, incrementando la actividad y la estabilidad de las nanopartículas (65). Por otro lado, cuando el Pd se une a un semiconductor genera un contacto óhmico, mientras que el Au tiene propiedades capacitivas, es decir, almacena electrones; por lo que la interacción eléctrica entre ambos resulta en una mayor actividad fotocatalítica (76).

3.2.4 Actividad fotocatalítica de la película NaTaO₃ – Ni

Por otra parte, en la Figura 3.46 se presenta la generación de H₂ de las muestras impregnadas con Ni que mejor desempeño tuvieron en las pruebas electroquímicas previas (Ni 20-0.9 y Ni 20-1). Se observa que la actividad de la película bi-capa de NaTaO₃ (M2) se incrementa en ambos casos. Así mismo, no se aprecia una diferencia significativa en la actividad al variar el potencial de depósito. Lo anterior no puede sólo deberse a la diferencia en la cantidad de Ni presente en las muestras, ya que como se

mencionó previamente, las muestras depositadas a -1.0 V contienen una mayor cantidad de Ni que aquellas obtenidas a -0.9 V.

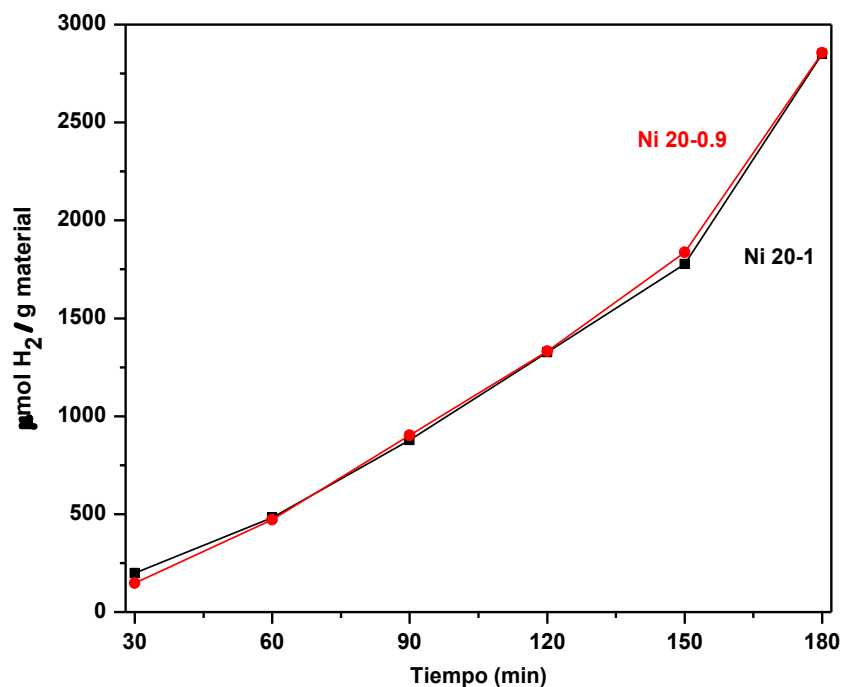


Figura 3.46. Producción de hidrógeno en función de la película multicapa de $\text{NaTaO}_3 - \text{Ni}$.

Se ha encontrado en reportes previos que la nucleación y el posterior crecimiento de las partículas de Ni dependen del potencial al que se lleva a cabo el electrodepósito (66), lo que puede comprobarse a través de las curvas de corriente potencioestática (ver Anexos). El incremento de la corriente positiva en las curvas indica que se lleva a cabo el proceso de nucleación del Ni o que los núcleos ya depositados aumentan de tamaño (54). Así mismo, la corriente generada también se debe al proceso secundario de reducción de hidrógeno, que es más evidente a mayores potenciales aplicados y afecta las características de las partículas depositadas. La gráfica con las curvas de depósito de

las muestras de Ni se encuentran en la sección de Anexos, donde se aprecia que los depósitos a -1.0 V tienen un comportamiento distinto al de aquellos a -0.9 V. Lo anterior resulta en partículas de Ni con características y propiedades distintas, que en conjunto con el efecto de la cantidad de Ni en la película, deriva en una actividad fotocatalítica similar.

Adicionalmente, se ha comentado en la bibliografía que el electrodepósito de un metal sobre un material semiconductor poroso (óxido de silicio) se lleva a cabo también en la pared de los poros; así mismo, se menciona que si se tiene un material conductor al fondo del poro, el metal se depositará más fácilmente sobre este soporte (52). Es por ello que se infiere que el depósito de Ni sobre el NaTaO_3 también se está llevando a cabo en la pared de los poros de la película, así como en el fondo de los mismos sobre el sustrato conductor (vidrio-ITO), lo que pudiera incrementar la cantidad de sitios activos para la evolución de H_2 .

3.2.5 Actividad fotocatalítica de la película multicapa de NaTaO_3 – NiO

En cuanto a las películas de NaTaO_3 impregnadas con NiO como co-catalizador, la producción de H_2 se indica en la Figura 3.47. Al igual que en las muestras con Ni, se seleccionó la muestra a cada potencial que presentó las mejores propiedades, de acuerdo con las pruebas electroquímicas. Se aprecia que, mientras la muestra NiO 5-1

genera cantidades de H₂ muy similares a las producidas por las muestras con Ni, la muestra NiO 20-0.9 alcanza una producción de H₂ considerablemente mayor.

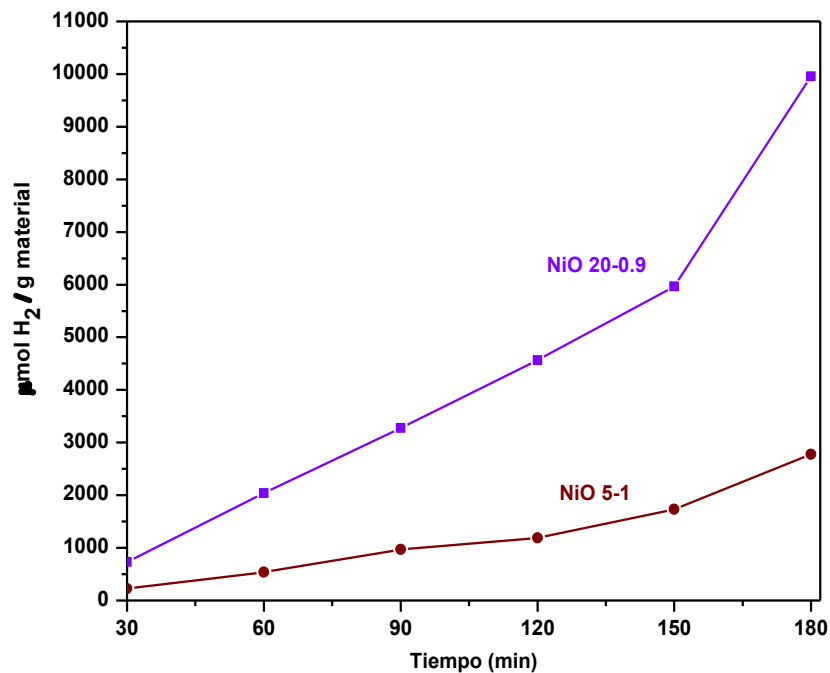


Figura 3.47. Producción de hidrógeno de la película multicapa de NaTaO₃ – NiO.

En un trabajo previo de Husin *et al.* (25), se empleó La_{0.2}Na_{0.98}TaO₃ en polvo como fotocatalizador y nanopartículas de Ni y de NiO como co-catalizadores. Los autores encontraron que la generación de H₂ a partir de agua pura fue mayor cuando se utilizó NiO como co-catalizador, en vez de Ni. Lo anterior lo atribuyeron a que el Ni también favorece la reacción inversa entre el H₂ y el O₂ para formar agua, disminuyendo la eficiencia fotocatalítica del proceso.

Para fines comparativos, se tiene que la muestra NiO 20-0.9 incrementó 17 veces la actividad de la película bi-capa de NaTaO₃ (M2) y 3 veces la actividad de la película impregnada con AuPd (AuPd 0.5).

Desde el primer trabajo de Kudo *et al.* (20) donde se analiza la actividad fotocatalítica del NaTaO₃ en polvo, se presentó al NiO como un co-catalizador eficiente para la descomposición del agua. Los autores encontraron que la cantidad óptima de NiO fue de 0.05% p/p, cuya adición incrementó casi 14 veces la actividad del NaTaO₃.

Posteriormente, en varios de sus trabajos en 2000 y 2003, donde analizaron la actividad del NaTaO₃ en polvo dopado con lantánidos y después específicamente con lantano (La), encontraron que la cantidad óptima de NiO fue de 0.2% p/p, incrementando 44 veces la actividad del NaTaO₃ dopado al 2% (77) (78). De lo anterior es posible inferir que la poca cantidad de NiO presente en la muestra NiO 20-0.9 ($\approx 0.28\%$ p/p), jugó un papel importante en su elevada producción de H₂.

Por otro lado, se encontró en un trabajo previo que, dado que el NiO es un semiconductor tipo *p*, al momento de entrar en contacto con el NaTaO₃, que es un semiconductor tipo *n*, se forma una unión *p-n* que favorece la difusión de electrones a través de ésta (23). Así mismo, mencionan que una interdifusión de iones (Ni²⁺ y Na⁺) se lleva a cabo en la interfase entre ambos semiconductores, creando un “puente” que facilita el tránsito de las cargas fotogeneradas.

Con base en lo anterior se infiere que la alta actividad de la muestra NiO 20-0.9 se debe principalmente a la menor cantidad de NiO impregnado (0.28% p/p), en comparación con la muestra obtenida a -1.0 V. Así mismo, de acuerdo con las pruebas electroquímicas, aunque la muestra NiO 5-1 presentó un mayor potencial reductor, la muestra NiO 20-0.9 tuvo una menor resistencia a la transferencia de carga.

Adicionalmente, es probable que una efectiva unión $p-n$ se produzca en la interfase de ambos semiconductores; ya que, de acuerdo con las gráficas Mott-Schottky (Fig. 3.36 y 3.39), el NiO obtenido es un semiconductor tipo p y el NaTaO₃ uno tipo n . Además, en el diagrama de bandas de la Fig. 3.40 se observa que, la posición de las bandas de ambos semiconductores, es adecuada para una efectiva transferencia de carga entre ambos.

3.2.6 Mecanismo de transferencia de carga

Para explicar en detalle el incremento en la actividad de la película bi-capa de NaTaO₃, al ser impregnada con una capa de co-catalizadores metálicos, se tiene lo siguiente: al interactuar las partículas metálicas con el material semiconductor se da una transferencia de electrones desde éste a las primeras, hasta llegar a un equilibrio. Para ello es necesario que el nivel de Fermi del metal se encuentre por debajo del nivel de Fermi del semiconductor (79), lo que siempre sucede cuando se trata de metales nobles (10). La consecuente acumulación de electrones en el metal causa un cambio en

el nivel de Fermi (aparente) del sistema cuando éste llega al equilibrio, hacia un potencial más negativo; es decir, más cerca de la banda de conducción del semiconductor. Tal cambio incrementa la eficiencia de la transferencia de electrones del semiconductor al metal y mejora el potencial reductor del sistema (80). Así mismo, cuando el sistema alcanza el equilibrio se produce un doblamiento en las bandas del semiconductor cerca de la interfase, a causa del campo eléctrico creado por la transferencia de cargas entre ambos materiales (79).

Con base en lo anterior, se propuso el diagrama de la Figura 3.48 para ilustrar el mecanismo de transferencia de carga entre el NaTaO_3 y los distintos co-catalizadores metálicos empleados.

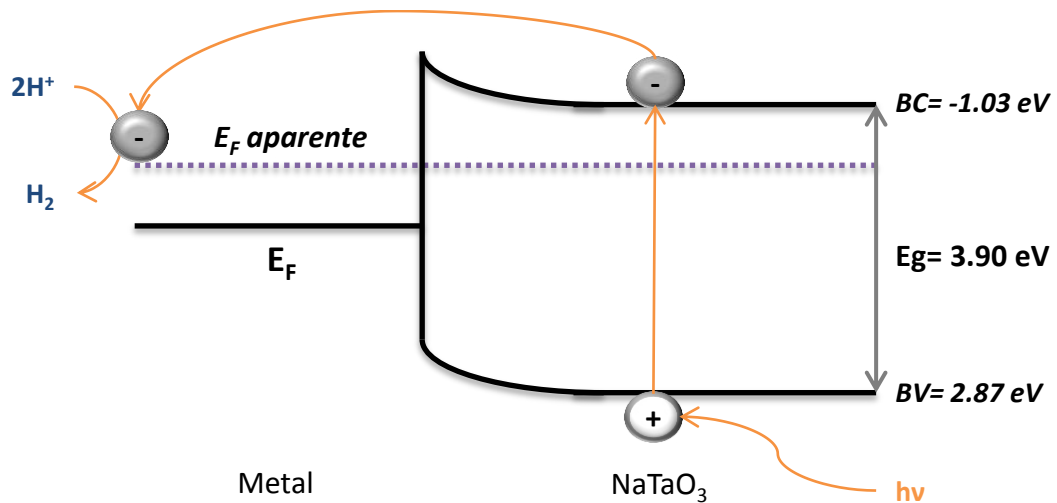


Figura 3.48. Esquema propuesto de la transferencia de carga entre el NaTaO_3 y un co-catalizador metálico.

En el caso del co-catalizador de NiO, dado que es un semiconductor tipo p , la interacción con el NaTaO₃ es distinta a la descrita anteriormente.

En el trabajo de Jang *et al.* (81) se estudiaron distintos tipos de uniones, entre ellas la unión de un semiconductor tipo n con uno p . Encontraron que, en la interfase entre ambos, los electrones del semiconductor n se difunden en la región positivamente cargada del semiconductor p , dejando cargas positivas en la región n cerca de la interfase. Al mismo tiempo, huecos de la región p se transfieren a la región n , dejando a su vez cargas negativas. Las regiones cerca de la interfase pierden su neutralidad y se cargan, formando un campo eléctrico que separa las cargas fotogeneradas a causa del gradiente de potencial y, por lo tanto, disminuye su recombinación. Además, el campo eléctrico generado también provoca que las bandas de energía de ambos semiconductores se doblen cerca de la interfase.

Por lo anterior, se propone el mecanismo de transferencia de carga de la Figura 3.49 entre el NaTaO₃, que es un semiconductor tipo n , y el NiO, que es un semiconductor tipo p .

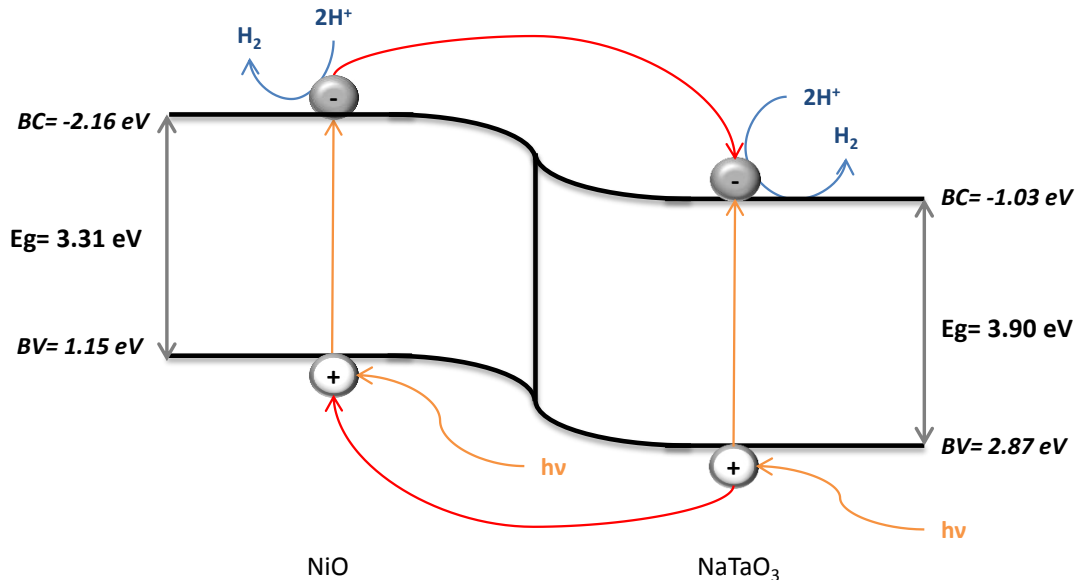


Figura 3.49. Esquema propuesto de la transferencia de carga entre el NaTaO₃ y el co-catalizador de NiO.

3.2.7 Comparación de los resultados

En la Figura 3.50 se muestra una gráfica comparativa de la producción de H₂, a las 3 horas de reacción, de la película bi-capa de NaTaO₃ sin co-catalizador (M2) e impregnada con una capa de los co-catalizadores con mayor actividad. Se incluye además el H₂ generado por el NaTaO₃ en polvo, utilizando el sistema en las mismas condiciones.

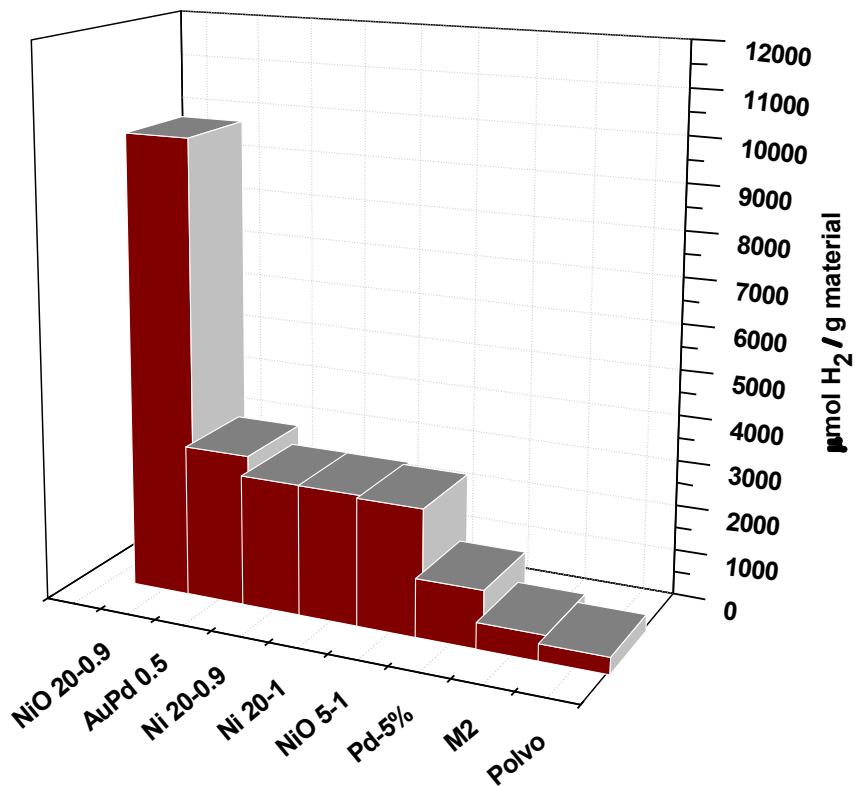


Figura 3.50. Gráfica comparativa de la producción de H₂ alcanzada a las 3 hrs. de reacción por los distintos materiales empleados en el presente trabajo.

Se puede ver que la película de NaTaO₃ tiene una mayor producción de H₂ que el material en polvo, lo que indica su factibilidad para ser usada en la reacción de separación del agua vía fotocátalisis en sustitución del NaTaO₃ en polvo.

Además, la actividad de la película de NaTaO₃ se incrementó en todos los casos, aunque en diferente medida, con la impregnación de los distintos co-catalizadores utilizados.

Por otra parte, también se realizó una comparación de los resultados obtenidos en el presente trabajo con aquellos de otros autores.

La Tabla 3.10 indica la producción de H_2 que reportaron, así como las condiciones del sistema empleado en cada uno de los trabajos. Cabe mencionar que en todos los reportes referenciados se utilizó agua pura para realizar la reacción de descomposición del agua.

Es posible observar que la actividad de las películas de $NaTaO_3$ es comparable con la del $NaTaO_3$ en polvo reportada en otros trabajos, ya que aún con la potencia sumamente inferior de la lámpara empleada (4.4 mW), se logró tener alta actividad fotocatalítica.

Por lo anterior, se concluye que las películas de $NaTaO_3$ pueden sustituir efectivamente al material en polvo para la producción de H_2 vía fotocatálisis y con ello abrir la posibilidad de trabajar en sistemas de flujo continuo.

Tabla 3.10. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con reportes de NaTaO₃ previos.

Foto-catalizador	Co-catalizador	Método de síntesis	Fuente de luz	H ₂ (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Referencia
NaTaO ₃ (polvo)	NiO (0.05%)	Estado sólido / impregnación	400 W Hg	2,180	(20) Kudo, 1999
NaTaO ₃ :La (polvo)	NiO (0.2%)	Estado sólido / impregnación	400 W Hg	19,800	(19) Kudo, 2003
NaTaO ₃ (polvo)	NiO (3%)	Sol-gel / impregnación	400 W Hg	9,000	(23) Che-Chia Hu, 2010
NaTaO ₃ :La (polvo)	RuO ₂ (1%)	Sol-gel / impregnación	400 W Hg	4,108	(24) Torres-Martínez, 2010
NaTaO ₃ :La (polvo)	Ni/NiO (0.3%)	Sol-gel / impregnación	400 W Hg	3,450	(25) Husin, 2011
NaTaO ₃ :La (polvo)	Au (3%)	Estado sólido / impregnación	400 W Hg	14,580	(28) Kudo, 2013
NaTaO ₃ (polvo)	RuO ₂ (1%)	Solvo - combustión/ impregnación	400 W Hg	10,000	(59) Gómez-Solís, 2014
NaTaO ₃ (película)	AuPd (0.94%)	Screen printing / recubrimiento	4.4 mW UV	1,102	Este trabajo
NaTaO ₃ (película)	NiO (0.32%)	Screen printing / electrodeposición	4.4 mW UV	3,319	Este trabajo

Así mismo, en la Tabla 3.11 se muestra una comparación con otros trabajos donde se ha producido H₂ con fotocatalizadores en forma de película.

Tabla 3.11. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con reportes previos de películas empleadas en producción de H₂.

Foto-catalizador	Condiciones de reacción	Fuente de luz	H ₂ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	H ₂ ($\mu\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	Referencia
TiO ₂	NaOH 1M	250 W Halógena	-	0.90	(30) Dholam, 2008
6 bi-capas ITO/TiO ₂ :Cr	NaOH 1M	250 W Halógena	-	1.77	(36) Dholam, 2010
TiO ₂ :N	Solución 1:10 v/v metanol/H ₂ O	50 W Xe	601	-	(82) Wang, 2013
TiO ₂ /Ag (Nanohojas)	Solución 1:10 v/v etanol/H ₂ O	16 W Hg y 500 W Xe	-	2.67	(83) Liu, 2014
TiO ₂ /Pd-MgNi _x	Solución 5:20 v/v metanol/H ₂ O	AM 1.5 Simulador	34,930	-	(84) Zheng, 2016
NaTaO ₃	Solución 2:10 v/v metanol/H ₂ O	4.4 mW UV	518	0.59	Este trabajo
NaTaO ₃ /AuPd	Agua desionizada	4.4 mW UV	1,102	0.22	Este trabajo
NaTaO ₃ /NiO	Agua desionizada	4.4 mW UV	3,319	0.66	Este trabajo

Cabe destacar que, de los trabajos presentados en la Tabla 3.11, en los dos primeros el hidrógeno se produjo vía fotoelectroquímica, usando la película indicada como electrodo de trabajo. Así mismo, en los reportes siguientes se utilizaron agentes de sacrificio para la reacción fotocatalítica de descomposición del agua. En general, se tiene que las condiciones son muy diferentes en cada uno de los trabajos; sin embargo,

da una idea acerca de la evolución y el estado del arte de las películas basadas en TiO_2 , que han sido las más estudiadas hasta hoy. Por otra parte, es posible observar que las películas desarrolladas en el presente trabajo tienen valores de producción de H_2 competitivos, considerando las condiciones de reacción empleadas, y que un más atento estudio y desarrollo de las mismas permitirá incrementar su actividad fotocatalítica.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

4.1 Conclusiones

A partir de la discusión de los resultados presentados en la sección previa, se tienen las siguientes conclusiones.

1. Se logró la obtención de películas multicapa de NaTaO_3 con distinto espesor a través de la técnica *screen printing*. Las películas fueron reproducibles, estables y presentaron actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno, por lo que se concluye que podrían reemplazar efectivamente al material en polvo.
2. Se logró la incorporación de una capa de partículas de AuPd, Pd, Ni y NiO como co-catalizadores, sobre la película de NaTaO_3 , mediante distintas técnicas de depósito.
3. Se encontró que de entre las películas multicapa de NaTaO_3 , la película bi-capa (M2) presentó las mejores propiedades eléctricas y generó la mayor cantidad de hidrógeno. Por lo que se infiere que existe un espesor adecuado en la película

de NaTaO_3 , que presenta un balance positivo entre las cargas fotogeneradas y su recombinación, lo que resulta en una mayor actividad fotocatalítica.

4. La adición de una capa de co-catalizador sobre la película bi-capas de NaTaO_3 mejoró la actividad fotocatalítica de ésta. Ello al existir una interacción eléctrica favorable entre ambos materiales que favorece la transferencia de los electrones fotogenerados del semiconductor hacia el co-catalizador y, en consecuencia, genera sitios activos para la producción de H_2 .
5. El co-catalizador metálico con mayor producción de H_2 fue el AuPd, ya que la cantidad de H_2 producido por la película bi-capas de NaTaO_3 se incrementó 6 veces. Lo anterior a causa de las propiedades eléctricas de ambos metales que, en conjunto, generan una sinergia positiva, presentando mayor actividad al mezclarse que por sí solos.
6. La impregnación de una capa de co-catalizador de NiO sobre la película bi-capas de NaTaO_3 incrementó la actividad fotocatalítica 17 veces. Lo anterior debido a la transferencia de carga que tiene lugar en la interfase de ambos semiconductores, que agiliza el transporte de los electrones de una banda de conducción a otra, disminuyendo la posibilidad de su recombinación.

7. Se encontró que, en general, una menor cantidad de co-catalizador impregnado favorece la actividad fotocatalítica, decreciendo ésta al aumentar tal cantidad. Lo anterior a causa de que una mayor cantidad de co-catalizador genera una aglomeración de partículas sobre la película, obstaculizando la absorción de la radiación incidente.

4.2 Recomendaciones

Se recomienda:

1. Explorar la composición de la pasta de NaTaO_3 con el fin de mejorar las propiedades de la película de NaTaO_3 e incrementar la producción de H_2 .
2. Dopar o sensibilizar el NaTaO_3 con algún material o tinta orgánica que favorezca la absorción de luz visible, para posteriormente depositarlo en forma de película.
3. Explorar las condiciones del depósito por *screen printing*, como el ángulo de aplicación, la velocidad de aplicación y la abertura de malla, para encontrar aquellas que mejoren la actividad fotocatalítica de la película.

4. Aumentar el número de bi-capas de NaTaO_3 – co-catalizador en la película y explorar el espesor óptimo de las mismas.
5. Utilizar agua sin desionizar o explorar la posibilidad de usar agua contaminada en la reacción de producción de H_2 vía fotocátalisis.
6. Variar la cantidad de películas colocadas en el reactor para producción de H_2 con el objetivo de encontrar la cantidad óptima de las mismas.
7. Diseñar un reactor para producción de H_2 que sea específico para reacciones de fotocátalisis utilizando materiales soportados.
8. Explorar las condiciones de temperatura, presión, potencia de la lámpara y agitación en la reacción de fotocátalisis para la producción de H_2 utilizando las películas multicapa de NaTaO_3 .
9. Probar métodos alternos de depósito de NaTaO_3 que permitan su depósito sobre sustratos flexibles.

REFERENCIAS

1. International Energy Agency (2015). Excerpt from: Electricity Information 2015. *Electricity Information 2015*. p. 894. ISBN 978-92-64-23889-3.
2. Lewis, N.S. y Nocera, D.G. (2006). Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Science*. Vol. 103, núm. 43, p. 15729-15735. DOI 10.1073/pnas.0603395103.
3. Pachauri, R.K. *et al.* (2014). Climate Change 2014 Synthesis Report. Geneva. ISBN 9789291691432. Disponible en: http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full.pdf.
4. Solomon, S. *et al.* (2009). Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. *Proceedings of the National Academy of Science*. Vol. 106, núm. 6, p. 1704-1709. DOI 10.1073/pnas.0812721106.
5. Jodra, L.G. (2005). El hidrógeno, combustible del futuro. *Rev.R.Acad. Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)*. Vol. 99, p. 49-67. Disponible en: <http://www.rac.es/ficheros/doc/00447.pdf>.
6. Ahmad, H. *et al.* (2015). Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, Vol. 43, p. 599-610. ISSN 13640321. DOI 10.1016/j.rser.2014.10.101.
7. Liao, C.-H., Huang, C.-W. y Wu, J.C.S. (2012). Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. *Catalysts*. Vol. 2, núm. 4, p. 490-516. ISSN 2073-4344. DOI 10.3390/catal2040490.
8. Maeda, K. y Domen, K. (2019). Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*., Vol. 1, núm. 18, p. 2655-2661. ISSN 1948-7185. DOI 10.1021/jz1007966.
9. Maeda, K. (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Elsevier B.V., Vol. 12, núm. 4, p. 237-268. DOI 10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001.
10. Chen, X. *et al.* (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical reviews*. Vol. 110, núm. 11, p. 6503-70. ISSN 1520-6890. DOI 10.1021/cr1001645.

11. Fujishima, A. y Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. Vol. 238, núm. 5358, p. 37-38. ISSN 0028-0836. DOI 10.1038/238037a0.
12. Bard, A.J. (1979). *Journal of Photochemistry*. Vol. 10, núm. 1, p. 59-75. DOI 10.1016/0047-2670(79)80037-4.
13. Ma, Y. *et al.* (2014). Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. *Chemical Reviews*. Vol. 114, p. 9987-10043. DOI 10.1021/cr500008u.
14. Ni, M. *et al.* (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 11, núm. 3, p. 401-425. ISSN 13640321. DOI 10.1016/j.rser.2005.01.009.
15. Ismail, A.A. y Bahnemann, D.W. (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Elsevier, Vol. 128, p. 85-101. ISSN 09270248. DOI 10.1016/j.solmat.2014.04.037.
16. Kudo, A. y Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* Vol. 38, núm. 1, p. 253-278. ISSN 0306-0012. DOI 10.1039/B800489G.
17. Zhang, P., Zhang, J. y Gong, J. (2014). Tantalum-based semiconductors for solar water splitting. *Chemical Society reviews*. Vol. 43, núm. 13, p. 4395. DOI 10.1039/c3cs60438a.
18. Kato, H. y Kudo, A. (1998). New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂. *Chemical Physics Letters*. Vol. 295, p. 487-492.
19. Kato, H. y Kudo, A. (2003). Photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ over various tantalate photocatalysts. *Catalysis Today*. Vol. 78, p. 561-569. DOI 10.1016/S0920-5861(02)00355-3.
20. Kato, H. y Kudo, A. (1999). Highly efficient decomposition of pure water into H₂ and O₂ over NaTaO₃ photocatalysts. *Catalysis Letters*. Vol. 58, p. 153-155.
21. Kanhere, P. y Chen, Z. (2014). A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts. *Molecules*. Vol. 19, núm. 12, p. 19995-20022. ISSN 1420-3049. DOI 10.3390/molecules191219995.
22. Matsumoto, Y. *et al.* (2004). Electrochemical approach to evaluate the mechanism of photocatalytic water splitting on oxide photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 177, p. 4205-4212. ISSN 00224596. DOI 10.1016/j.jssc.2004.08.001.
23. Hu, C.-C. y Teng, H. (2010). Structural features of p-type semiconducting NiO as a co-

catalyst for photocatalytic water splitting. *Journal of Catalysis*. Elsevier Inc.. Vol. 272, núm. 1, p. 1-8. ISSN 00219517. DOI 10.1016/j.jcat.2010.03.020.

24. Torres-Martínez, L.M. *et al.* (2010). Enhanced photocatalytic water splitting hydrogen production on RuO₂/La:NaTaO₃ prepared by sol-gel method. *Catalysis Communications*. Vol. 12, núm. 4, p. 268-272. ISSN 15667367. DOI 10.1016/j.catcom.2010.09.032.

25. Husin, H. *et al.* (2011). Photocatalytic hydrogen production on nickel-loaded La_xNa_{1-x}TaO₃ prepared by hydrogen peroxide-water based process. *Green Chemistry*. Vol. 13, p. 1745-1754. ISSN 1463-9262. DOI 10.1039/c1gc15070g.

26. Kato, H. y Kudo, A. (2001). Water splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO₃ (A=Li, Na and K). *Journal of Physics and Chemistry B*. Vol. 105, p. 4285-4292. DOI 10.1021/jp004386b.

27. Iwase, A., Kato, H. y Kudo, A. (2006). Nanosized Au Particles as an Efficient Cocatalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting. *Catalysis Letters*. Vol. 108, núm. 1-2, p. 7-10. ISSN 1011-372X. DOI 10.1007/s10562-006-0030-1.

28. Iwase, A., Kato, H. y Kudo, A. (2013). The effect of Au cocatalyst loaded on La-doped NaTaO₃ on photocatalytic water splitting and O₂ photoreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 2013, Vol. 136-137, p. 89-93. ISSN 09263373. DOI 10.1016/j.apcatb.2013.02.006.

29. Husin, H. *et al.* (2013). Pd/NiO core/shell nanoparticles on La_{0.02}Na_{0.98}TaO₃ catalyst for hydrogen evolution from water and aqueous methanol solution. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd, 2013, Vol. 38, núm. 31, p. 13529-13540. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2013.07.116.

30. Dholam, R. *et al.* (2008). Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd. Vol. 33, núm. 23, p. 6896-6903. DOI 10.1016/j.ijhydene.2008.08.061.

31. Lee, Y. *et al.* (2005). Preparation and characterization of sodium tantalate thin films by hydrothermal-electrochemical synthesis. *Chemistry of Materials*. Vol. 17, núm. 16, p. 2422-2426. ISSN 08974756. DOI 10.1021/cm0500859.

32. Zhou, X. *et al.* (2008). A facile route for the preparation of morphology-controlled NaTaO₃ films. *Applied Surface Science*. Vol. 255, p. 2803-2807. DOI 10.1016/j.apsusc.2008.08.024.

33. Navarro Yerga, R.M. *et al.* (2009). Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation. *ChemSusChem*. Vol. 2, núm. 6, p. 471-485. DOI 10.1002/cssc.200900018.

34. Hong, S.J. *et al.* (2011). Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. *Energy & Environmental Science*. Vol. 4, núm. 5, p. 1781. ISSN 1754-5692. DOI 10.1039/c0ee00743a.
35. Li, Y. *et al.* (2009). Formation of multilayer-Eosin Y-sensitized TiO₂ via Fe³⁺ coupling for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd. Vol. 34, núm. 14, p. 5629-5636. DOI 10.1016/j.ijhydene.2009.05.100.
36. Dholam, R. *et al.* (2010). Efficient indium tin oxide/Cr-doped-TiO₂ multilayer thin films for H₂ production by photocatalytic water-splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd. Vol. 35, núm. 18, p. 9581-9590. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2010.06.097.
37. Nasr, C., Kamat, P. V y Hotchandani, S. (1998). Photoelectrochemistry of composite semiconductor thin films. Photosensitization of the SnO₂/TiO₂ coupled system with a ruthenium polypyridyl complex. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 102, núm. 97, p. 10047-10056. ISSN 1089-5647. DOI 10.1021/jp983021c.
38. Takahashi, M. *et al.* (2001). Enhanced photocurrent in thin film TiO₂ electrodes prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*. Vol. 388, núm. 1-2, p. 231-236. ISSN 00406090. DOI 10.1016/S0040-6090(01)00811-2.
39. Dholam, R., Patel, N. y Miotello, A. (2011). Efficient H₂ production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO₂ multilayer thin film photocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd., Vol. 36, núm. 11, p. 6519-6528. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2011.03.028.
40. Krebs, F.C. (2009). Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Vol. 93, núm. 4, p. 394-412. ISSN 09270248. DOI 10.1016/j.solmat.2008.10.004.
41. Tsoukleris, D.S. *et al.* (2005). 2-Ethyl-1-hexanol based screen-printed titania thin films for dye-sensitized solar cells. *Solar Energy*. Vol. 79, núm. 4, p. 422-430. ISSN 0038092X. DOI 10.1016/j.solener.2005.02.017.
42. Li, K. *et al.* (2010). Preparation of nanocrystalline TiO₂ electrode by layer-by-layer screen printing and its application in dye-sensitized solar cell. *Materials Science and Engineering: B*. Elsevier B.V.. Vol. 175, núm. 1, p. 44-47. ISSN 09215107. DOI 10.1016/j.mseb.2010.06.019.
43. Kuo, H.P. *et al.* (2014). Preparation of the working electrode of dye-sensitized solar cells: Effects of screen printing parameters. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Vol. 45, núm. 5, p. 2340-2345. ISSN 18761070. DOI 10.1016/j.jtice.2014.06.004.

44. Fan, K. *et al.* (2010). Effects of paste components on the properties of screen-printed porous TiO₂ film for dye-sensitized solar cells. *Renewable Energy*. Elsevier Ltd. Vol. 35, núm. 2, p. 555-561. ISSN 09601481. DOI 10.1016/j.renene.2009.07.010.
45. Ma, C. *et al.* (2012). Synthesis of TiO₂ /Pt/ TiO₂ multilayer films via radio frequency magnetron sputtering and their enhanced photocatalytic activity. *Thin Solid Films*. Elsevier B.V. Vol. 520, núm. 17, p. 5727-5732. ISSN 0040-6090. DOI 10.1016/j.tsf.2012.04.011.
46. Cacciato, G. *et al.* (2016). Au thin films nano-structuration on polycrystalline anatase and rutile TiO₂ substrates towards photocatalytic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*. Vol. 42, p. 40-44. ISSN 13698001. DOI 10.1016/j.mssp.2015.07.074.
47. Weber, A. *et al.* (2015). Chemical vapor deposition of Si / SiC nano-multilayer thin films. *Thin Solid Films*. Elsevier B.V.. Vol. 593, p. 44-52. DOI 10.1016/j.tsf.2015.08.042.
48. Emslie, D.J.H., Chadha, P. y Price, J.S. (2013). Metal ALD and pulsed CVD: Fundamental reactions and links with solution chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. Vol. 257, núm. 23-24, p. 3282-3296. ISSN 00108545. DOI 10.1016/j.ccr.2013.07.010.
49. Kafizas, A., Carmalt, C.J. y Parkin, I.P. (2013). CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V.. Vol. 257, núm. 13-14, p. 2073-2119. ISSN 00108545. DOI 10.1016/j.ccr.2012.12.004.
50. Hierso, J.-C., Feurer, R. y Kalck, P. (2000). Platinum and Palladium Films Obtained by Low-Temperature MOCVD for the Formation of Small Particles on Divided Supports as Catalytic Materials. *Chemistry of Materials*. Vol. 12, núm. 2, p. 390-399. DOI 10.1021/cm990406e.
51. Gómez, C. (2011). « *Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de nanoestructuras metal noble- titania* ». Instituto Politécnico Nacional.
52. Ogata, Y.H., Kobayashi, K. y Motoyama, M. (2006). Electrochemical metal deposition on silicon. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. Vol. 10, núm. 3-4, p. 163-172. ISSN 13590286. DOI 10.1016/j.cossms.2007.02.001.
53. Mantell, C.L. (1980). *Ingeniería Electro-química*. Editorial Reverté. ISBN 84-291-7940-2.
54. Gómez, E., Pollina, R. y Vallés, E. (1995). Nickel electrodeposition on different metallic substrates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 386, núm. 1-2, p. 45-56. ISSN 15726657. DOI 10.1016/0022-0728(95)03817-Z.
55. Ortiz-Aparicio, J.L. *et al.* (2007). Electrodeposition of zinc-cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath. *Electrochimica Acta*. Vol. 52, p. 4742-4751. ISSN 00134686.

DOI 10.1016/j.electacta.2007.01.010.

56. Ergeneman, O. *et al.* (2011). Morphology, structure and magnetic properties of cobalt-nickel films obtained from acidic electrolytes containing glycine. *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd. Vol. 56, núm. 3, p. 1399-1408. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2010.10.068.

57. Ibrahim, M.A.M. y Radadi, R.M.A. (2015). Role of Glycine as a Complexing Agent in Nickel Electrodeposition from Acidic Sulphate Bath. *International Journal of Electrochemical Science*. Vol. 10, p. 4946-4971.

58. Sotskaya, N. V. y Dolgikh, O. V. (2008). Nickel electroplating from glycine containing baths with different pH. *Protection of Metals*. Vol. 44, núm. 5, p. 479-486. ISSN 0033-1732. DOI 10.1134/S0033173208050123.

59. Gómez-Solís, C. *et al.* (2014). Facile solvo-combustion synthesis of crystalline NaTaO₃ and its photocatalytic performance for hydrogen production. *Fuel*. Vol. 130, p. 221-227. ISSN 00162361. DOI 10.1016/j.fuel.2014.04.019.

60. Escobedo Morales, A., Sánchez Mora, E. y Pal, U. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física S*. Vol. 53, núm. 5, p. 18-22.

61. Hollas, J.M. (2004). *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd.. ISBN 0 470 84415 9.

62. Naseri, N., Sangpour, P. y Moshfegh, A.Z. (2011). Visible light active Au:TiO₂ nanocomposite photoanodes for water splitting: Sol-gel vs. sputtering. *Electrochimica Acta*. Vol. 56, núm. 3, p. 1150-1158. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2010.10.080.

63. Bott, A.W. (1998). Electrochemistry of Semiconductors. *Current Separations*. Vol. 17, núm. 3, p. 87-91.

64. Ida, S. *et al.* (2012). Photoelectrochemical hydrogen production from water using p-type and n-type oxide semiconductor electrodes. *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd. Vol. 82, p. 397-401. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2012.03.174.

65. Lv, J.J. *et al.* (2014). Monodisperse Au-Pd bimetallic alloyed nanoparticles supported on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction. *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd. Vol. 136, p. 521-528. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2014.05.138.

66. Nasirpouri, F. *et al.* (2013). Refinement of electrodeposition mechanism for fabrication of thin nickel films on n-type silicon (111). *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 690, p. 136-

143. ISSN 15726657. DOI 10.1016/j.jelechem.2012.07.005.

67. Tsoukleris, D.S. *et al.* (2007). Photocatalytic properties of screen-printed titania. *Catalysis Today*. Vol. 124, núm. 3-4, p. 110-117. ISSN 09205861. DOI 10.1016/j.cattod.2007.03.029.

68. Mohamed, R.M. y Baeissa, E.S. (2014). Environmental remediation of aqueous nitrate solutions by photocatalytic reduction using Pd/NaTaO₃ nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. Vol. 20, núm. 4, p. 1367-1372. DOI 10.1016/j.jiec.2013.07.020.

69. Wang, H. *et al.* (2015). Nickel nanoparticles modified CdS – A potential photocatalyst for hydrogen production through water splitting under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier Ltd. Vol. 40, núm. 1, p. 340-345. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2014.11.005.

70. Chai, J. *et al.* (2011). Hollow flower-like AuPd alloy nanoparticles: One step synthesis, self-assembly on ionic liquid-functionalized graphene, and electrooxidation of formic acid. *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 21, p. 17922. ISSN 0959-9428. DOI 10.1039/c1jm13631c.

71. Ge, C. *et al.* (2014). Shape-controllable synthesis of Mo₂C nanostructures as hydrogen evolution reaction electrocatalysts with high activity. *Electrochimica Acta*. Elsevier Ltd. Vol. 134, p. 182-186. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2014.04.113.

72. Primo, A., Corma, A. y García, H. (2011). Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 13, núm. 3, p. 886-910. DOI 10.1039/C0CP00917B.

73. Subramanian, V., Wolf, E.E. y Kamat, P. V. (2004). Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *Journal of American Chemical Society*. Vol. 126, p. 4943-4950.

74. Nakaoka, K., Ueyama, J. y Ogura, K. (2004). Semiconductor and electrochromic properties of electrochemically deposited nickel oxide films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 571, núm. 1, p. 93-99. ISSN 15726657. DOI 10.1016/j.jelechem.2004.05.003.

75. Jovic, V. *et al.* (2013). Effect of gold loading and TiO₂ support composition on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol-water mixtures. *Journal of Catalysis*. Vol. 305, p. 307-317. ISSN 00219517. DOI 10.1016/j.jcat.2013.05.031.

76. Su, R. *et al.* (2014). Designer Titania-Supported Au-Pd Nanoparticles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Nano*. Vol. 8, núm. 4, p. 3490-3497. DOI 10.1021/nn500963m.

77. Kato, H., Asakura, K. y Kudo, A. (2003). Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over

lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 125, núm. 12, p. 3082-3089. DOI 10.1021/ja027751g.

78. Kudo, A. y Kato, H. (2000). Effect of lanthanide-doping into NaTaO₃ photocatalysts for efficient water splitting. *Chemical Physics Letters*. Vol. 331, p. 373-377.

79. Zhang, Z. y Yates, J.T. (2012). Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. *Chemical Reviews*. Vol. 112, núm. 10, p. 5520-5551. ISSN 00092665. DOI 10.1021/cr3000626.

80. Subramanian, V., Wolf, E. y Kamat, P. V. (2001). Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ films?. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 105, núm. 46, p. 11439-11446. ISSN 10895647. DOI 10.1021/jp011118k.

81. Jang, J.S. *et al.* (2012). Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. *Catalysis Today*. Elsevier B.V.. Vol. 185, núm. 1, p. 270-277. ISSN 0920-5861. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.008>.

82. Wang, C. *et al.* (2013). Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using N-doped TiO₂ film. *Applied Surface Science*. Elsevier B.V.. Vol. 283, p. 188-192. ISSN 01694332. DOI 10.1016/j.apsusc.2013.06.080.

83. Liu, E. *et al.* (2014). Plasmonic Ag deposited TiO₂ nano-sheet film for enhanced photocatalytic hydrogen production by water splitting. *Nanotechnology*. Vol. 25, p. 165401. ISSN 1361-6528. DOI 10.1088/0957-4484/25/16/165401.

84. Zheng, J. *et al.* (2016). Pd – MgNi_x nanospheres/black-TiO₂ porous films with highly efficient hydrogen production by near-complete suppression of surface recombination. *Applied Catalysis B, Environmental*. Elsevier B.V.. Vol. 183, p. 69-74. ISSN 0926-3373. DOI 10.1016/j.apcatb.2015.10.031.

ANEXOS

A.1. Electrodeposición de partículas de níquel.

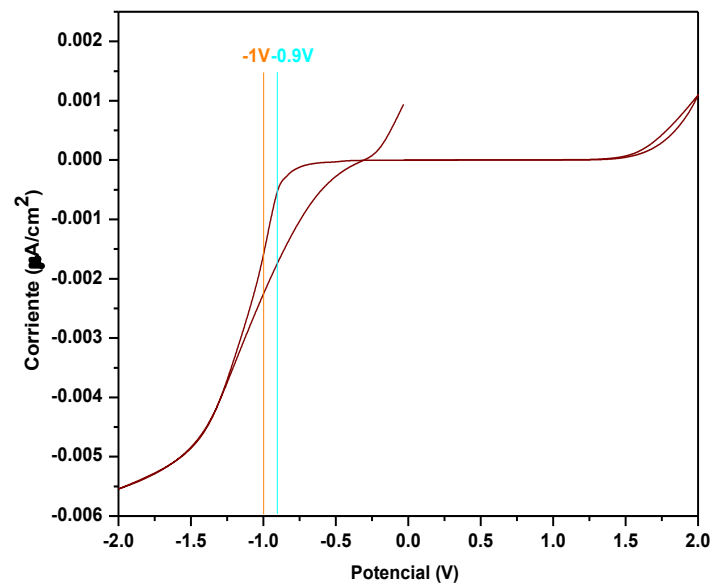


Figura A.1. Voltamperometría cíclica de la solución glicina- NiCl_2 para identificar el potencial de reducción del Ni^{2+} .

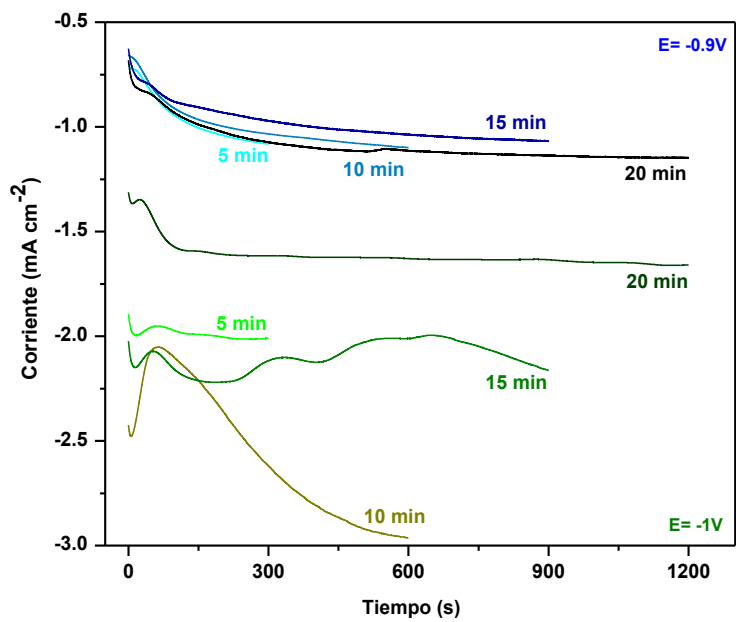


Figura A.2. Curvas de depósito de las películas de NaTaO₃ impregnadas con Ni.

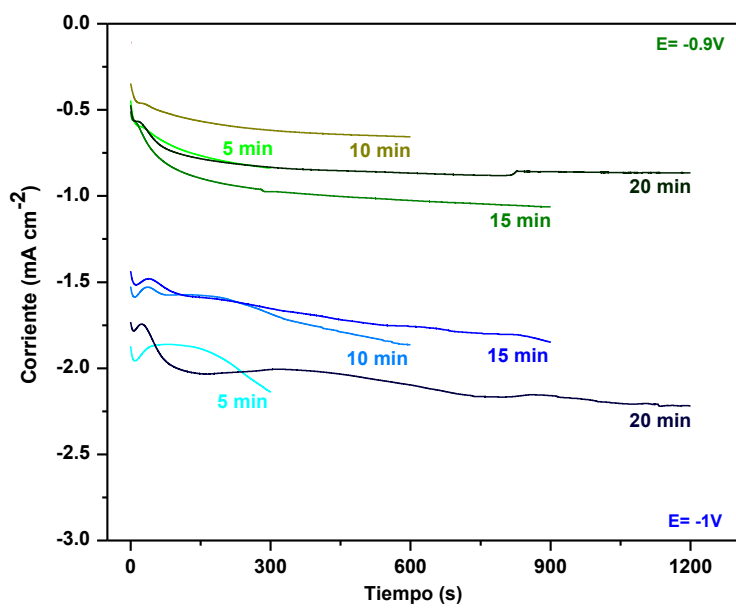
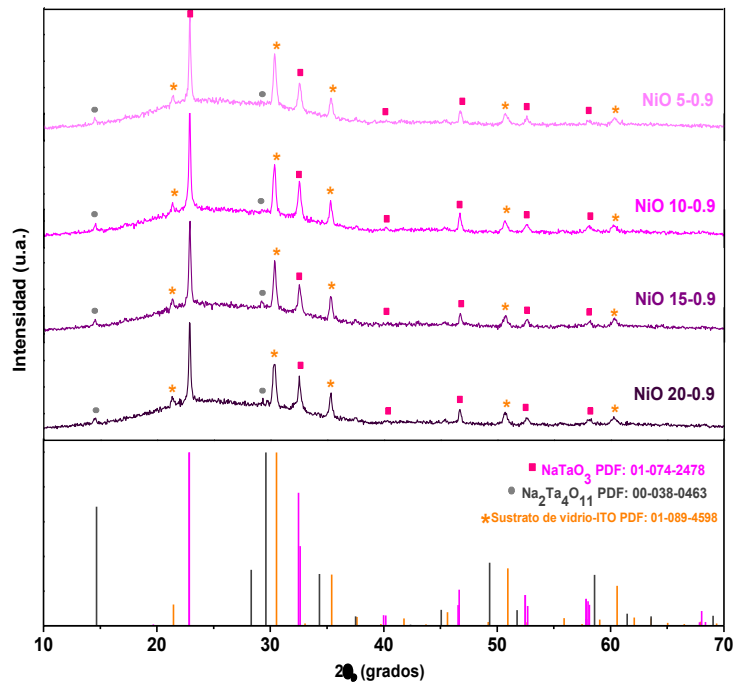
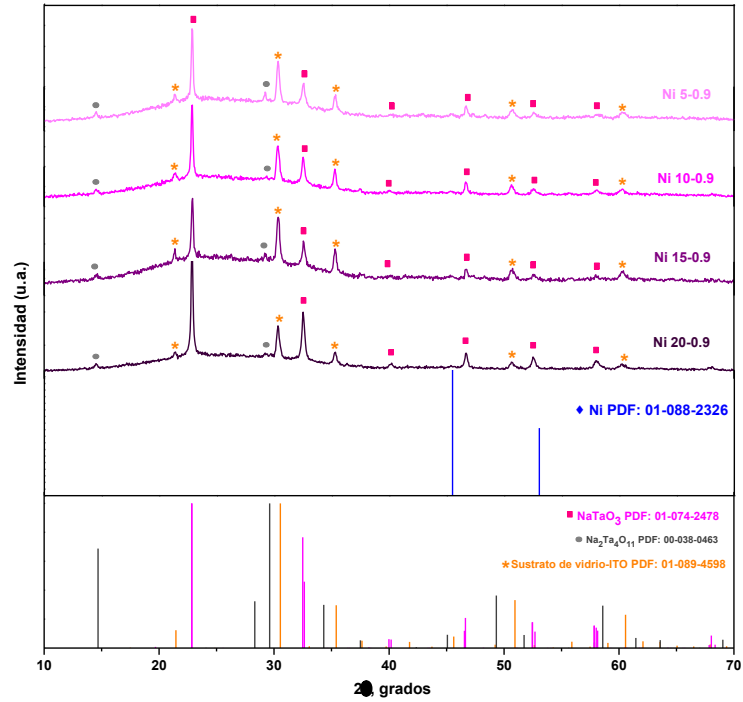


Figura A.3. Curvas de depósito de las películas de NaTaO₃ impregnadas con NiO.

A.2. Difractogramas de la película bi-capa de NaTaO_3 (M2) impregnada con Ni electrodepositado a -0.9 V.



A.3. Mapeos por EDS de la película NaTaO_3 impregnada con diversos co-catalizadores.

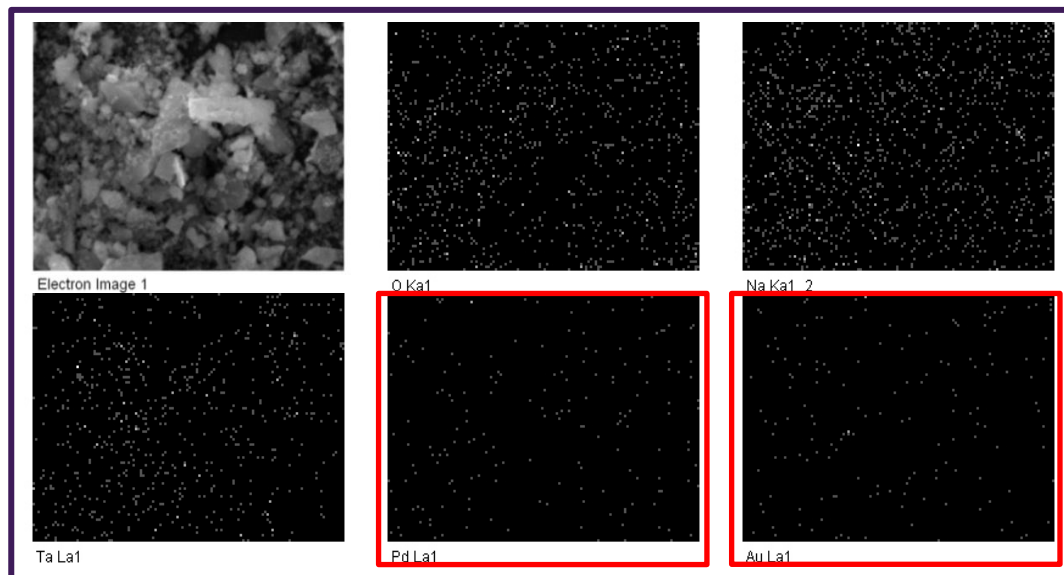


Figura A.4. Mapeo por EDS de la muestra AuPd-0.5.

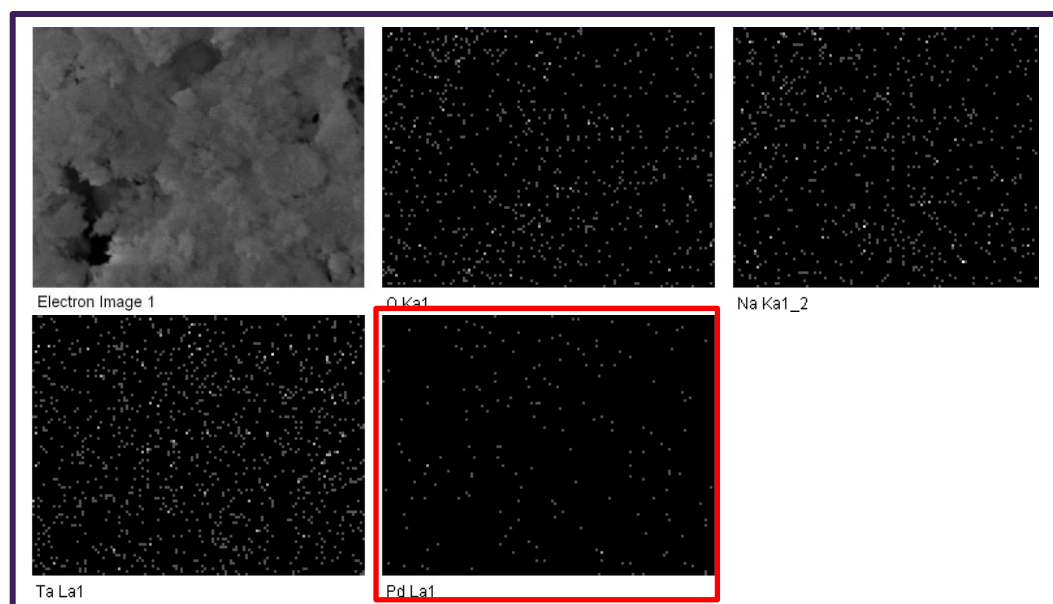


Figura A.5. Mapeo por EDS de la muestra Pd -2%

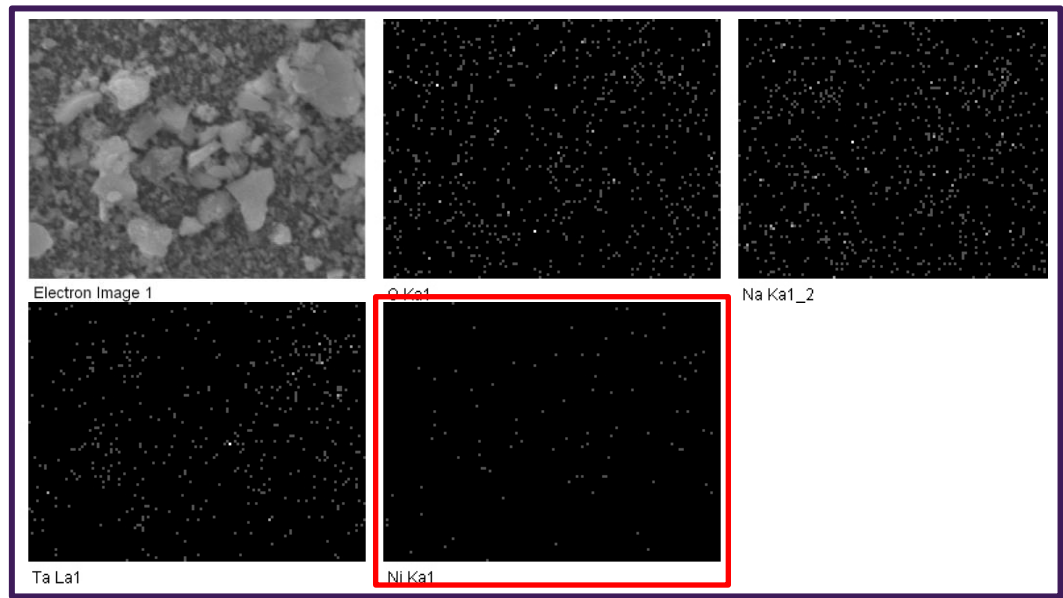


Figura A.6. Mapeo por EDS de la muestra Ni 5-1.

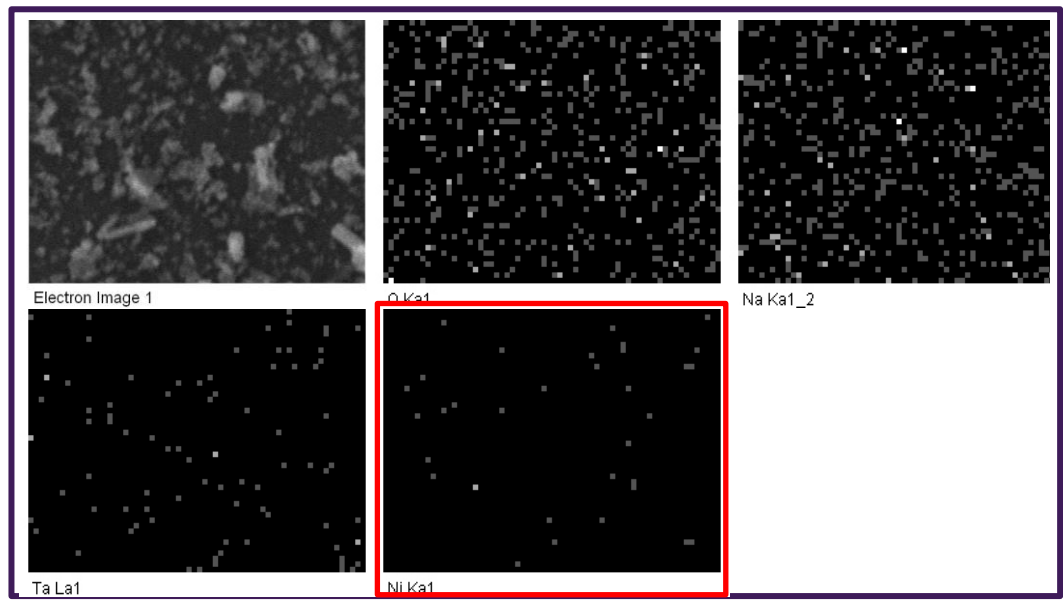


Figura A.7. Mapeo por EDS de la muestra Ni 5-0.9.

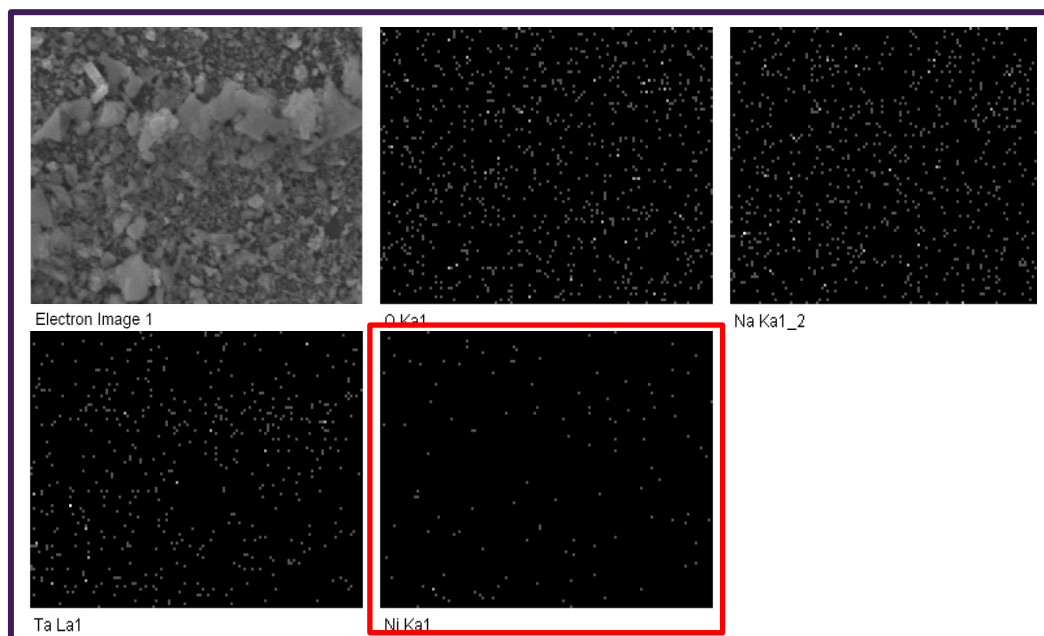


Figura A.8. Mapeo por EDS de la muestra NiO 5-1.

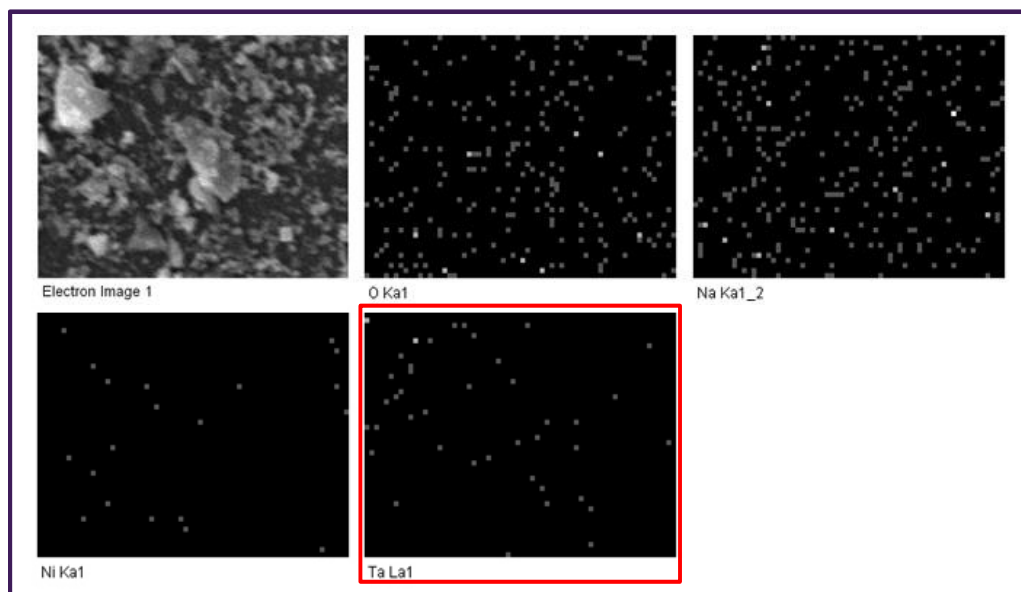


Figura A.9. Mapeo por EDS de la muestra NiO 5-0.9.

A.4 Fotólisis y producción de H₂ con agentes de sacrificio.

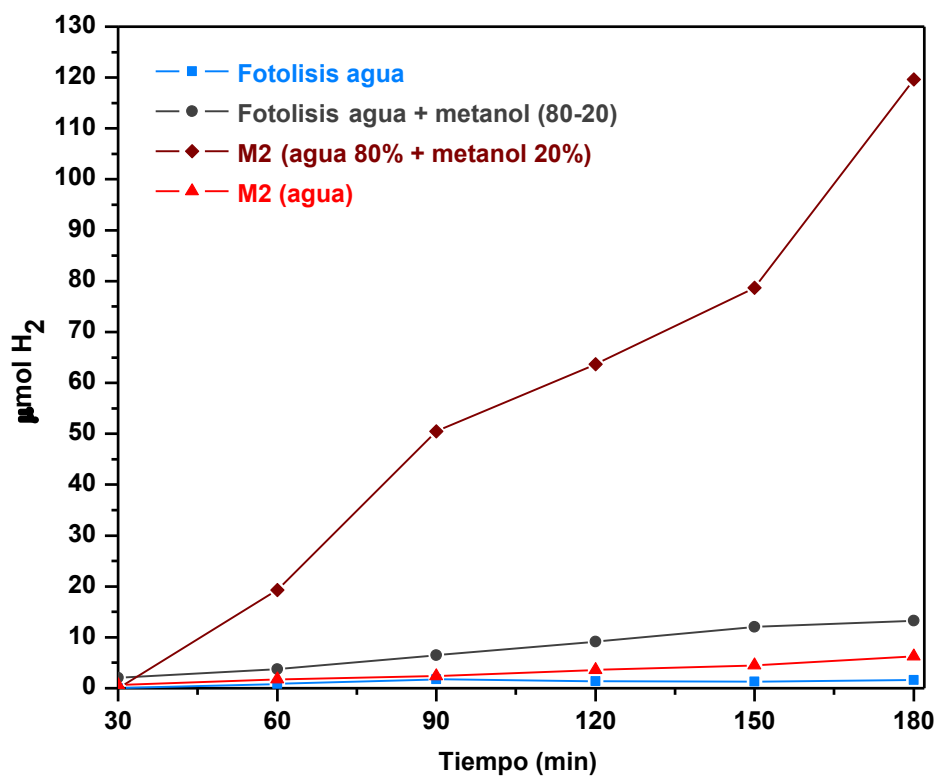


Figura A.10. Producción de H₂ de la película de NaTaO₃ (M2) a partir de una mezcla agua-metanol (80-20) y de agua pura, además se muestra la fotólisis del agua y de la mezcla agua-metanol.

A.5 Eficiencia cuántica

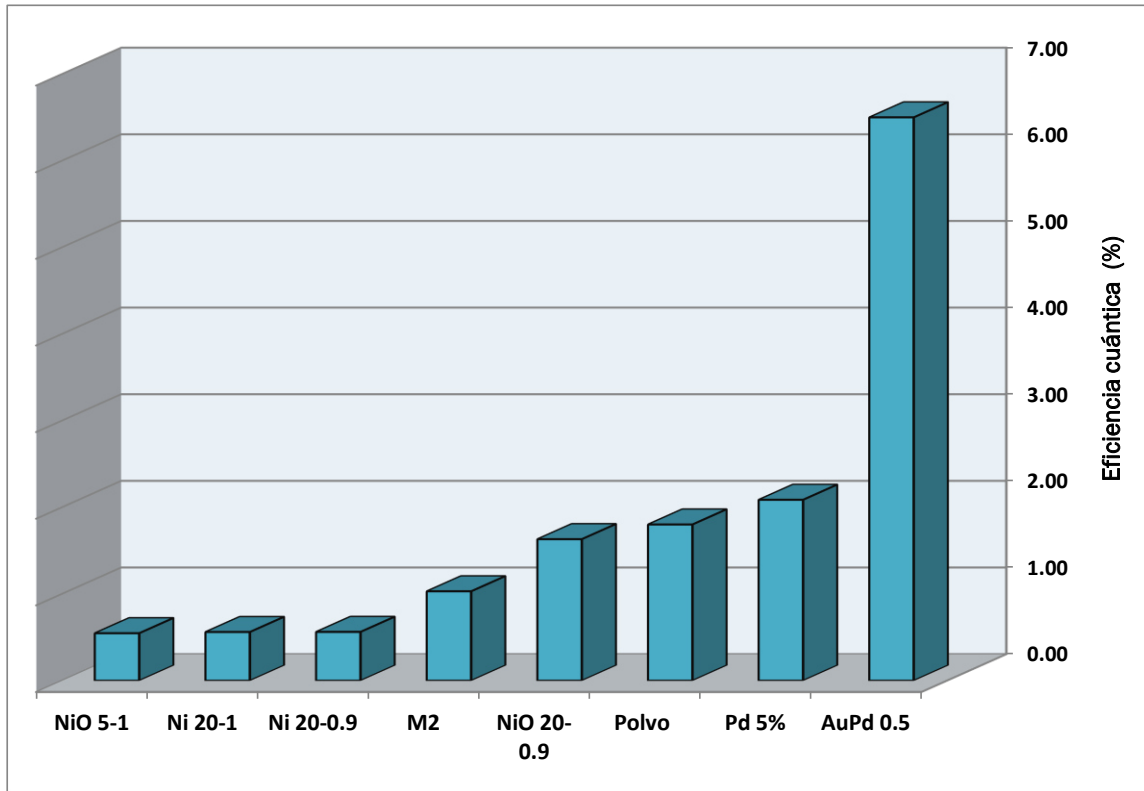


Figura A.11. Eficiencia cuántica de las muestras con mayor actividad en producción de H_2 , se incluye la comparación con el $NaTaO_3$ en polvo.

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

Publicaciones:

- *“Synthesis and characterization of Au-Pd/NaTaO₃ multilayer films for photocatalytic hydrogen production”*. Enviado en 2015.

Presentaciones en póster:

- *NaTaO₃ film deposition on FTO substrates and its behavior under photoinduced processes for hydrogen production*. Presentado en The Fifth International Workshop for R&D Clustering among Mexico and Korea in Ecomaterials Processing, en Junio de 2014.
- *Depósito de películas multicapa sobre sustratos vítreos para su uso en producción de hidrógeno vía fotocatalisis*. Presentado en el I Congreso Nacional de Investigadoras del SNI, en Noviembre de 2014.
- *Depósito de películas multicapa de AuPd/NaTaO₃ sobre sustratos vítreos y su evaluación en la producción de hidrógeno vía fotoelectroquímica*. Presentado en el XXX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, en Junio de 2015. Premio al Mejor Póster nivel Maestría.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Jessica Gabriela Rodríguez Torres

Candidata para el grado de
Maestra en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental

Tesis:

Depósito de materiales semiconductores sobre sustratos vítreos para su uso en procesos fotoinducidos.

Campo de estudio: Ingeniería Ambiental

Biografía:

Nacida en Monterrey, Nuevo León, el día 01 de Agosto de 1991, hija de María Teresa Rodríguez Torres.

Educación:

Ingeniera Química
Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Autónoma de Nuevo León
Agosto 2008 – Agosto 2013

Experiencia Profesional:

Prácticas Profesionales en Ternium MX
Áreas de Order Management, Procesos y Capacitación-Mantenimiento
Enero 2012 – Agosto 2013