

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**SÍNTESIS DE MATERIALES BASE BISMUTO Y PLOMO
UTILIZADOS COMO COCATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN
DE HIDRÓGENO VÍA FOTOCATÁLISIS**

POR

DIANA GARCÍA DE LA CRUZ

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

AGOSTO, 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**SÍNTESIS DE MATERIALES BASE BISMUTO Y PLOMO UTILIZADOS COMO
COCATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VÍA
FOTOCATÁLISIS**

Por

I.A. DIANA GARCÍA DE LA CRUZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS
Con Orientación en Ingeniería Ambiental**

2016

RESUMEN

Diana García de la Cruz

Fecha de Graduación:

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del Estudio: **SÍNTESIS DE MATERIALES BASE BISMUTO Y PLOMO UTILIZADOS COMO COCATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VÍA FOTOCATÁLISIS**

Número de páginas: 131 **Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**

Propósito y Método del Estudio: En base a la urgencia de encontrar fuentes alternativas para la producción de combustibles y generación de energía surge la fotocatalisis, la cual se considera como un proceso alternativo para la producción de Hidrógeno dado que se considera como un vector energético, luz solar como energía renovable, agua como fuente de Hidrógeno y un fotocatalizador para disociar la molécula de H_2O , resultando ser una opción amigable con el medio ambiente, limpia, prometedora y libre de contaminantes.

En la investigación realizada, se evaluó la actividad fotocatalítica para la producción de Hidrógeno por medio del uso de composites como fotocatalizadores, empleando como catalizador TiO_2 (Degussa p-25), el cual fue modificado con la adición de cocatalizadores Calcogenuros y Yoduros a base Plomo y Bismuto (PbS , PbI_2 , Bi_2S_3 y

Bil₃), los cuales fueron sintetizados por el método de inyección rápida para finalmente evaluar la influencia que tiene el Na₂SO₃ como agente de sacrificio en la reacción para la generación de Hidrógeno.

La metodología experimental consta de tres etapas: en la primera etapa se realizó la síntesis de los cocatalizadores por el método de inyección rápida, así como las impregnaciones de los cocatalizadores, usando como sustrato Óxido de Titanio (TiO₂ Degussa P25), empleando diferentes condiciones como temperatura, concentración y tiempo de impregnación. En la segunda etapa se determinaron las propiedades estructurales, electroquímicas y morfológicas por medio de Difracción de rayos X (DRX), Impedancia electroquímica, Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Microscopía de escaneo electrónico de transmisión (STEM por sus siglas en inglés). Finalmente, en la tercera etapa se evaluó la evolución de Hidrógeno de las mezclas y la influencia que ejerce el agente de sacrificio sobre estas para mejorar la actividad fotocatalítica.

.Contribuciones y Conclusiones: Los patrones de difracción demuestran que los materiales sintetizados presentan fases puras ya que coinciden con la tarjeta reportada en el JCPDS, sin embargo para el Pbl no se logra determinar la fase que le corresponde. Por otra parte, presentan un pequeño tamaño de partícula, puesto que las reflexiones obtenidas no son completamente cristalinas y los picos se encuentran ensanchados, mientras que las micrografías indican que el tamaño obtenido de partícula es <10 nm presentando una morfología variable. Las pruebas electroquímicas indican que la posición de bandas de los materiales favorece la reducción de la molécula de agua; este diagrama se obtiene tomando en cuenta el E_g del material y el valor de la banda de valencia o de conducción de material, los cuales son obtenidos por los gráficos de Mott-Schottky. Una vez obtenidos los compositos, se determinó el ancho de banda prohibida,

encontrando que el espectro de absorbanza de intensifica o incrementa hacia longitudes de onda mayores.

Con las pruebas fotocatalíticas se obtuvo una producción de 27, 26, 8 y 6 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ para PbS-TiO_2 , PbI-TiO_2 , $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$ respectivamente. Posteriormente, se mejoró la reacción con la adición de agente de sacrificio (Na_2SO_3), donde la tasa de evolución para $\text{TiO}_2\text{-PbS}$, $\text{TiO}_2\text{-PbI}_2$, $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{S}_3$ y $\text{TiO}_2\text{-BiI}_3$ fue de 576, 657, 369 y 872 $\mu\text{mol H}_2\cdot\text{g}^{-1}$ respectivamente. La contribución del estudio expuesto consiste en lo siguiente: El TiO_2 tiene actividad fotocatalítica, sin embargo no es suficiente, por lo tanto con el uso de cocatalizadores la producción de Hidrógeno se ve mejorada puesto que al formar un composito entre un catalizador y un cocatalizador, la recombinación del par hueco-electrón disminuye, ya que el cocatalizador funciona como una trampa de electrones antes de que estos regresen a la banda de valencia del catalizador.

Aunado a lo anterior, se concluye que los materiales propuestos son capaces de producir protones, sin embargo, la reducción de éstos no se lleva a cabo de manera completa debido a la falta de electrones, entonces al adicionar agente de sacrificio, éste dona los electrones faltantes a la reacción mejorando notablemente la evolución de Hidrógeno y logrando una sinergia positiva.

Dr. Christian Gómez Solís
Director de Tesis

Dr. Luís Armando Díaz Torres
Co-director de Tesis

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
CAPITULO 1.INTRODUCCIÓN	1
1.1.- Hidrógeno como alternativa energética.....	3
1.2.- Fotocatálisis.....	5
1.3.- Semiconductores.....	6
1.4.- Fotocatálisis y producción de Hidrógeno a partir del agua.....	9
1.5.- Óxido de Titanio.....	13
1.5.1. – Cocatalizadores.....	15
1.5.2.- Agentes de sacrificio.....	24
1.6.- Justificación.....	26
1.7.- Hipótesis.....	28
1.8.- Objetivo general.....	28
1.9.- Objetivos particulares.....	28
CAPITULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	30
2.1.- Síntesis de PbS, Bi ₂ S ₃ , BiI ₃ y Pbl.....	31
2.1.1.- Reactivos empleados.....	31
2.1.2.- Síntesis por el método de inyección rápida.....	32
2.2.- Impregnación de cocatalizadores en TiO ₂	36
2.3.-Caracterización.....	38
2.3.1.- Difracción de rayos X (DRX).....	38
2.3.2.- Obtención de la morfología.....	39

2.3.3.- Obtención del Eg.....	41
2.3.4.- Propiedades electroquímicas	44
2.4.- Evaluación de la actividad fotocatalítica	45
CAPITULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	48
3.1.- Propiedades estructurales	48
3.1.1.- Difracción de rayos X	48
3.2.-Propiedades morfológicas.	54
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido	54
3.2.3.- Microscopía modo STEM	58
3.3.- Determinación de Eg.....	60
3.3.1.- TiO ₂ , Pbl, PbS, Bi ₂ S ₃ y Bil ₃	60
3.3.2.- Bi ₂ S ₃ -TiO ₂ , Bil ₃ -TiO ₂ , PbS-TiO ₂ y Pbl-TiO ₂	65
3.4.- Propiedades electroquímicas	67
3.5.- Producción fotocatalítica de Hidrógeno	72
3.5.1.- Actividad fotocatalítica de TiO ₂ , Pbl, PbS, Bi ₂ S ₃ y Bil ₃	72
3.5.2.-Actividad fotocatalítica de las impregnaciones	74
3.5.3.- Influencia del agente de sacrificio	77
3.6.- Mecanismo de reacción.....	95
CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	100
4.1. Conclusiones	100
4.2.- Recomendaciones.....	105
CAPITULO 5. REFERENCIAS.....	108
CAPITULO 6. ANEXOS	117
CAPITULO 7. PRESENTACIONES.....	130
CAPITULO 8. RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	131

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 2.1.- Esquema de la metodología empleada en la fase experimental.....	31
Tabla 2.2.- Factores a variar empleados en la síntesis de los materiales por el método de inyección rápida.....	33
Tabla 2.3.- Variables de impregnación exploradas.	36
Tabla 3.1.- Porcentaje de composición atómica analizado por estudio de EDS	57
Tabla 3.2.-Potenciales de oxidación y reducción obtenidos por Voltamperometría Cíclica.	62
Tabla 3.3.- Comparación de valores de E_g ópticos y electroquímicos	64
Tabla 3.4.- Evolución de Hidrógeno para los compositos realizados con diferentes concentraciones y tiempo de impregnación.	74
Tabla 3.5.- Comparación de la producción de H_2 empleando Na_2SO_3 como agente de sacrificio.	81
Tabla 3.6.- Comparación de las producciones obtenidas en los sistemas fotocatalíticos referenciados.....	85
Tabla 3.7.- Comparación de evolución de Hidrógeno en función de los cocatalizadores, los compositos y composito- Na_2SO_3	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1.1.- Posicionamiento de bandas de un semiconductor requeridos para la producción para la oxidación y reducción de la molécula de agua. Generación del par hueco electrón.	10
Figura 1.2.-Generación y separación de cargas fotogeneradas.	11
Figura 1.3.-Estructuras cristalinas del TiO ₂ : (a)rutilo, (b) anatasa y (c) brookita.[36] ...	14
Figura 1.4.- Mecanismo de transferencia de cargas entre el catalizador y el cocatalizador.	16
Figura 2.1.- Montaje empleado para la síntesis.	34
Figura 2.2.- Esquema de seguimiento para la síntesis por inyección rápida.	35
Figura 2.3.- Celda electroquímica conectada al sistema de tres electrodos y a la conexión de gas Nitrógeno.	44
Figura 2.4.- Reactor fotocatalítico conectado al Cromatógrafo de gases Shimadzu. Reacción en proceso.	46
Figura 3.1.- Difractogramas de Calcogenuros. a) PbS y b) Bi ₂ S ₃	49
Figura 3.2.- Difractograma de haluros. c) Pbl y d) Bil ₃	50
Figura 3.3.- Difractograma del TiO ₂ comercial Degussa P-25.	51
Figura 3.4.- Patrón de difracción de rayos X, en donde a) PbS-TiO ₂ y b) Bi ₂ S ₃ -TiO ₂	53

Figura 3.5.- Patrón de difracción de rayos X, en donde a) Pbl-TiO ₂ y b) Bil ₃ -TiO ₂	54
Figura 3.6.- Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. a) PbS, b) Bi ₂ S ₃ , c) Pbl y d) Bil ₃	56
Figura 3.7.- Espectro de energía dispersiva a) PbS, b) Bi ₂ S ₃ , c) Pbl y d) Bil ₃	58
Figura 3.8.- Compositos formados por a) PbS-TiO ₂ y b) Bil ₃ -TiO ₂	59
Figura 3.9.- Espectro de absorción UV para Pbl y TiO ₂	61
Figura 3.10.- Voltamperograma de las nanopartículas con velocidad de barrido de 10 mV s ⁻¹ en donde a) PbS, b) Bi ₂ S ₃ , c) Bil ₃	63
Figura 3.11.- Espectro de absorción y Eg de los compositos.....	66
Figura 3.12.- Gráfico de Mott Schoktty para los Calcogenuros Bi ₂ S ₃ y PbS.....	68
Figura 3.13.- Gráficos de Mott Schoktty para los haluros Bil ₃ y Pbl.....	69
Figura 3.14.- Gráfico de Mott Schottky para TiO ₂ Degussa P-25.	70
Figura 3.15.- Diagrama de posición de bandas para el catalizador TiO ₂ y los cocatalizadores Bi ₂ S ₃ , PbS, Bil ₃ y Pbl.....	71
Figura 3.16.-Evolución de Hidrógeno para los cocatalizadores (Pbl, PbS, Bi ₂ S ₃ y Bil ₃) y TiO ₂	73
Figura 3.17.- Mejores eficiencias para la producción de Hidrógeno a partir de los compositos	76
Figura 3.18.- Comparación de evolución de H ₂ con adición de CH ₃ OH y Na ₂ SO ₃ como agentes de sacrificio y PbS-TiO ₂ como fotocatalizador.....	78
Figura 3.19.- Evolución de H ₂ empleando diferentes concentraciones de Na ₂ SO ₃ y como fotocatalizador PbS-TiO ₂	79
Figura 3.20.- Producción fotoquímica de H ₂ para Na ₂ SO ₃ en ausencia de fotocatalizador.	81
Figura 3.21.- Producción de H ₂ en función de los compositos Bi ₂ S ₃ -TiO ₂ , Bil ₃ -TiO ₂ , PbS-TiO ₂ y Pbl-TiO ₂ con Na ₂ SO ₃ como agente de sacrificio.	82

Figura 3.22.- Estructura de la molécula Ciprofloxacina en su forma neutra (HA).	87
Figura 3.23.- Protonación de la molécula Ciprofloxacina. a) $H2 +$ y b) $H32 +$	88
Figura 3.24.- Espectro de emisión de CPFX- Composito.	89
Figura 3.25.- Espectro de emisión de CPFX-composito- Na_2SO_3	90
Figura 3.26.- Espectro de absorción de CPFX y composito.	91
Figura 3.27.- Espectro de absorción de CPFX-composito y Na_2SO_3	92
Figura 3.28.- Molécula del ácido tereftálico (AT) y formación del ácido 2-hidroxitereftálico (AHT).....	93
Figura 3.29.- Espectro de emisión de AT-composito para la determinación de $\bullet OH$	94
Figura 3.30.- Espectros de emisión del AT-composito- Na_2SO_3 para la determinación de $\bullet OH$	95
Figura 3.31.- Mecanismo de reacción para $Bi_2S_3-TiO_2$, BiI_3-TiO_2 y $PbS-TiO_2$	96
Figura 3.32.- Mecanismo de reacción para $PbI-TiO_2$	97
Figura 3.33.- Mecanismo de reacción con adición de Agente de Sacrificio.	99

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el planeta está sufriendo cambios negativos provocados por las actividades antropogénicas. Estas afectaciones recaen en el ecosistema y los ciclos biogeoquímicos que en él se desarrollan, dañando el agua, el aire, el suelo y a los seres vivos. Con el fin de satisfacer sus necesidades, el hombre ha hecho uso inapropiado de los recursos naturales, hasta llegar a un punto en el que ya no son suficientes y tiene que buscar alternativas para mantener el estilo de vida que lleva.

Los recursos naturales que mayormente han sido explotados, son los combustibles fósiles para abastecer la necesidad energética del ser humano; estudios demuestran que cerca del 80% de la energía que es utilizada en el planeta, es subsistida por la quema de combustibles fósiles[1]; sin embargo, éstos son no renovables y en algún momento se van a acabar, aunado a esto, su intensivo uso provoca una serie de afectaciones severas, siendo la más representativa el cambio climático, que es provocado por el calentamiento global, el cual es derivado de la emisión de gases de efecto invernadero, provenientes de la quema de combustibles fósiles para la generación de energía eléctrica y otros procesos industriales.

El cambio climático es un problema mundial, por el cual casi 200 países han firmado acuerdos y tratados para disminuir y remediar esta problemática. Comenzando

por el Protocolo de Kioto firmado en la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), en el cual, países como México se comprometen a disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera, principalmente el Dióxido de Carbono (CO₂). Por otra parte, en la sesión 21 de la Conferencia de las Partes, celebrado en París en el año 2015, se establece un objetivo que solo se puede lograr si se abandona el uso de combustibles fósiles, lo cual obliga a los países comprometidos a buscar fuentes de energía alterna para alcanzar dicho objetivo.

Desde años anteriores se han desarrollado tecnologías para producir energía, destacando en sí, la energía eólica, geotérmica, marítima, nuclear, solar, entre otras. Sin embargo, la aplicación de estas no satisface por completo las necesidades requeridas debido a varios factores, como la cara implementación, afectaciones al ecosistema, el rendimiento no es suficiente o el cambio de mentalidad de la población debido a que pueden ser consideradas peligrosas. Las causas mencionadas son áreas de oportunidad para los investigadores, ya que se debe de encontrar una fuente de energía alterna que sea de bajo precio, eficiente, renovable y sobre todo, libre de emisiones a la atmósfera.

Una opción que cumple con los requisitos necesarios para la producción de energía es la luz solar, puesto que su implementación podría sustituir más de 100 veces la energía que proviene de las reservas fósiles. Cerca de 3,850,000 EJ de luz solar es irradiada al planeta cada año[1]; si tan solo el 1% de esta energía se pudiese utilizar, se podría cubrir la demanda de energética que se requiere en el planeta y de esta manera, la seguridad de nuestro futuro mejoraría sustentablemente, disminuyendo la contaminación, mitigando el cambio climático y reduciendo la dependencia de los combustibles fósiles. Hoy en día, el ser humano solamente consume 539 EJ de la energía

solar, que es el 0.014% de luz irradiada en el planeta, la cual es empleada en dispositivos solares fotovoltaicos, fotocátalisis y dispositivos térmicos para electricidad[1], por lo tanto es necesario el desarrollo de nuevos enfoques que permitan utilizarla eficientemente.

1.1.- Hidrógeno como alternativa energética

El Hidrógeno es un elemento que tiene diversas aplicaciones, las más destacadas son la producción de amonio y manufactura de metanol en las refinerías[2], participando en reacciones de adición en procesos de hidrogenación en la industria química, en la industria metal-vidriera se emplean como agente reductor y procesos de producción de metales no-férricos, también tiene aplicación en la industria electrónica, en la industria alimenticia, entre otros[3].

Por otra parte, se considera al Hidrógeno como el combustible del futuro y existe una investigación extensa [3]–[7] para encontrar nuevas técnicas de producción a partir de fuentes renovables como la luz solar, ya que la combustión del Hidrógeno no genera contaminantes secundarios debido a que no tiene un solo átomo de carbono, por lo tanto no emite Dióxido de Carbono (CO_2) ni Monóxido de Carbono (CO) en su combustión, además, es mucho más seguro que los combustibles que actualmente se usan, dado que si se presenta una fuga, se dispersa en la atmósfera de manera rápida sin presentar toxicidad[2], es tres veces más eficiente que el combustible empleado comúnmente[5] y además, es considerado como un vector energético, ya que se encuentra almacenado en fuentes naturales como el agua, combustibles fósiles o materia viva (biomasa), de las

cuales debe de ser extraído, sin embargo, solo puede ser considerado limpio si proviene de fuentes de energía limpias.

Por otra parte, se debe de tomar en cuenta que el Hidrógeno presenta algunas desventajas, por ejemplo, el transporte de Hidrógeno gaseoso por conductos es menos eficiente que para otros gases, además, los contenedores para su resguardo son grandes y el almacenamiento en cantidades adecuadas en un vehículo todavía representa un problema, aunado a esto, es difícil de detectar sin sensores adecuados ya que es incoloro, inodoro y su llama al aire es casi invisible[2].

Dentro de las técnicas existentes para producir Hidrógeno, se encuentra el reformado de metano fase vapor, donde el Hidrógeno se obtiene a partir de hidrocarburos, como el gas natural en donde la reacción consiste básicamente en separar el carbono del Hidrógeno involucrando temperaturas de 700°C y 1100°C; la oxidación parcial es otro proceso en el cual, a partir de combustibles fósiles, se forma una mezcla de Hidrógeno que posteriormente se purifica[2]; también existe la disociación electroquímica del agua, cuyo principio se basa en la aplicación de la corriente eléctrica para descomponer la molécula de agua y así producir oxígeno e Hidrógeno.

Por otra parte, se puede obtener Hidrógeno por reformado auto térmico, reformado plasma, y procesos biológicos[5]. Prácticamente, los métodos de producción del Hidrógeno son tres: termoquímico, electroquímico y métodos biológicos.

1.2.- Fotocatálisis

La fotocatalisis se puede definir como una tecnología de oxidación avanzada en donde la reacción es acelerada mediante el uso de un catalizador que se activa por la luz. Los principios de la fotocatalisis iniciaron en 1972, cuando Fujishima y Honda realizaron un estudio basado en la producción electroquímica de Hidrógeno[8].

El estudio consistió en colocar un potenciómetro en la obscuridad, donde los electrodos estaban conectados a una carga externa; el ánodo se recubrió con TiO_2 y el cátodo estaba hecho de platino; al irradiar con una lámpara de xenón de 500 W, se observó un flujo de corriente a través del circuito externo, dicho flujo revela que la oxidación ocurrió en el TiO_2 y la reducción en el electrodo de platino[8]. Con esto se demostró que el TiO_2 puede liberar electrones solamente con la acción de la luz, entonces la producción de H_2 vía electroquímica se podría llevar a cabo sin la necesidad de aplicar energía, ya que el TiO_2 ayuda a catalizar la reacción con apoyo de una fuente que proporciona fotones para que el material sea excitado.

Con investigaciones que se realizaron posteriormente [9]–[12], se encontró que este proceso no solamente funciona para romper la molécula de agua, ya que tomando el mismo principio, se ha implementado en diferentes procesos como la purificación de aguas contaminadas por medio de la modificación o rupturas de la estructura química de los contaminantes, transformando la materia orgánica en CO_2 y agua[1]; otra de las aplicaciones de la fotocatalisis es por medio de superficies auto-limpiantes o la reducción del CO_2 para la producción de metanol, ácido fórmico, entre otros.

La fotocatalisis es considerada como una opción muy viable para la solución de problemas ambientales debido a que al emplear la luz solar, se aprovecha una energía limpia y renovable. Por otra parte, es importante el estudio de catalizadores que participen en las reacciones, dado que para que el proceso se lleve a cabo, se emplean materiales que posean una estructura de bandas adecuada, propiedad que los semiconductores poseen.

1.3.- Semiconductores

Los semiconductores son materiales que poseen propiedades eléctricas y ópticas únicas que hacen de ellos componentes esenciales en dispositivos electrónicos y de comunicación [13]. A diferencia de los conductores y los aislantes, los semiconductores presentan conductividad media entre un conductor y un aislante debido a la posición en la que se encuentran sus bandas de energía.

La conductividad media que se presenta en los semiconductores puede ser explicada a partir de la teoría de bandas, en donde una banda surge de la interacción de un gran número de orbitales atómicos con energías muy próximas entre sí en donde los electrones pueden moverse libremente. Estos orbitales resultan estar tan cerca uno de otro de tal manera que se traslapan formando una serie continua de bandas de energía de estados electrónicos permitidos [14]. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos que se conoce como banda de energía prohibida o en inglés “band gap”, que es el espacio del paso de electrones [15].

En un semiconductor, las bandas se encuentran acomodadas en niveles que van de menor a mayor energía en donde el ancho de banda prohibida se encuentra delimitada por la banda de valencia (Bv) que es de menor energía y los orbitales atómicos se encuentran más desocupados (LOMO, por sus siglas en inglés); y la banda de conducción, que es de mayor energía, en donde los orbitales atómicos se encuentran más ocupados (HOMO, por sus siglas en inglés) [16]. Dichas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia.

La propiedad que hace tan interesante a los semiconductores es el efecto fotovoltaico [17], el cual se refiere a la capacidad de transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción a través del ancho de banda prohibida; esto se explica de la siguiente manera:

A partir de la teoría cuántica de Planck, Einstein dedujo que cada fotón tiene una energía proporcional a la frecuencia de la luz ($E = h\nu$), entonces al hacer incidir en un material fotones, la energía que estos contienen es transferida a los electrones que se encuentran en el material, dando lugar a tres situaciones[18]:

- Se requiere de cierta cantidad de energía para que el electrón venza las fuerzas de atracción que lo mantienen dentro de él. Si los fotones no contienen la suficiente energía que los electrones necesitan, no puede existir el flujo de electrones.
- Si los fotones tienen más que la energía mínima necesaria para liberar electrones, el exceso aparece como energía cinética de los electrones emitidos.

- Si los fotones tienen la suficiente energía, se emiten electrones, los cuales al aprovechar la energía del fotón, pasan de su estado basal a un orbital de mayor energía (fotoexcitación).

Para conocer la energía que un fotón debe de proporcionar al material y proceda la emisión de electrones, De Broglie sugirió que el electrón en su trayectoria circular alrededor del núcleo, tiene asociada una longitud de onda específica, y propuso que la longitud de onda característica del electrón o de cualquier otra partícula se encuentra relacionada con la cantidad de energía que se requiere para que se exciten los electrones y así puedan pasar de un estado energético basal a un estado de mayor energía[18].

Por lo tanto, en un semiconductor el proceso de fotoexcitación ocurrirá cuando los electrones sean excitados con la suficiente energía para que puedan pasar de un estado basal en la banda de valencia a un estado excitado en la banda de conducción, siendo la energía mínima requerida del valor del ancho de la banda prohibida, representado por " E_g ". Al pasar un electrón (e^-) a la banda de conducción, deja un estado vacío en la banda de valencia que se denomina hueco (h^+). Los huecos pueden ser considerados como "partículas" con un valor de carga igual a la carga de los electrones pero positiva, por lo tanto, en un semiconductor puede haber tanto corriente de electrones en la banda de conducción como de huecos en la banda de valencia[15].

Habiendo explicado lo anterior, la diferencia existente entre materiales conductores, aislantes y semiconductores es que un conductor no tiene ancho de banda prohibida entre la banda de conducción y la banda de valencia, estas se superponen, por lo tanto los electrones requieren de poca energía para pasar de una banda a otra. En un aislante,

debido a que el ancho de banda prohibida es muy grande, los electrones no tienen la suficiente energía para pasar de una banda a otra. Por lo tanto, un semiconductor tiene un ancho de banda prohibida adecuado para que el salto de los electrones se vea favoreciendo por la adición de temperatura y energía, es por esta razón que los materiales semiconductores tienen propiedades que los hacen aptos para diversas aplicaciones, como la disociación de la molécula de agua, partiendo del principio de la fotocatalisis.

1.4.- Fotocatálisis y producción de Hidrógeno a partir del agua

La disociación de la molécula de agua para generar Hidrógeno (H_2) a través de la fotocatalisis es una técnica prometedora para sustituir los procesos existentes en cuanto a su producción, pues al emplear agua y luz solar como fuente de H_2 y fotones, se cumplen los requisitos necesarios para obtener energía limpia, sin emisión de contaminantes y proveniente de fuentes renovables. No obstante, es necesario el uso de un semiconductor para catalizar el proceso (fotocatalizador) y seguir las condiciones que Fujishima y Honda postularon en 1972, (Figura 1.1) [8]:

- La evolución del oxígeno ocurre a un potencial más negativo que en el que la evolución de Hidrógeno se produce.
- La evolución de Hidrógeno se produce a un potencial más positivo que aquella a la que se produce la evolución de oxígeno.

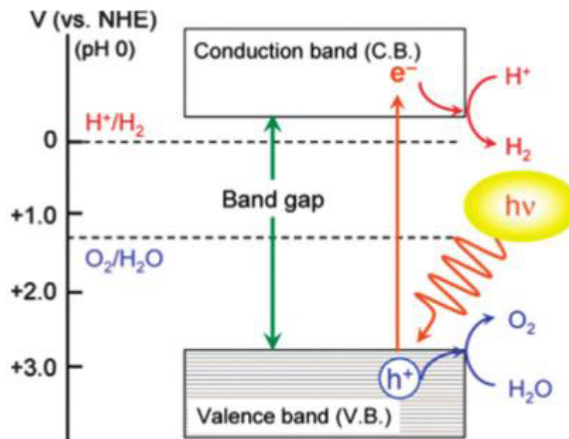
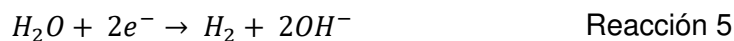
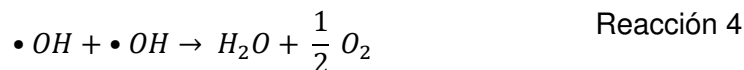
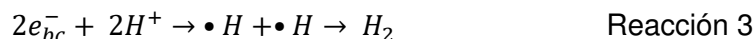
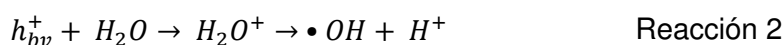
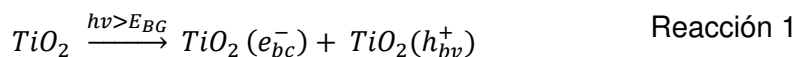


Figura 1.1.- Posicionamiento de bandas de un semiconductor requeridos para la producción para la oxidación y reducción de la molécula de agua. Generación del par hueco electrón [1].

Por lo tanto siguiendo el principio de la fotocatalisis, el proceso fotocatalítico en presencia de un semiconductor como el TiO_2 para la producción de Hidrógeno se lleva a cabo de acuerdo a las reacciones 1, 2, 3, 4 y de manera global en la reacción 5[19] :



En donde al haber absorbido el semiconductor los fotones con una energía igual o mayor a la energía que se requiere en el ancho de banda prohibida, el par hueco (h^+) electrón (e^-) contribuyen directamente con las reacciones. Los huecos que se encuentran en la banda de valencia (h_{bv}^+) descomponen la molécula de agua (H_2O), generando

radicales hidroxilos ($\bullet OH$) y protones (H^+). Por otro lado, los electrones que se encuentran en la banda de conducción (e_{bc}^-) al reducir los protones forman H_2 , y los $\bullet OH$ reaccionan para formar agua (Figura 1.2).

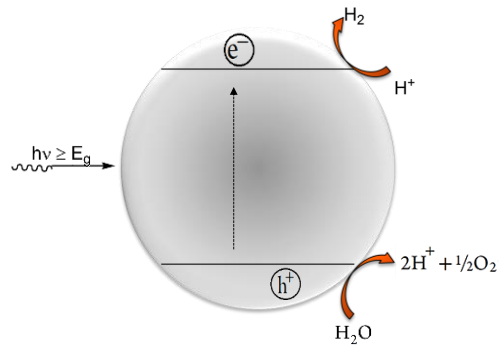


Figura 1.2.-Generación y separación de cargas fotogeneradas.

Además de las condiciones propuestas por Fujishima y Honda para que se lleven a cabo las reacciones de oxidación y reducción en la molécula de agua, en el proceso fotocatalítico influyen los siguientes factores:

- Los electrones de la banda de conducción (BC) pueden combinarse de nuevo con los huecos de la banda de valencia (BV), esto ocurre antes de llegar a la superficie y libera la energía en forma de calor o fotones[20].
- Se debe de emplear una longitud de onda con la cual el fotocatalizador usado sea capaz de excitarse y generar el par hueco-electrón. Algunos materiales como el TiO_2 tienen respuesta en la región UV donde solamente se aprovecha el 4% de la radiación de energía solar mientras que la mayor cantidad de energía que se puede aprovechar se encuentra en la región visible[20].

- Cuanto mayor sea la dosis del fotocatalizador, mayor será la eficiencia obtenida, sin embargo, el efecto de la turbidez ocasionada por sus partículas también aumenta, dificultando la difusión de la luz[2].
- Entre mayor sea la cristalinidad del fotocatalizador, menor es la cantidad de defectos, los cuales operan como trampas y centros de recombinación entre los electrones y los huecos fotogenerados, resultando en un decremento en la actividad fotocatalítica[21].
- Entre menor sea el tamaño de la partícula del fotocatalizador, la distancia que tienen que recorrer las cargas fotogeneradas para llevar a cabo la reacción es menor, resultando la disminución de la probabilidad de recombinación del par hueco-electrón[21].
- Aunque los huecos y electrones generados tengan el suficiente potencial para llevar a cabo las reacciones, estos tenderán a recombinarse si el material no cuenta con suficiente área superficial y sitios activos en los que se realice la reacción[22].

Por lo tanto, un material semiconductor para la fotocatalisis debe de presentar alta foto-actividad, cristalinidad, un tamaño de partícula adecuado (dependiendo de la aplicación que se le quiera dar), un ancho de banda prohibida adecuado para la transferencia de cargas, ya sea que se active en la región visible o UV del espectro electromagnético, suficiente área superficial, entre otros factores, además, al ser aplicado para un fin ambiental, debe de ser química y biológicamente inerte, estable ante la foto-corrosión, económico y sin toxicidad[23].

En investigaciones realizadas anteriormente, se han encontrado materiales con los que se ve favorecido el proceso fotocatalítico para la producción de H₂ y que cumplen

con los requerimientos necesarios para la fotocatalisis, tales como tantalatos[24], aluminatos[25], sulfuros[26], Óxidos [27][28], entre otros, donde el más empleado a la actualidad es el Óxido de Titanio (TiO_2) debido a las propiedades que presenta, encontrando así una diversidad de aplicaciones.

1.5.- Óxido de Titanio

El Óxido de Titanio (TiO_2) es un material semiconductor que ha sido usado en aplicaciones médicas[29], catalíticas para la purificación del aire y del agua [30][31], almacenamiento de energía [32][33] y aplicaciones antimicrobianas [34] debido a las ventajas que presenta, tales como la estabilidad química y biológica, bajo costo, área superficial de $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, resistencia a la fotocorrosión, es anfótero mostrando un carácter ácido y básico débiles, un tamaño de partícula promedio de 21 nm [2] y presenta una superficie hidrofílica [35]. El TiO_2 se encuentra en tres fases cristalinas que son anatasa (E_g 3.2 eV), rutilo (E_g 3.0 eV) y brookita (

Figura **1.3**) en donde la fase anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, sin embargo, posee mayor área superficial y por lo tanto, mayor actividad fotocatalítica[6]. El TiO_2 se obtiene por métodos de síntesis como el sol-gel, solvothermal, hidrotermal [36], entre otros, pero para fines prácticos se emplea el Óxido de Titanio comercial Degussa P-25, que es una mezcla de las fases cristalinas anatasa y rutilo en proporción 85:15 con 99.5 % de pureza.

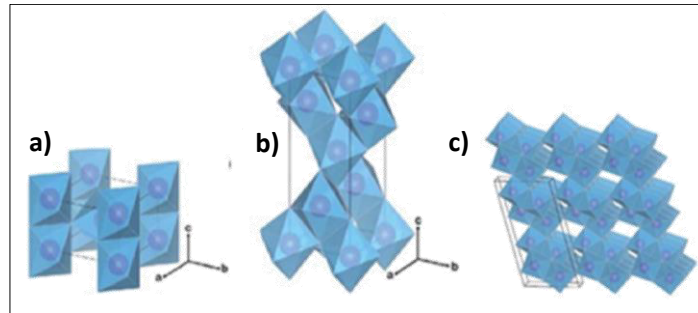


Figura 1.3.-Estructuras cristalinas del TiO₂: (a)rutilo, (b) anatasa y (c) brookita.[36]

No obstante, el TiO₂ presenta algunos inconvenientes pues al ser considerado como un nanomaterial, puede surgir como una nueva clase de contaminantes emergentes provocando impactos ecológicos en ecosistemas marinos y estuarios. Estudios recientes demuestran que se han encontrado altas concentraciones de TiO₂ en la superficie de cuerpos de agua, en donde las partículas pueden interactuar con organismos vivos[37], debido a esto, las nuevas investigaciones se están enfocando en encontrar técnicas más eficientes para implementar el uso de este material. Sin embargo, la mayor limitante que posee el TiO₂ es que por naturaleza solamente se activa bajo radiación ultravioleta aprovechando de 3-5% de luz solar[36], mientras que la mayor cantidad de energía se encuentra en la región visible puesto que cerca del 50% de los fotones provenientes de la radiación solar son activos en esta región[1].

Debido a esto, se han realizado considerables esfuerzos para mejorar la actividad fotocatalítica del material, agrandando el área superficial, incrementando la absorción de la luz en la región visible y suprimiendo la recombinación de las cargas fotogeneradas con herramientas como el dopaje del material con metales y no metales para mejorar la absorción de la luz y prevenir la recombinación, depositando nanopartículas metálicas

en el material para fotosensibilizarlo y que actúen como resonancia de plasmones superficiales para emplear los fotones provenientes de la luz visible y por último, ajustando el material con otro semiconductor o conductor para formar una heteroestructura o composito que provea niveles de energía adecuados para una absorción sinérgica y así, aprovechar parte de la región visible del espectro solar [36].

En el presente trabajo de tesis se empleó el TiO_2 comercial Degussa P-25 debido a las propiedades que presenta como estabilidad química, no toxicidad, económico y actividad fotocatalítica, sin embargo al ser activo solamente en la región ultravioleta, se optó por mejorar su actividad fotocatalítica formando compositos entre en TiO_2 y un cocatalizador.

1.5.1. – Cocatalizadores

Una de las llaves para mejorar las propiedades de un catalizador es por medio del uso de cocatalizadores, los cuales deben de poseer un tamaño de partícula pequeño para proveer suficiente área superficial y por ende, una mayor cantidad de sitios activos[38]. Los cocatalizadores son depositados en la superficie del catalizador creando así un composito y para fines fotocatalíticos, la implementación de cocatalizadores proporciona una serie de ventajas para mejorar la actividad fotocatalítica[39] ya sea:

- Por medio de la extracción de las cargas fotogeneradas, retardando la recombinación del par hueco-electrón en el material. Para el caso de la evolución de H_2 los electrones que se encuentran en la banda de conducción del

fotocatalizador son transferidos al cocatalizador, pues este funcionará como una trampa de electrones reduciendo así los protones a moléculas de H₂, por esto se consideran como una opción para la separación y transferencia de cargas del semiconductor al cocatalizador (Figura 1.4).

- Funcionando como sitios activos para la evolución de H₂ y O₂.
- Mejorando la actividad y estabilidad del semiconductor suprimiendo la fotocorrosión.
- Disminuyendo la energía de activación del semiconductor para que se lleven a cabo las reacciones en la superficie del semiconductor debido a que se forma una heteroestructura entre el semiconductor y el cocatalizador en donde la distancia que tienen que recorrer las cargas es reducida.

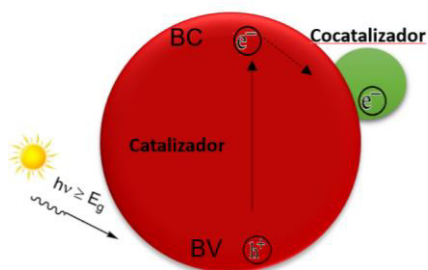


Figura 1.4.- Mecanismo de transferencia de cargas entre el catalizador y el cocatalizador.

No obstante, se deben tomar algunas consideraciones al implementar cocatalizadores, puesto que si la cantidad depositada en el catalizador es elevada, los sitios activos del semiconductor pueden ser cubiertos, inhibiendo así el contacto con el agua, por otra parte, la luz incidente no puede ser absorbida por el catalizador y por lo tanto no habría una generación de cargas; por último, una cantidad elevada de

cocatalizador puede funcionar como un centro de recombinación de cargas y así, reducir la actividad fotocatalítica[39].

En cuanto a la producción de H_2 , uno de los sistemas fotocatalíticos que mayormente se emplea se basa en el uso de metales nobles como Ru(Rutenio), Rh(Rodio), Pd(Paladio), Pt(Platino), Au(Oro) y Ag(Plata), los cuales funcionan como cocatalizadores[39] depositados mayormente sobre TiO_2 tal como lo hicieron Enzhou Liu et al [40] donde sintetizaron TiO_2 por el método de hidrotermal obteniendo una mezcla de fases (anatasa y rutilo) y depositaron nanopartículas de Ag en la superficie del catalizador; lograron la activación del composito en la región visible por medio de resonancia plasmónica en las nanopartículas de Ag para la producción de H_2 , así como un efecto sinérgico en la transferencia de cargas y la supresión de la recombinación del par hueco electrón. De la misma manera, Jianguo Yu et al [41] fabricaron nano-hojas de TiO_2 por el método de hidrotermal y depositaron en la superficie del catalizador Pt por reducción fotoquímica en diferentes proporciones para la producción fotocatalítica de H_2 ; además, compararon la eficiencia obtenida contra TiO_2 Degussa P-25 encontrando que la evolución de H_2 se ve favorecida al adicionar Pt al catalizador. Por otra parte, Yifeng Wang et al [42] evaluaron la generación de H_2 vía sonólisis a partir de una solución agua/metanol empleando una heterounion formada por TiO_2 decorado con nanopartículas de Au, además analizaron los subproductos obtenidos, encontrando que la tasa de $\cdot H$ y $\cdot OH$ se ve incrementada y que el metanol se reforma. De la misma manera, evaluaron la producción de H_2 en ausencia de Au depositado, alcanzando una evolución similar pero en un tiempo de reacción más prolongado. Estos resultados revelan que la adición de Au en la superficie del TiO_2 contribuye con la generación de H_2 y el reformado del metanol.

El uso de metales nobles como cocatalizadores provee de buenos resultados, desafortunadamente, suelen ser muy costosos y escasos para ser implementados para la producción de energía a gran escala, por lo tanto, actualmente se han desarrollado cocatalizadores libres de metales nobles, con altas eficiencias y de bajo costo[39]. En el caso de México, una opción muy viable es el Bismuto (Bi), dado que como país, es el segundo productor de este elemento metálico a nivel mundial[43], además, no presenta riesgos a la salud humana ni al medio ambiente al ser considerado no carcinógeno y de baja toxicidad. Recientemente se ha puesto mucha atención en este elemento debido a que presenta actividad en la región visible del espectro solar, abriendo paso así a compuestos base Bismuto para aplicaciones fotocatalíticas. Se ha demostrado que los compuestos que contienen Bi^{3+} presentan un ancho de banda prohibida estrecho y por lo tanto exhiben alta actividad en la región visible debido a la hibridación que presentan sus orbitales[44].

Por otro lado, el Plomo es un elemento metálico que presenta múltiples aplicaciones dentro del campo de la ciencia y la tecnología, tales como detectores infrarrojo, fotorresistencias, celdas solares, transistores de películas delgadas[45], entre otros, además ocupa el lugar 36 en orden de abundancia de elementos en el planeta. Por otra parte se encuentra en objetos de desecho como las baterías de vehículos, a partir de las cuales, puede ser extraído creando así un ciclo de reciclaje contribuyendo con el cuidado del medio ambiente. Por esta razón, diversos grupos de investigación tienen un gran interés en el desarrollo de materiales a base de este elemento, puesto que a pesar de la toxicidad y efectos negativos que presenta en el ecosistema, los compuestos a base de Plomo tienen un gran potencial debido a las propiedades que presenta.

Asimismo, debido a la toxicidad que este elemento presenta, organizaciones como la Environmental Protection Agency y la Occupational Safety and Health Administration (EPA y OSHAS respectivamente por sus siglas en inglés) han establecido normas y regulaciones para concentraciones permisibles de Plomo tanto en el agua (15 $\mu\text{g/L}$), aire ($0.15 \mu\text{g/m}^3$) y suelo (en zonas residenciales 400 ppm para áreas de juego y 1200 ppm en zonas de no juego) [46]. En cuanto al ser humano, de acuerdo a la NOM-199-SSA1-2000 [47], se establece que concentraciones arriba de 10 $\mu\text{g/dl}$ (microgramos de Plomo por decilitro de sangre, 0.0483 mmol de Plomo/l de sangre) se consideran perjudiciales para la salud humana. No obstante, para el área fotocatalítica y fines de esta investigación, las concentraciones empleadas en los materiales son menores a las que se encuentran reguladas por las normas.

En fotocatalisis, normalmente los materiales que se usan son Óxidos, ya que no son tóxicos y poseen la estabilidad química, además tienen la capacidad de disociar la molécula de agua bajo radiación UV, sin embargo, su banda de valencia se encuentra posicionada a un potencial elevado (1.23 V, hacia el potencial para la oxidación de la molécula del agua), por lo tanto, requieren una mayor cantidad de energía (fotones) para que se lleve a cabo el mecanismo de reacción sin aprovechar completamente el espectro solar [1]. No obstante, actualmente se está abriendo paso a los Calcogenuros metálicos ya que a pesar de que la fotocorrosión hace a estos materiales inadecuados para la oxidación del agua[48], presentan propiedades ópticas y electrónicas que los hacen potenciales para ser aplicados en diversos dispositivos optoelectrónicos [15], son capaces de exhibir el fenómeno de generación de múltiples excitones, es decir, generación de más de un excitón o par hueco-electrón por parte de un solo fotón, lo cual incrementa la posibilidad de contar con altas eficiencias fotocatalíticas[49], además se caracterizan por tener un valor de banda prohibida estrecho, teniendo respuesta en la

región visible del espectro solar, muestran confinamiento cuántico, característica que puede ser empleada para controlar el transporte de cargas superficiales en la partícula y mejorar la reducción de los protones en las reacciones fotocatalíticas[48].

Principalmente los sulfuros metálicos como sulfuro de Plomo (PbS) y sulfuro de Bismuto (Bi_2S_3) demuestran ser un grupo catalítico altamente eficiente para las reacciones fotoquímicas, ya que las cargas fotogeneradas se mueven rápidamente a la superficie del material para reducir u oxidar la molécula de agua o moléculas orgánicas[50]. Este tipo de combinaciones han tenido aplicaciones en áreas biológicas, en dispositivos electroluminiscentes, dispositivos fotovoltaicos, lasers, transistores[51] y fotocatalíticas, tal como lo hizo Congjum Wang et al[52] al reducir CO_2 fotocatalíticamente, ya que esta técnica promete ser viable para disminuir el costo de las tecnologías para la captura de CO_2 . En este trabajo se realizó la sensibilización del TiO_2 por medio de puntos cuánticos de PbS para hacer al composito activo en la región visible ($\lambda \sim 420$ a 610 nm) y variando el tamaño de partícula de PbS (3, 4 y 5nm) dando una mayor tasa de conversión de CO_2 con puntos cuánticos de 4 nm, esto debido a que se propicia una mejor separación de las cargas generadas en el material. Otra de las aplicaciones fotocatalíticas para TiO_2 y PbS fue la fotodegradación de tintes orgánicos por Chalita Ratanatawanate et al[53]; ellos emplearon puntos cuánticos de PbS de 4 -5 nm decorados en nanotubos de TiO_2 , de igual manera y para comparar eficiencias, utilizaron TiO_2 Degussa P-25 decorado con puntos cuánticos de PbS. Los tintes degradados fueron azul de metileno, verde metileno, rodamina B, rosa bengal e índigo carmín, encontrando que al usar nanotubos de TiO_2 la fotodegradación de los tintes es superior comparada con el TiO_2 Degussa P-25, esto debido a que al usar nanotubos, los puntos cuánticos se dispersan de manera más homogénea ya que la morfología adoptada por el material es adecuada para su decoración, además, resultado de las

propiedades de PbS, la combinación realizada permite aprovechar una porción del espectro solar. En cuanto a la producción fotocatalítica de Hidrógeno empleando esta combinación, cabe mencionar que no se han encontrado reportes, sin embargo, la producción foto electroquímica de Hidrógeno si ha sido investigada. Lei Li et al[54] reportaron una densidad de fotocorriente que alcanzó 1.35 mA cm^{-2} a 0.9716 V vs. RHE utilizando un composito como fotoánodo compuesto por nanobarras de TiO_2 y CdS decoradas con puntos cuánticos de PbS. Determinaron que el resultado obtenido es debido a la estabilidad que presenta el composito ya que los huecos generados en el PbS son transferidos al CdS compensando su banda de valencia y reduciendo la acumulación de huecos, puesto que el PbS tiende a fotocorrerse debido a dicha aglomeración, lo cual disminuye la estabilidad de los dispositivos cuando es usada una combinación de este tipo.

Por otra parte, el composito integrado por Bi_2S_3 y TiO_2 , ha sido estudiado para evaluar la producción fotocatalítica de Hidrógeno, tal como lo hizo García Mendoza et al[55], donde demostraron que al depositar una cantidad óptima de Bi_2S_3 sobre TiO_2 y evaluar la actividad fotocatalítica a partir de una solución de agua/metanol, se obtiene una buena estabilidad en el composito, esto debido a la eficiente transferencia de cargas alcanzada por la absorción en la región UV-VIS, lo cual obstaculiza la recombinación del par hueco-electrón. Jiyeon Kim et al[56] también demostró una sinergia empleando esta combinación; ellos depositaron puntos cuánticos de Bi_2S_3 en diferentes proporciones sobre nano TiO_2 para la producción fotocatalítica de Hidrógeno empleando como electrolito una solución de metanol/agua, donde la actividad obtenida es atribuida al incremento del ancho de banda prohibida en el composito, lo cual disminuye la recombinación entre los huecos y electrones excitados. De la misma manera, Brahim et al [57] utilizaron un composito integrado por $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, depositando el Calcogenuro en

diferentes proporciones usando como electrolito soluciones de agua y compuestos de azufre (S^{2-} o SO_3^{2-}) como agentes reductores. Se realizaron pruebas fotocatalíticas con TiO_2 y Bi_2S_3 por separado para comparar eficiencias, encontrando que al usar el composito la actividad es mucho mejor, debido a que los electrones generados en la banda de conducción del Bi_2S_3 son transferidos a la banda de conducción del TiO_2 que se encuentra a un potencial más positivo para la reducción de la molécula de agua y la oxidación de las especies que contienen azufre, logrando una estabilidad en el material, sin embargo, los productos generados en la reacción ($S_4O_6^{2-}$ y S_2^{2-}) inhiben la actividad.

Por otra parte, los haluros con cationes metálicos como el Bi y Pb (yodometalatos) presentan propiedades electroluminiscentes, fotoluminiscentes, ópticas, eléctricas, semiconductividad y ferroelectricidad [58] que los hacen candidatos para aplicaciones fotovoltaicas, lasers, detectores de radiación de rayos X y γ , entre otras[59], debido a que presentan una fuerte generación de cargas en el estado excitado, además, son materiales semiconductores con un ancho de banda prohibida adecuada para diversas aplicaciones[45], tal es el caso del Yoduro de Bismuto (BiI_3), con el cual recientemente se han desarrollado investigaciones para demostrar su actividad fotovoltaica [60] puesto que el tiempo de vida de recombinación de cargas fotogeneradas es mayor, por lo tanto las reacciones se pueden llevar a cabo de una manera más completa, además a partir del reciente éxito de la perovskita híbrida haluro-organometálica ($MAPbI_3$), el BiI_3 últimamente se ha considerado para ser empleado en aplicaciones fotovoltaicas, ya que presenta propiedades excepcionales para el transporte de cargas, a pesar de la presencia de los defectos en su estructura la cual es tolerable puesto que al igual que el catión Pb^{2+} , se oxida parcialmente al retener el par de electrones en el orbital $6s^2$ (en el caso de BiI_3 esto ocurre en el orbital $6p$) alrededor del catión, lo cual produce un radio iónico largo, mientras que la banda de valencia

adopta las propiedades del orbital s (energía muy baja y por ende, un ancho de banda prohibida adecuada para un semiconductor) [60]. Cabe mencionar que a pesar del potencial que ofrece el BiI_3 , no ha sido empleado en aplicaciones fotocatalíticas, por lo tanto fue uno de los materiales a considerar para ser usado como cocatalizador en el TiO_2 .

Al igual que el BiI_3 , con el Yoduro de Plomo (PbI_2) existe un área de oportunidad para ser empleado en fotocátalisis, puesto que comparte propiedades muy similares debido a la estructura electrónica que tiene[61] y el elevado número atómico que posee[62]. Una de sus principales aplicaciones ha sido en detectores de rayos X dada su condición semiconductor[61], entonces aprovechando esta propiedad, se puede emplear para la producción fotocatalítica de Hidrógeno ya que al igual que el BiI_3 , no se han encontrado reportes para esta aplicación.

Los cationes Pb^{2+} y Bi^{3+} tienen tanto número atómico y radio grande, así que los niveles de energía exteriores de los orbitales s y p son muy diferentes ya que solamente se pierden dos átomos del orbital p manteniendo un rendimiento estable en el orbital S^2 . El núcleo de Pb^{2+} y Bi^{3+} se liga débilmente con los electrones del nivel s, así, estos cationes son polarizables, y esto permite un alto grado de distorsión en su estructura.

Por otra parte, el azufre (S) y el yodo (I), son elementos altamente electronegativos, por lo que siempre van a tender a atraer electrones para completar su octeto y ser más estables; aunado a esto, al ser muy electronegativos, van a requerir de mayor energía para que los electrones obtenidos se puedan desprender, razón por la cual el ancho de banda prohibida aumenta, mientras que obtiene electrones del catión y este al mismo tiempo se mantiene estable debido a la configuración electrónica que

posee, otorgándoles así, propiedades y características que los hacen aptos para diversas aplicaciones, razón por la cual para fines de esta investigación, se emplearon cocatalizadores Calcogenuros y haluros base Plomo y Bismuto impregnados sobre Óxido de Titanio.

Además del uso de cocatalizadores, otra de las herramientas a utilizar para mejorar la producción de Hidrógeno, es por medio de la adición de donadores de electrones o eliminadores de huecos en la reacción, conocidos como agentes de sacrificio.

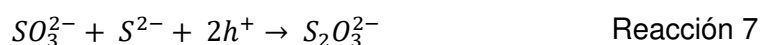
1.5.2.- Agentes de sacrificio

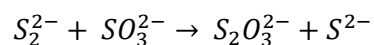
Los agentes de sacrificio pueden reaccionar con los huecos foto-inducidos para suprimir la recombinación del par hueco-electrón en la superficie del semiconductor[38]. Los más empleados son Sulfito de Sodio (Na_2SO_3), Sulfuro de Sodio (Na_2S), Yoduro de Potasio (KI), Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA-Na) y Metanol (CH_3OH), estos tienen la habilidad de reducir la molécula de agua para producir Hidrógeno. En cambio, el Nitrato de Plata (AgNO_3) y el Nitrato de Hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) tienen la habilidad de oxidar la molécula de agua para producir Oxígeno aun así sin la presencia de un catalizador, tal como lo hicieron Hui Liu et al [63] donde demostraron la actividad fotocatalítica de Na_2S , Na_2SO_3 , EDTA-Na, CH_3OH y KI como agentes de sacrificio para la producción de Hidrógeno sin la presencia de catalizador, encontrando que las mejores producciones fueron obtenidas con $\text{Na}_2\text{S} > \text{Na}_2\text{SO}_3 > \text{EDTA-Na}$ alcanzando 271.9, 87.3, y 44.2 μmol de Hidrógeno respectivamente; con esto se concluye que la reducción u oxidación de la molécula de agua es atribuida a las propiedades fotoquímicas de los agentes de

sacrificio, dado que estos pueden trabajar donando o eliminando las cargas fotogeneradas (par hueco-electrón), aunado a esto, determinaron que la producción de H₂ depende de la longitud de onda con la que se exciten los electrones del agente de sacrificio, determinando que con radiación mayor a λ>420 nm no ocurre la fotorreacción, sin embargo, al usar λ<300 nm los electrones del agente de sacrificio se excitan lo suficiente para que migren hacia el agua y lleven a cabo la reacción.

Por otra parte, los sulfuros empleados como catalizadores, sufren de fotocorrosión en solución acuosa bajo radiación, a menos de que la solución contenga compuestos de S²⁻ y/o SO₃²⁻ como agentes de sacrificio, puesto que eliminan los huecos en la banda de valencia del sulfuro donando electrones antes de que sufra de fotocorrosión[28], además, a diferencia de los alcoholes, resulta ventajoso emplear agentes de sacrificio como Na₂S y Na₂SO₃ puesto que son mayormente oxidables, provocando estabilidad en el catalizador[64] al cederle sus electrones y reducir H⁺ a H₂.

Sin embargo, el rendimiento de la formación de H₂ puede disminuir por la competencia de las reacciones de reducción con los productos formados, provenientes de los agentes de sacrificio que contienen iones sulfuro, pues da pauta a la formación de iones disulfuros S₂²⁻ y este exhibe un potencial de reducción menos negativo que los protones (compitiendo así por la reducción de ellos)(reacción 6). Una manera de compensar dicha competencia es con la adición de agentes reductores como SO₃²⁻ ya que previenen la formación de iones disulfuro (reacción 7 y 8) [64].





Reacción 8

Por lo tanto, para mantener estables los cocatalizadores empleados en el composito y evitar la fotocorrosión, se optó por utilizar como agente de sacrificio Na_2SO_3 en la solución de la reacción y evaluar la producción fotocatalítica de Hidrógeno.

1.6.- Justificación

Dada la actual problemática ambiental derivada del intensivo uso de combustibles fósiles y la generación de energía, es necesaria la implementación de energía renovable que sea amigable con el medio ambiente y eficiente. Una de las alternativas que cumple con los requisitos son los procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis) en donde se utiliza como energía renovable la luz solar y como fuente de combustible el agua para disociarla y producir Hidrógeno. Sin embargo, es un proceso que aún se encuentra en desarrollo ya que es necesario el uso de un semiconductor que pueda catalizar las reacciones de Óxido-reducción para obtener mejores eficiencias de conversión.

Por lo tanto, diversas investigaciones se han enfocado al desarrollo de semiconductores y poder emplearlos en fotocátalisis, mejorando sus propiedades para ser usados en la región visible del espectro solar, ya que si se usa esta región del espectro electromagnético, se aprovecha una mayor cantidad de energía. No obstante, la mayoría de los materiales semiconductores que han sido eficientes, son activos en la región ultravioleta. Aunado a esto, el material a emplear debe de ser estable, no tóxico y de precio accesible.

Uno de los materiales semiconductores que cumple con estas especificaciones es el Óxido de Titanio y se puede encontrar en su forma comercial Degussa P-25; sin embargo, solamente es activo en la región ultravioleta del espectro solar. Debido a esto, se han desarrollado técnicas para hacer a este material activo en la región visible o mejorar el ancho de banda prohibida para que utilice menos energía y generar el par hueco-electrón. Una de estas estrategias es el uso de cocatalizadores.

Normalmente los cocatalizadores más empleados son metales nobles, no obstante, son muy caros y de relativa abundancia. Por lo tanto, para optimizar el costo de los fotocatalizadores, las investigaciones más recientes se enfocan en el uso de cocatalizadores a base de elementos abundantes, eficientes y de bajo costo. En la presente investigación se optó por emplear materiales Calcogenuros y Haluros a base de Plomo y Bismuto dado que presentan propiedades que los hacen semiconductores interesantes, además, no han sido usados para la producción fotocatalítica de H₂.

Por otra parte, el uso de agentes de sacrificio en la reacción es otra de las herramientas para mejorar la producción de Hidrógeno, ya que éstos donan electrones o eliminan los huecos foto-inducidos.

Por lo tanto, el TiO₂ es activo en la región UV, sin embargo su actividad fotocatalítica es baja, por lo que se propone el uso de cocatalizadores a base de Plomo (Pb) y Bismuto (Bi) con el fin de mejorar el ancho de banda prohibida del TiO₂ Degussa P-35 e incrementar su actividad fotocatalítica para la producción de H₂, además de evaluar el efecto que ejerce el Na₂SO₃ como agente de sacrificio en la reacción.

1.7.- Hipótesis

La recombinación del par hueco-electrón en el TiO_2 puede ser disminuida mediante su impregnación con cocatalizadores base Pb y Bi, mejorando la actividad fotocatalítica del semiconductor. Además con la adición de Na_2SO_3 como agente de sacrificio en la reacción, se aprovechará una mayor cantidad de protones para llevar a cabo la producción de Hidrógeno.

1.8.- Objetivo general

Sintetizar Pbl, PbS, BiI_3 y Bi_2S_3 por el método de inyección rápida para obtener partículas de tamaño nanométrico en suspensión e impregnar cada material sobre TiO_2 como cocatalizadores para evaluar su desempeño fotocatalítico en la producción de Hidrógeno.

1.9.- Objetivos particulares

- Sintetizar Pbl, PbS, BiI_3 y Bi_2S_3 por el método de inyección rápida para obtener nanopartículas.
- Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y electroquímicas de los cocatalizadores y del material semiconductor por DRX, MEB , UV-VIS y potenciometría.

- Evaluar la actividad fotocatalítica en polvo de los cocatalizadores por cromatografía de gases.
- Realizar las impregnaciones de los cocatalizadores en fase líquida sobre el semiconductor en polvo.
- Caracterizar las impregnaciones resultantes por DRX, MEB y UV-VIS.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las mezclas obtenidas.
- Evaluar la influencia del agente de sacrificio en la reacción fotocatalítica para la producción de Hidrógeno.

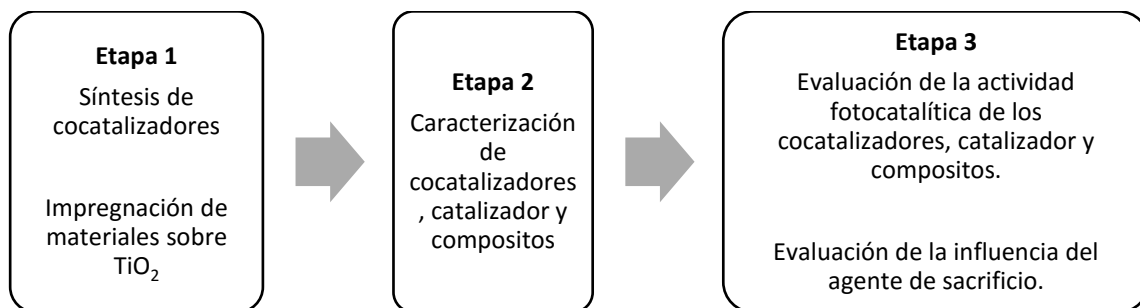
CAPITULO 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se explica la metodología experimental que se siguió durante el desarrollo del proyecto de investigación, la cual se dividió en tres etapas y se presenta en la TABLA 2.1.

En la primera etapa se explica la síntesis de los cocatalizadores por el método de inyección rápida, así como el proceso de impregnación de los cocatalizadores, usando como sustrato el Óxido de Titanio (TiO_2 Degussa P-25) para la formación de los compositos, explorando diferentes condiciones como temperatura, concentración y tiempo de impregnación. En la segunda etapa se presenta la caracterización realizada a los materiales para conocer las propiedades estructurales, morfológicas y electroquímicas, así como el valor del ancho de banda prohibida o E_g . Por último, en la tercera etapa se expone la manera en la que se evaluó la evolución de Hidrógeno de los materiales sintetizados y la influencia que ejerce el agente de sacrificio sobre estas para mejorar la actividad fotocatalítica y así, proponer un mecanismo de reacción para la evolución de Hidrógeno.

TABLA 2.1

ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA EMPLEADA EN LA FASE EXPERIMENTAL



2.1.- Síntesis de PbS, Bi₂S₃, BiI₃ y PbI.

2.1.1.- Reactivos empleados

Para la obtención de las nanopartículas de Yoduro de Plomo (PbI) y sulfuro de Plomo (PbS) se empleó oleylamina (OLA) como surfactante, gas argón para la purificación de la atmósfera en la que fue sintetizado el material, acetato de Plomo (Pb(C₂H₃O₂)₂), yodo (I) y azufre (S), ambos en estado elemental para ser usados como precursores, todos obtenidos en Sigma Aldrich, a excepción del azufre, el cual fue obtenido en JB.

El sulfuro de Bismuto (Bi₂S₃) fue obtenido a partir de nitrato de Bismuto pentahidratado, (Bi(NO₃)₃·5H₂O), azufre en estado elemental (S) e hidróxido de amonio

(NH_4OH), usando como solvente dimetil sulfÓxido (DMSO). Posterior a la obtención de las nanopartículas, se procedió a la limpieza de las mismas, utilizando como solventes tolueno, el cual fue adquirido en JB y metanol, que fue comprado en Sigma Aldrich.

En cuanto a la síntesis de BiI_3 se emplearon como precursores Yoduro de potasio (KI) y nitrato de Bismuto ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ambos adquiridos en Sigma Aldrich, agua destilada como solvente y ácido acético para evitar la oxidación del material.

2.1.2.- Síntesis por el método de inyección rápida

Este método radica en la inyección de precursores a una solución caliente que contiene componentes de coordinación (o ligandos). Inmediatamente se produce una alta saturación que fue inducida por la inyección rápida y esto nos provee una nucleación rápida y homogénea, una vez que la energía interfacial es reducida, se da el crecimiento de las mismas, dando como resultado, nanopartículas cristalinas, dispersas y de tamaño uniforme. El impacto entre las soluciones debe de ser rápido ya que si esto es así, la nucleación de los cristales se dará de manera homogénea y simultánea, por lo tanto se obtendrá un tamaño similar; si la nucleación se da de manera lenta, se pueden obtener cristales de diferente tamaño y por lo tanto partículas muy variables.

Cabe mencionar que este método permite un excelente control sobre la formación de productos deseados, al combinar parámetros de reacción como la temperatura de inyección (el cual es un factor crítico que determina la morfología de la nanopartícula), tipo de precursores y la concentración, tipo de agente estabilizante y la concentración,

relación de precursores y tiempo de reacción o tiempo de crecimiento (que es el que transcurre a partir de que se realiza la inyección, de tal manera que si queremos un tamaño de partícula menor, escogeremos un tiempo corto y si queremos partículas grandes, seleccionaremos un mayor tiempo de reacción).

Por lo tanto, para la presente investigación se exploraron diferentes concentraciones para los precursores, temperatura de inyección y tiempo de reacción, hasta obtener soluciones estables y poder partir de estas para la posterior caracterización (TABLA 2.2), en donde las condiciones más adecuadas fue con temperatura de inyección a 90 °C, con concentraciones para los precursores de 0.1mmol, 0.5mmol y 1mmol. En cuanto al tiempo de reacción y surfactante empleado, este fue diferente para cada material.

TABLA 2.2

FACTORES A VARIAR EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE LOS MATERIALES POR EL MÉTODO DE INYECCIÓN RÁPIDA.

Temperatura de inyección	Concentración de precursor
40°C	
60°C	
80°C	0.1 mmol
90°C	0.5 mmol
100°C	1 mmol
120°C	
140°C	

Para realizar la síntesis, se emplea un matraz bola de tres bocas, uno de los orificios del matraz debe de estar conectado a un sistema de reflujo con agua fría para

evitar la evaporación de la solución; otra de las bocas debe de estar adaptada a una conexión de gas argón, esto para crear una atmósfera inerte y por último, la tercera boca del matraz se cubre con un tapón de corcho y un termómetro para verificar la temperatura (Figura 2.1).

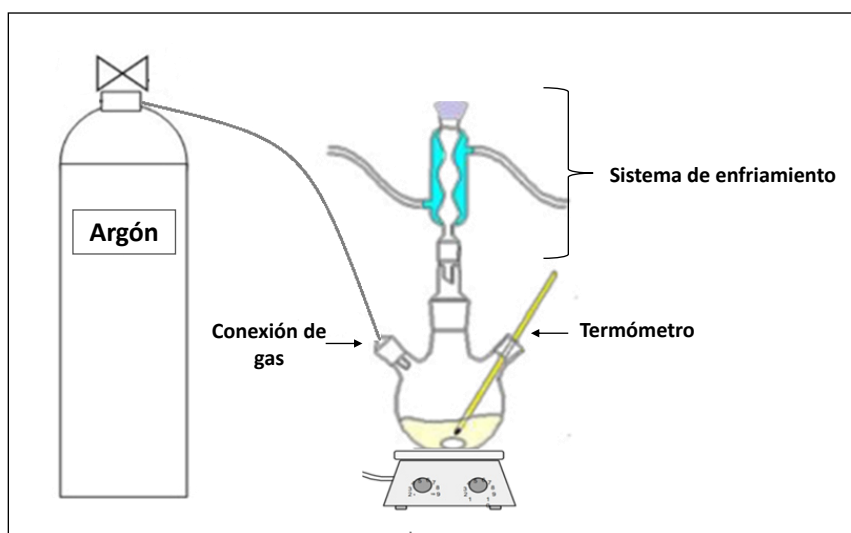


Figura 2.1.- Montaje empleado para la síntesis.

En un matraz de tres bocas, se prepara una solución con uno de los precursores en 4ml de surfactante obteniendo una mezcla transparente, posteriormente se conecta al sistema de reflujo y se purga el matraz con Argón para crear una atmósfera inerte por 15 minutos a flujo constante. Una vez que transcurra el tiempo indicado, se eleva la temperatura a 90°C. Por otro lado, se prepara otra solución de Yodo o Azufre (dependiendo del compuesto) diluido en 2ml de surfactante, la cual se coloca en una jeringa y cuando la solución que se encuentra en el matraz llega a 90°C, ésta se inyecta rápidamente, posterior a esto, se dejan transcurrir el tiempo de crecimiento para finalmente colocar el

matraz en un recipiente que contiene agua con hielo, esto durante 5 minutos y así, detener el crecimiento de las partículas (Figura 2.2). En el caso de la síntesis de PbI_2 al inyectar la solución, esta se vuelve café y transcurrido el tiempo torna a amarillo, en cambio, los demás compuestos se tornan a una coloración oscura desde el momento de la inyección.

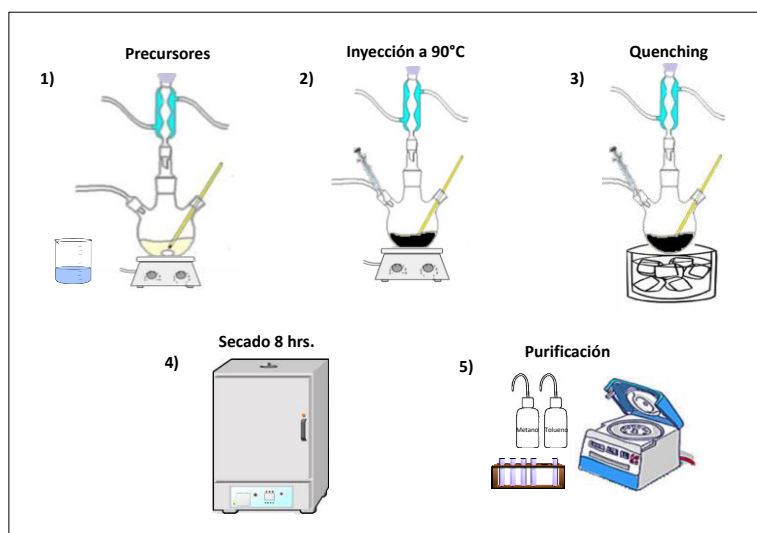


Figura 2.2.- Esquema de seguimiento para la síntesis por inyección rápida.

Para la purificación de las nanopartículas se realizan los lavados en la solución. Se agregan 20 ml de metanol para retirar el exceso de surfactante y precipitar las partículas, seguido de 20 ml de tolueno para dispersarlas y se centrifuga por 3 minutos a 1500 rpm; esto se lleva a cabo 5 veces y se coloca en una estufa por 8 horas para evaporar los solventes y caracterizar el material.

2.2.- Impregnación de cocatalizadores en TiO₂

La adherencia de los cocatalizadores sobre el Óxido de Titanio para la formación de los compositos se explica a continuación. Se realizó una exploración sobre las condiciones más adecuadas en cuanto a concentración de material sintetizado y tiempo de impregnación (TABLA 2.3) puesto que si se coloca una gran cantidad de material sintetizado sobre el semiconductor, la actividad fotocatalítica podría verse afectada, ya que al existir un exceso de cocatalizador en los sitios activos del TiO₂ se evita la emisión de cargas fotogeneradas.

Por otra parte, es importante establecer un tiempo de impregnación, ya que si es corto, la adherencia del cocatalizador no se lleva a cabo de manera correcta y si es prolongado, se podrían aglomerar las partículas evitando una dispersión homogénea en el catalizador.

TABLA 2.3

VARIABLES DE IMPREGNACIÓN EXPLORADAS.

Tiempo de impregnación	Cocatalizadores				Concentración
	PbI ₂	PbS	Bi ₂ S ₃	BiI ₃	
8 horas	0.1 mmol	0.1 mmol	0.1 mmol	0.1 mmol	
	0.5 mmol	0.5 mmol	0.5 mmol	0.5 mmol	
	1 mmol	1 mmol	1 mmol	1 mmol	
4 horas	0.1 mmol	0.1 mmol	0.1 mmol	0.1 mmol	

	0.5 mmol	0.5 mmol	0.5 mmol	0.5 mmol
	1 mmol	1 mmol	1 mmol	1 mmol
	0.1 mmol	0.1 mmol	0.1 mmol	0.1 mmol
2 horas	0.5 mmol	0.5 mmol	0.5 mmol	0.5 mmol
	1 mmol	1 mmol	1 mmol	1 mmol

Es necesario mencionar que para la caracterización de los cocatalizadores, se realizaron lavados, puesto que no se pueden caracterizar si el surfactante se encuentra presente; en cambio, para la realización de las impregnaciones, se coloca la suspensión obtenida en un matraz bola de tres bocas sin haber realizado los lavados y 0.5gr de TiO₂; se mantiene en agitación por 5 minutos, posteriormente se coloca en ultrasonido por 15 minutos, este paso se repite 3 veces para lograr una mezcla homogénea y evitar la aglomeración de las partículas; posteriormente se conecta el matraz a un sistema de reflujo y se mantiene en agitación constante durante 2, 4 u 8 horas a 90°C.

Una vez concluido el periodo de impregnación, se realizan los lavados de las mezclas obtenidas con metanol para retirar el exceso de surfactante y tolueno para dispersar las partículas y evitar la aglomeración de las misma, esto se lleva a cabo 5 veces. Finalmente, se coloca el producto obtenido en una estufa por 8 horas para evaporar el solvente.

2.3.-Caracterización

2.3.1.- Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización cualitativa que permite conocer características específicas del material. Los materiales cristalinos presentan referencias propias que pueden ser utilizadas para identificarlos, de esta manera, la difracción de rayos permite identificar la pureza y la fase cristalina del material, así como la orientación preferencial, parámetros de red, tamaño de cristal, entre otras.

Para realizar esta caracterización, la muestra en polvo es colocada en un porta muestra de vidrio y estabilizada con acetona, una vez evaporado el solvente se procede con la técnica. Se empleó un difractómetro de rayos x D-8 Advance con radiación de un filamento de cobre (Cu K α) y longitud de onda (λ) = 1.5406 Å, corridas en un intervalo 2θ de 10 a 70 grados a una velocidad de 0.02 grados/segundos. Una vez obtenido el difractograma, se compararon las posiciones angulares 2θ de las muestras con el correspondiente Powder Diffraction File (PDF) existente en la base de datos del International Centre of Diffraction Data (ICDD).

2.3.2.- Obtención de la morfología

La obtención de la morfología y composición elemental para los componentes de los compositos fue analizada por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia por energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) respectivamente, mientras que para determinar la dispersión y presencia de los cocatalizadores en el catalizador, se utilizó microscopía modo STEM, cuyas técnicas se explican a continuación.

2.3.2.1.- Microscopía electrónica de barrido MEB

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que nos permite caracterizar al material de manera detallada por medio de imágenes de la superficie altamente magnificadas, a partir de las cuales se pueden sugerir diferentes interpretaciones como el tamaño de la partícula, la morfología y la dispersión de las mismas puesto que la resolución alcanzada puede ser a escala nanométrica o micrométrica.

En esta técnica, una fuente de electrones es enfocada en una parte de la muestra. Conforme los electrones penetran en la superficie, un número de interacciones ocurren en ésta y como resultado, se da una emisión de electrones o fotones de la superficie de la misma. Una fracción razonable de los electrones que fueron emitidos se colectan en

el detector y a la salida de este, se puede modular el brillo por medio de un tubo de rayos catódicos, en donde la imagen es producida[65].

Para la preparación de las muestras, se coloca una pequeña cantidad de la muestra adherida a cinta de cobre, la cual es colocada en el portamuestra, posterior a esto, se recubre con partículas de oro para estabilizarla y finalmente, se coloca en la cámara del equipo para aplicar vacío e iniciar con el análisis por medio de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV, tomando imágenes a 50,000, 30,000 y 20,000 magnificaciones.

Por otra parte, la misma técnica nos permite conocer la composición elemental de la muestra a través de un sistema acoplado de espectroscopia por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés)[66], en donde dicho sistema detecta la energía de los rayos x emitidos por la muestra al ser bombardeados con los electrones generados en el microscopio. Dicho análisis se realizó tres veces para realizar un promedio de la composición elemental de la muestra, de manera puntual y por mapeos.

2.3.2.2.- Microscopía modo STEM

La Microscopía de escaneo electrónico de transmisión (STEM por sus siglas en inglés) fue utilizada para obtener micrografías de la superficie de los compositos, puesto que era necesaria una técnica que nos facilitara imágenes con mayor resolución y magnificación. Es una técnica parecida a la microscopía electrónica de barrido, la diferencia es que la microscopía modo STEM produce imágenes de la microestructura

interna de especímenes con una resolución de hasta 5-50 nm, empleando un haz de electrones para escaneo de alta energía y de esta manera, con esta técnica no solamente se producen imágenes de la superficie del material, puesto que nos permite obtener información cristalográfica como los parámetros de celda, grupos puntuales, grupos espaciales, resolver la red atómica de un sólido, aún si se tienen solamente una pequeña cantidad de átomos en el soporte de la muestra, entre otros datos[65].

2.3.3.- Obtención del E_g

2.3.3.1.- Espectrofotometría Uv-Vis

Cuando un material específico absorbe energía de la luz, absorbe únicamente a ciertas longitudes de onda. Para otras longitudes, el material puede ser transparente. De manera similar, cuando un átomo emite luz, solo lo hace a sus longitudes de onda características, si no es así, no se produce ninguna emisión, por lo tanto, las longitudes de onda absorbida y emitida dependen de la identidad del compuesto.

Una de las propiedades ópticas a determinar es la energía de banda prohibida (band gap) de los materiales semiconductores, pues conociendo esto, se deduce la aplicación que se le puede dar. Al ser el objetivo fundamental de este proyecto de tesis la producción de Hidrógeno vía fotocatalítica, es necesario conocer el valor del ancho de banda prohibida (E_g) de los materiales con los que se trabaja, pues dependiendo de esto, se infiere si se trabaja con radiación visible o radiación ultravioleta.

La espectrofotometría Uv-Vis nos permite conocer el comportamiento de la muestra en el espectro de absorción de los materiales a partir de la pendiente que se presenta, la cual se relaciona con el valor de la banda prohibida, ya que nos indica que en esa región es en donde se presenta la transición fundamental desde la banda de valencia a la banda de conducción del material.

Los espectros de absorbancia se obtuvieron mediante un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000, seleccionando un rango de longitud de onda (λ) de 200 nm a 800 nm. A partir de los espectros de absorción resultantes, se realizó la determinación de los valores de banda prohibida óptica por medio de la función kubelka munk. Estos valores se obtuvieron trazando una tangente al inicio de la absorbancia del espectro y se sustituyó el valor en la ecuación de la energía (Ecuación 2.1):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

En donde h representa la constante de Planck (6.626×10^{-34} 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)[65].

2.3.3.3.- Voltamperometría cíclica

A diferencia del Pbl sintetizado y el TiO_2 comercial empleado en este trabajo de investigación, no fue posible calcular el E_g de los demás materiales por absorbancia, puesto que al tener una coloración oscura, absorben toda la luz incida en ellos sin

permitir obtener una señal definida en el espectro de absorción, por lo tanto se optó por obtener el valor del E_g empleando la técnica de voltamperometría cíclica. Ésta una es una técnica de caracterización electroquímica que nos permite conocer el valor del ancho de banda prohibida midiendo la separación existente entre los potenciales de reducción y oxidación[67] utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl a partir de un barrido cíclico de potenciales donde se registra la corriente generada. Otras de las aplicaciones para esta técnica es la estimación del HOMO (Highest occupied molecular orbital por sus siglas en inglés) y el LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital por sus siglas en inglés). Mayormente esta técnica es empleada para caracterizar nanopartículas, ya que debido a la inestabilidad que presentan, son sensibles al medio ambiente y además no se logra formar una película adecuada en el electrodo, lo cual hace que la medición reproducible sea difícil.

El análisis se realizó empleando potencióstato-galvanostato AUTOLAB y una celda electroquímica con un sistema de tres electrodos. El material fue depositado en una película de cobre cuya área fue de 1 cm^2 , posterior a esto, creó una atmósfera inerte utilizando gas Nitrógeno de alta pureza para evacuar el aire contenido en la celda. Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo utilizando un sistema de tres electrodos (Figura 2.3): de trabajo, de referencia y contra-electrodo; como electrodo de referencia se empleó uno de Plata-Cloruro de plata (Ag/AgCl) y como contra-electrodo se empleó un alambre de platino en espiral. Como electrolito soporte, se utilizó una solución 0.3M de tetra-*n*-butylamonio hexafluorofosfato disuelto en acetonitrilo. Los barridos de potencial se realizaron a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} .

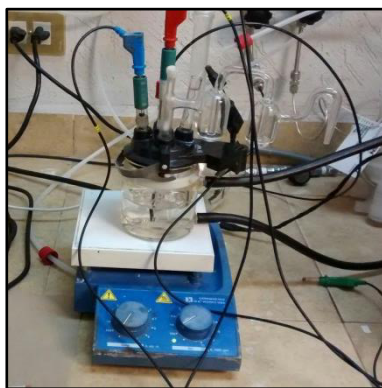


Figura 2.3.- Celda electroquímica conectada al sistema de tres electrodos y a la conexión de gas Nitrógeno.

2.3.4.- Propiedades electroquímicas

La posición de las bandas con respecto a los potenciales de oxidación o reducción en un electrolito, es convencionalmente expresada como el potencial de banda plana o *flat band*. Este denota la posición del nivel de fermi del semiconductor con respecto al potencial del electrodo de referencia ya sea a la banda de valencia (Bv) o a la banda de conducción (Bc). Existen métodos para conocer el valor de la banda plana, en donde el principio es implementar la electroreflectancia del electrolito, con el cual se pueden notar los cambios en la concentración superficial de electrones con gran precisión. Un método muy usado para conocer la electroreflectancia del electrolito y conocer el valor de banda plana es por el análisis Mott-Schottky[68].

Este análisis se realizó en un potenciostato-galvanostato AUTOLAB y una celda electroquímica con un sistema de tres electrodos (Figura 2.3) (de trabajo, de referencia Ag/AgCl y contra electrodo de platino). El material fue depositado en una película de

cobre con área de 1 cm²; el electrolito usado fue una solución 0.5M de Na₂SO₄ (sulfato de sodio) haciendo un barrido de potencial de -1.5 a 1.5. Una vez obtenido el valor de la banda plana y determinado el valor del ancho de banda prohibida, se determinaron las posiciones de las bandas de los cocatalizadores y del catalizador para definir si son aptas para la reducción u oxidación de la molécula de agua por medio de la Ecuación 2.2 para la obtención del Eg a partir del valor de los potenciales de las bandas de energía.

$$Eg = Bv - Bc \quad \text{Ecuación 2.2}$$

En donde Eg es el valor de la energía de la banda prohibida, Bv es el valor del potencial al que se encuentra la banda de valencia y Bc el valor del potencial de la banda de conducción.

2.4.- Evaluación de la actividad fotocatalítica

La evaluación de la producción de Hidrógeno se lleva a cabo de la siguiente manera. En un reactor de vidrio intermitente se coloca material y agua desionizada en relación 1:1 (0.2 gr de material y 200 ml de agua); la reacción se realizó empleando una lámpara ultravioleta de mercurio con longitud de onda de 254nm como fuente de irradiación, la cual se coloca dentro del reactor por medio de un tubo de cuarzo para que la dispersión de la luz se lleve a cabo de manera adecuada. Se mantiene en agitación constante.

La toma de muestras se realizó mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 (Figura 2.4). El reactor en el que se lleva a cabo la reacción es adaptado al

cromatógrafo; se debe de purgar el reactor que contiene la solución con Nitrógeno para crear una atmósfera libre de gases ajenos al que se requiere analizar. Una vez que se ha evacuado el gas, se procede a encender la lámpara. La reacción se lleva a cabo durante tres horas, tomando muestras en intervalos de 30 minutos.



Figura 2.4.- Reactor fotocatalítico conectado al Cromatógrafo de gases Shimadzu. Reacción en proceso.

Una vez realizada la medición se determina el valor del área bajo la curva expresada en $\text{Volts}^2/\text{seg}$. Este valor es dividido entre 0.0003, que es el factor determinado a partir de la curva de calibración para la determinación de μmoles de H_2 producidos.

Después de haber transcurrido el tiempo de reacción, se retira el reactor, se recupera el material mediante centrifugación y su posterior secado para finalmente analizarlo por difracción de rayos x (DRX) ya que de esta manera se puede verificar si el material sintetizado es estable aun después de la reacción.

2.4.1.- Influencia de agente de sacrificio.

La producción fotocatalítica de Hidrógeno puede verse favorecida con la adición de electrones en la solución de la reacción, los cuales funcionan como agentes de sacrificio, debido a que pueden reaccionar con los huecos foto-inducidos para suprimir la recombinación del par hueco-electrón en la superficie del semiconductor.

Con el fin de mejorar la actividad fotocatalítica para la producción de Hidrógeno proveniente de la disociación de la molécula de agua, las reacciones se llevaron a cabo empleando un medio que ceda electrones. Para la evaluación fotocatalítica de los materiales sintetizados, se empleó como agente de sacrificio Sulfito de Sodio (Na_2SO_3).

El exceso de donadores de electrones en la reacción puede suprimir la actividad fotocatalítica del semiconductor, por lo tanto, para el desarrollo de este proyecto de investigación, se exploraron diferentes concentraciones de agente de sacrificio en la solución hasta encontrar la más adecuada. Se realizaron disoluciones de Na_2SO_3 en agua desionizada, las concentraciones seleccionadas fueron de 0.01 M, 0.05 M y 1 M; una vez que se determinó la concentración que mejor resultado obtuvo, se evaluó la influencia del agente de sacrificio con las mezclas que demostraron mejor actividad fotocatalítica, empleando una relación 0.5:1, es decir 0.1 gr de material y 200 ml de agua desionizada, utilizando como fuente de radiación una lámpara de mercurio con longitud de onda de 254nm con un periodo de reacción de 3 horas, tomando muestras cada 30 minutos.

CAPITULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se demuestran y explican los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los cocatalizadores Sulfuro de Bismuto (Bi_2S_3), Yoduro de Bismuto (BiI_3), Sulfuro de Plomo (PbS) y Yoduro de Plomo (PbI_2), el catalizador Óxido de Titanio (TiO_2) y de los compositos realizados ($\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$, $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$, PbS-TiO_2 y $\text{PbI}_2\text{-TiO}_2$) en el trabajo de investigación, esto, para conocer sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, y electroquímicas, así como la discusión sobre los resultados de las pruebas fotocatalíticas para la producción de Hidrógeno, la influencia del agente de sacrificio y la propuesta del mecanismo de reacción de los materiales.

3.1.- Propiedades estructurales

3.1.1.- Difracción de rayos X

3.1.1.1.- PbS, Bi_2S_3 , Pbl, BiI_3 y TiO_2

Los patrones de difracción de rayos X se presentan a continuación. En todos los casos no se presentan impurezas en los productos y los picos de difracción concuerdan con los patrones de difracción de rayos X reportados para los materiales.

En lo que corresponde a los Calcogenuros (figura 3.1), las diferentes reflexiones de a) PbS son indexadas a la estructura cúbica (JCPDS 03-065-2935) con los parámetros de celda $a=5.93$ y $z=4$ donde las principales reflexiones se presentan a 25.8 , 30.1 , 42.9 y 50.9 °. Por otra parte, b) Bi_2S_3 fue identificada con la estructura ortorrómbica perteneciente al JCPDS 03-065-2435 con los correspondientes parámetros de celda $a=11.11$, $b= 11.25$, $c=3.97$ y $z=4$ cuyas reflexiones más representativas se encuentran a 22.45 , 25.03 , 25.37 , 28.65 , 31.87 , 40.16 , 46.60 y 52.83 °.

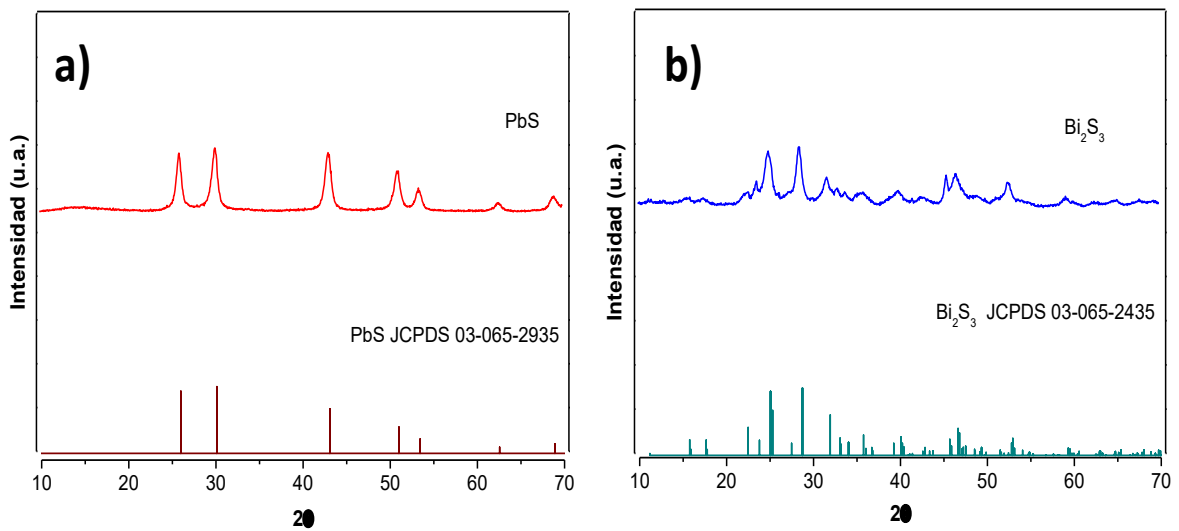


Figura 3.1.- Difractogramas de Calcogenuros. a) PbS y b) Bi_2S_3 .

En ambos casos, se tomó el pico de mayor intensidad para calcular el tamaño de cristal a partir de la fórmula de Scherrer siendo $2\Theta=30.1^\circ$ y 28.37° para PbS y Bi_2S_3 respectivamente, con un tamaño de 15.04 y 20.27 nm para cada uno. De igual manera, para los Calcogenuros analizados, los difractogramas resultantes presentan picos pobremente cristalinos, esto debido al pequeño tamaño del cristal (característico de esta familia), sin embargo todos coinciden con las tarjetas reportadas para estos materiales,

además cabe mencionar que en otras investigaciones se ha reportado que la partícula de sulfuro de Plomo se forma a temperaturas más elevadas [69], sin embargo, comúnmente la síntesis de este compuesto se da a temperaturas más bajas debido al famoso punto de depresión de partículas pequeñas (2 nm) [70] logrando adoptar una estructura cristalina, como es en este caso, la galena.

Por su parte, los haluros c) y d) (figura 3.2) presentan reflexiones bien definidas y por lo tanto, fases cristalinas, sin embargo para el c) Pbl no se encontró tarjeta reportada en la base de datos, y debido a esto, la nomenclatura empleada en este trabajo de investigación se maneja de esta manera; no obstante, el análisis de composición atómica (TABLA 3.1) indica que solamente se tienen como elementos en la muestra Pb y I en proporciones 19.9:14.3, cuyas reflexiones, de acuerdo al difractograma, se presentan en las posiciones 20, 31, 33, 48, 50, 54.90 y 67.1°.

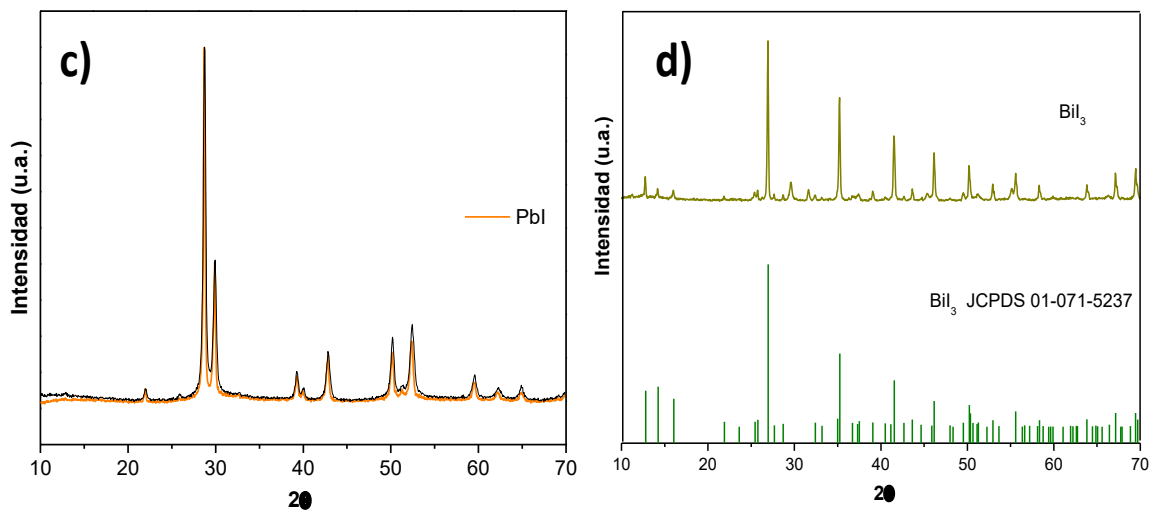


Figura 3.2.- Difractograma de haluros. c) Pbl y d) BiI₃.

A diferencia del Pbl, para d) BiI_3 las diferentes reflexiones son indexadas a la estructura romboédrica (JCDPS 01-071-5237) con los parámetros de celda $a=7.52$, $c=20.73$ y $z=6$, mostrando picos alrededor de $2\Theta= 26.85, 35.07, 41.52, 46.20, 50.23, 55.71, 67.15$ y 69.41° . De igual manera que para los Calcogenuros, se calculó el tamaño del cristal para los haluros empleando la ecuación de Scherrer, donde las reflexiones más intensas fueron utilizadas, siendo $2\Theta= 31^\circ$ y 26.85° para Pbl y BiI_3 respectivamente, obteniendo un tamaño de 39.56 y 51.45 nm para cada una de las muestras.

En la figura 3.3 se muestra el patrón de difracción del Óxido de Titanio comercial Degussa P-25, el cual presenta la mezcla de dos fases; Anatasa y Rutilo identificadas con el JPDS 01-089-4921 y 01-070-7347 respectivamente. Las reflexiones obtenidas presentan ensanchamiento de los picos y baja cristalinidad debido al pequeño tamaño de partícula, razón por la cual no se logran definir claramente las reflexiones en $2\Theta= 35-40^\circ, 53-57^\circ$ y $63-65^\circ$

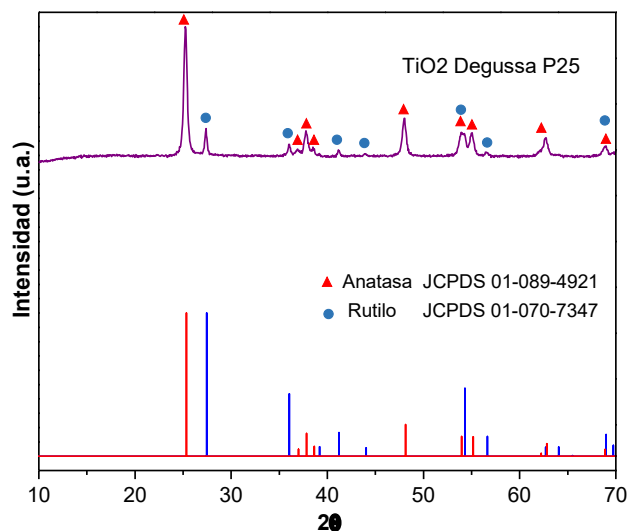


Figura 3.3.- Difractograma del TiO_2 comercial Degussa P-25.

3.1.1.2.- PbS-TiO₂, Bi₂S₃-TiO₂, Pbl-TiO₂ y Bil₃-TiO₂,

A continuación se presentan los patrones de difracción de rayos X para los compositos realizados. Cabe mencionar que solamente se muestran los difractogramas de las mezclas cuyos resultados fueron mayores para la producción de Hidrógeno. Por otra parte, es necesario mencionar que en todos los casos se presentan las reflexiones en el ángulo correspondiente y además, se siguen observando los picos de las fases Anatasa y Rutilo, lo que demuestra la estabilidad del material.

En la Figura 3.4 se muestran los compositos conformados por los Calcogenuros. En este caso, las mezclas que obtuvieron mejor actividad, fueron con la concentración mínima de 0.1mmol de cocatalizador para ambos casos. Tanto en a) PbS-TiO₂ como en b) Bi₂S₃-TiO₂ se observan las reflexiones de TiO₂ correspondientes a las fases Anatasa (JCPDS 01-089-4921) y Rutilo (JCPDS 03-065-2435); sin embargo, las reflexiones de los cocatalizadores no son muy notorias, pues la intensidad de estos no se logran apreciar, indicando que la cantidad depositada en el catalizador es mínima, lo cual concuerda con el hecho de haber empleado una concentración de cocatalizador a impregnar muy baja. Por otra parte, comparando la reflexión más intensa para la fase Rutilo reportado en el JCPDS y el patrón de difracción obtenido, para ambos casos, la intensidad del pico más representativo disminuye, probablemente esto es debido a la gran dispersión de las nanopartículas en el TiO₂.

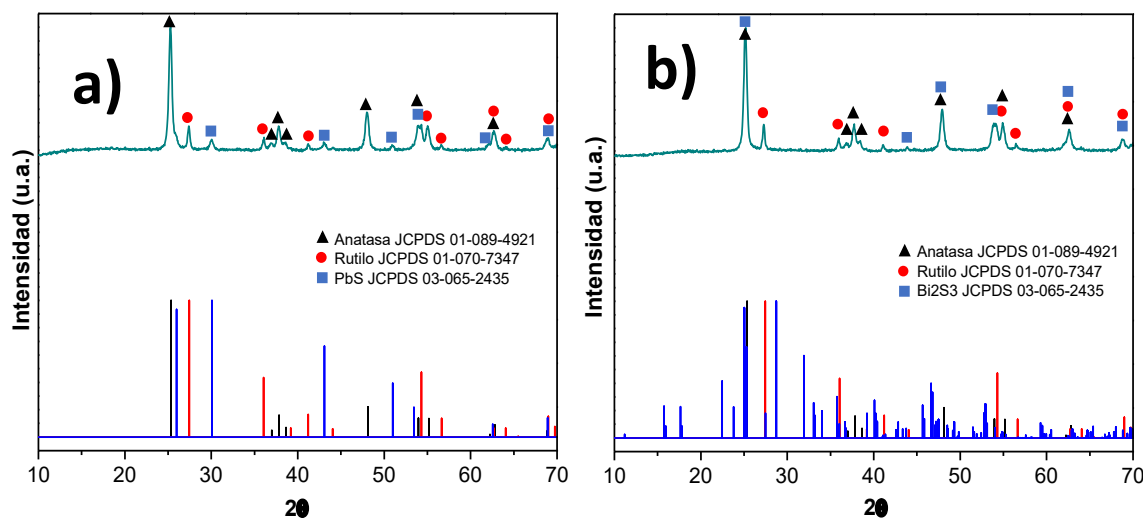


Figura 3.4.- Patrón de difracción de rayos X, en donde a) PbS-TiO₂ y b) Bi₂S₃-TiO₂.

Los patrones de difracción para c) Pbl-TiO₂ y d) Bil₃-TiO₂ se presentan en la figura 3.5. De la misma manera, los picos de Anatasa y Rutilo son observados, sin embargo a diferencia de c) Pbl-TiO₂, para d) Bil₃-TiO₂ se logran apreciar las reflexiones correspondientes para este material, indexadas a JCDPS 01-071-5237 puesto que la solución a depositar sobre TiO₂ fue la de mayor concentración, mientras que para c) Pbl-TiO₂ no se logran detectar los picos correspondientes al material ya que la solución empleada fue la de menor concentración, esto debido a la baja cantidad que logró depositarse. Dado que cuando el cocatalizador se encuentra homogéneamente disperso en el catalizador y el tamaño de partícula disminuye a escala nanométrica, no se puede detectar en el DRX debido a su límite de detección, esto a consecuencia de la dispersión y el bajo contenido.

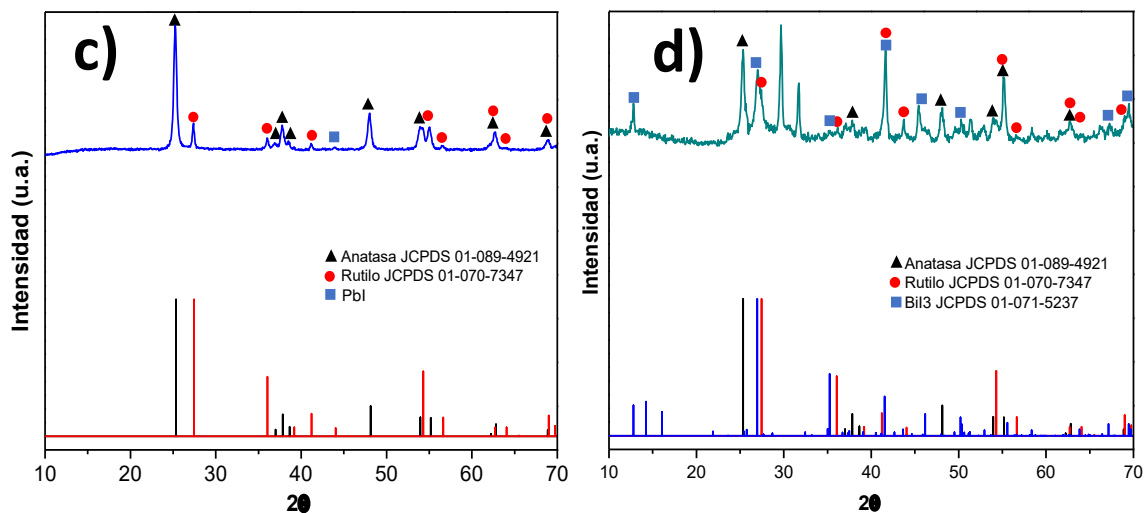


Figura 3.5.- Patrón de difracción de rayos X, en donde a) PbI-TiO₂ y b) BiI₃-TiO₂.

En todos los difractogramas se observa que los picos de las fases anatasa y rutilo se encuentran ensanchados y con muy poca cristalinidad, dado que no se logran definir las reflexiones para los cocatalizadores y el catalizador, esto debido al tamaño de las nanopartículas y a la dispersión homogénea de las mismas en el catalizador.

3.2.-Propiedades morfológicas.

3.2.1 Microscopía electrónica de barrido

3.2.1.1.- PbS, Bi₂S₃, y PbI y BiI₃

La morfología de los cocatalizadores fue investigada por microscopía electrónica de barrido (MEB) y se presenta en la figura 3.6, siendo a) PbS, b) Bi₂S₃, c) PbI y d) BiI₃. Como se puede apreciar, los compuestos Calcogenuros adoptan un tamaño de partícula

muy pequeño, concordando con los resultados obtenidos en los Difractogramas (figura 3.1).

Se puede observar que las partículas de a) PbS se encuentran aglomeradas y debido al pequeño tamaño que presentan, no se alcanza a distinguir la morfología, sin embargo se han reportado diferentes formas obtenidas para nanopartículas de PbS variando el tipo de surfactante, como Yu Wang et al [71] lo hizo al emplear Octadeceno, Ácido Oleico y Oleilamina para obtener, partículas hexagonales, cubos y estrellas respectivamente.

En cuanto a la morfología de b) Bi_2S_3 , Jiyeon Kin et al [56] reportan nanopartículas con forma tipo erizo, sin embargo, en la micrografía obtenida no se logra apreciar con exactitud la forma obtenida, no obstante se alcanzan a distinguir pequeñas “espinas” aglomeradas y tomando en cuenta la referencia mencionada, se infiere que la morfología obtenida es de erizos.

En la figura 3.6 c) PbI_2 , se observa que las partículas se encuentran dispersas con una distribución de tamaño alrededor de 150-400 nm, con tendencia adoptar una morfología hexagonal, la cual es común para el PbI_2 [61], haciendo mención en que la fase obtenida en este trabajo de investigación no se pudo determinar.

Las partículas de d) Bi_2S_3 se obtuvieron con un tamaño de distribución grande, en el orden de las micras, no presentan morfología uniforme y tampoco se encuentran dispersas, sin embargo, se puede apreciar que comienzan a adoptar morfología hexagonal en forma de láminas, lo que es característico para los Yoduros, puesto que estos tienen a adquirir una morfología hexagonal laminar [72].

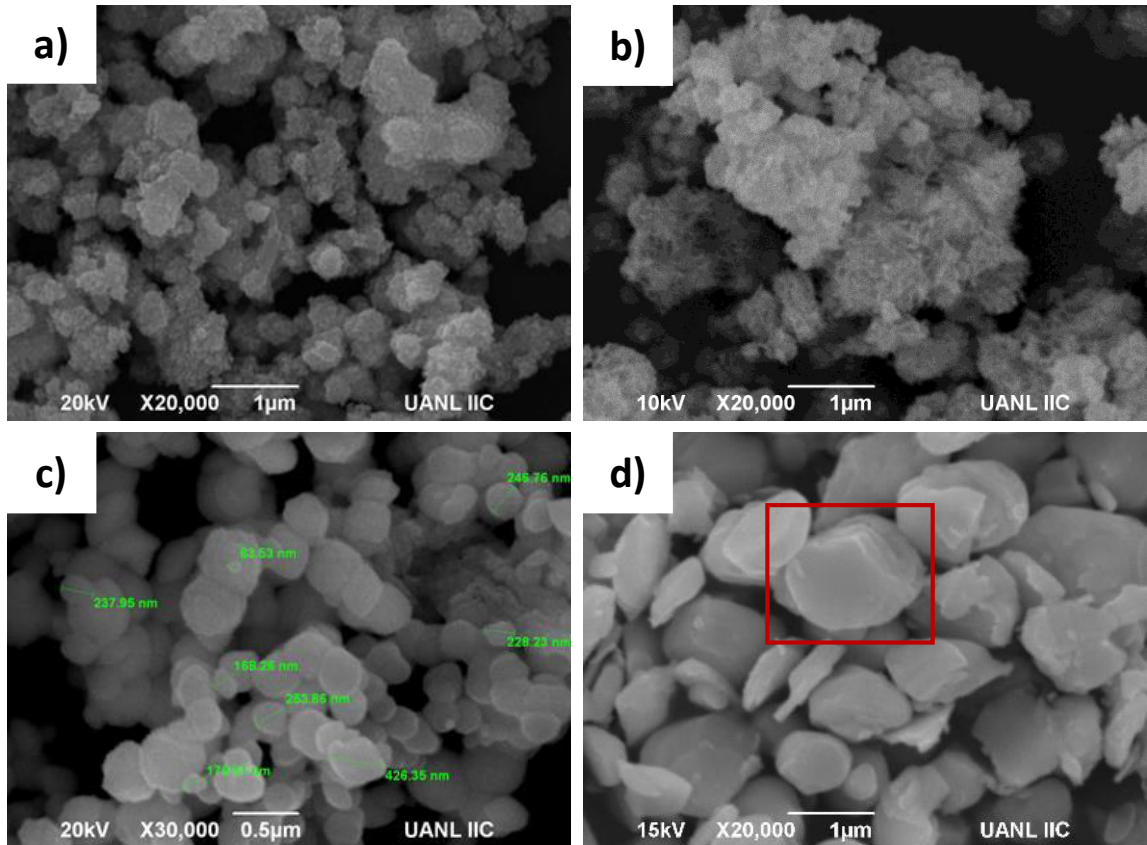


Figura 3.6.- Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido. a) PbS, b) Bi₂S₃, c) Pbl y d) Bil₃.

A diferencia de d) Bi₂S₃, la morfología hexagonal de c) Pbl no se logra completar, probablemente debido a que el tiempo de reacción fue muy corto (5 minutos después de la inyección) sin embargo, ningún material va a adoptar el mismo comportamiento, obteniendo como resultado diferentes tiempos de reacción para obtener una morfología y cristalización definida y completa.

3.2.1.2.- Composición elemental de las nanopartículas

La composición elemental se muestra en la figura 3.7 y fue analizada por estudio de Espectroscopia por Energía Dispersiva (por sus siglas en inglés EDS). Las proporciones atómicas de las muestras analizadas se muestran en la TABLA 3.1. En el espectro se logran detectar las señales para los elementos Pb, Bi, I y S, obtenidas a partir del muestreo en 3 zonas diferentes de la muestra y a partir de los resultados obtenidos se calculó el promedio del porcentaje de composición atómica.

TABLA 3.1

PORCENTAJE DE COMPOSICIÓN ATÓMICA ANALIZADO POR ESTUDIO DE EDS

PbI		PbS		BiI₃		Bi₂S₃	
Pb	19.9	Pb	56.19	Bi	13.28	Bi	15.83
I	14.3	S	43.81	I	33.14	S	19.32

En el espectro de energía dispersiva se revela la presencia de Pb, Bi, I y S como los únicos componentes elementales del producto Pb:I, Pb:S, Bi:I y Bi:S en proporciones atómicas de 19.9:14.3, 56.19:43.81, 13.28:33.14 y 15.83:19.32. Adicionalmente, también se detecta la presencia de Oxígeno pero en cantidades muy pequeñas que tampoco son reveladas en los patrones de difracción de rayos X, atribuyendo dicha presencia a átomos de Oxígeno que probablemente quedaron atrapados en la superficie de las partículas más no en la estructura. En el caso de Bi₂S₃, el análisis elemental indica que el contenido atómico de S se encuentra por debajo del contenido de Bi, pero continúa manteniendo la estequiometría.

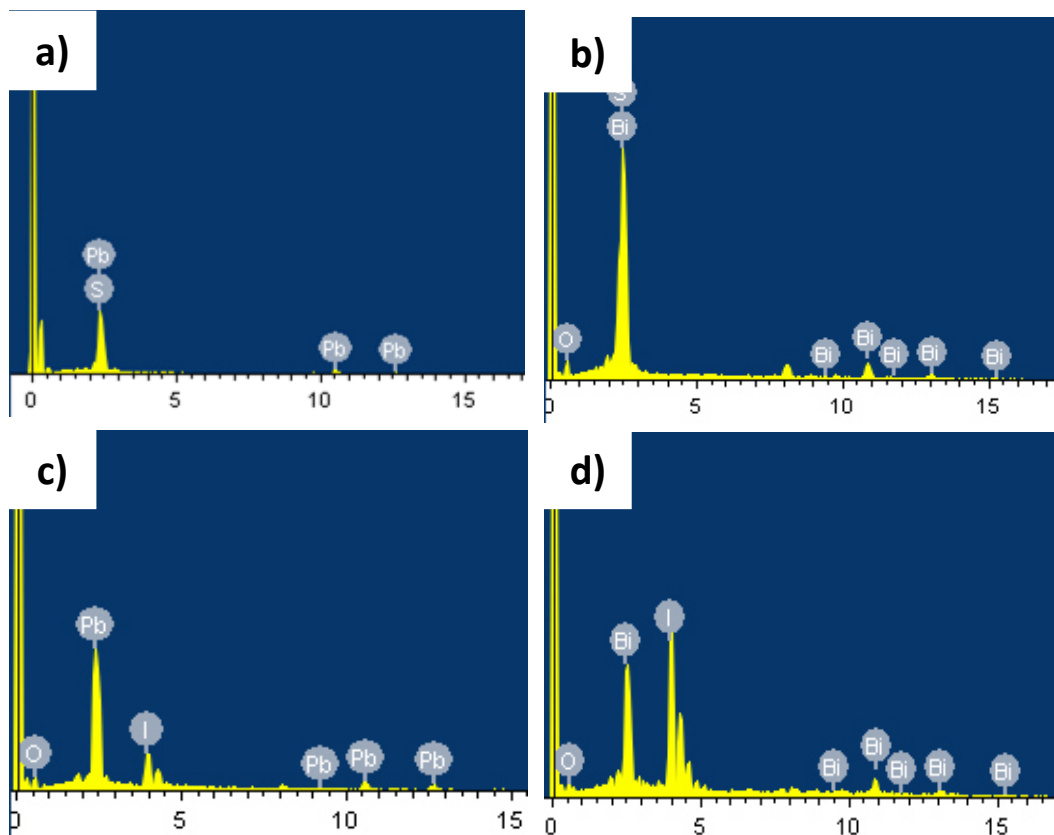


Figura 3.7.- Espectro de energía dispersiva a) PbS, b) Bi₂S₃, c) Pbl y d) Bil₃.

3.2.3.- Microscopía modo STEM

3.2.3.1.- BiI₃-TiO₂, PbS-TiO₂

La morfología y distribución del nanomaterial es revelada por microscopía modo STEM, en donde los componentes pueden ser identificados en las micrografías por contraste de la imagen, correspondiendo las partículas más brillosas a elementos más

pesados (figura 3.8) siendo los compositos a) PbS-TiO₂ y b) BiI₃-TiO₂. Se puede observar que las partículas no muestran una morfología definida y el TiO₂ posee una distribución de tamaño de 20 - 50 nm mientras que las partículas más pequeñas corresponden a) PbS y b) BiI₃, las cuales se encuentran homogéneamente distribuidas en el catalizador, oscilando en un tamaño de partícula de 2 - 5 nm.

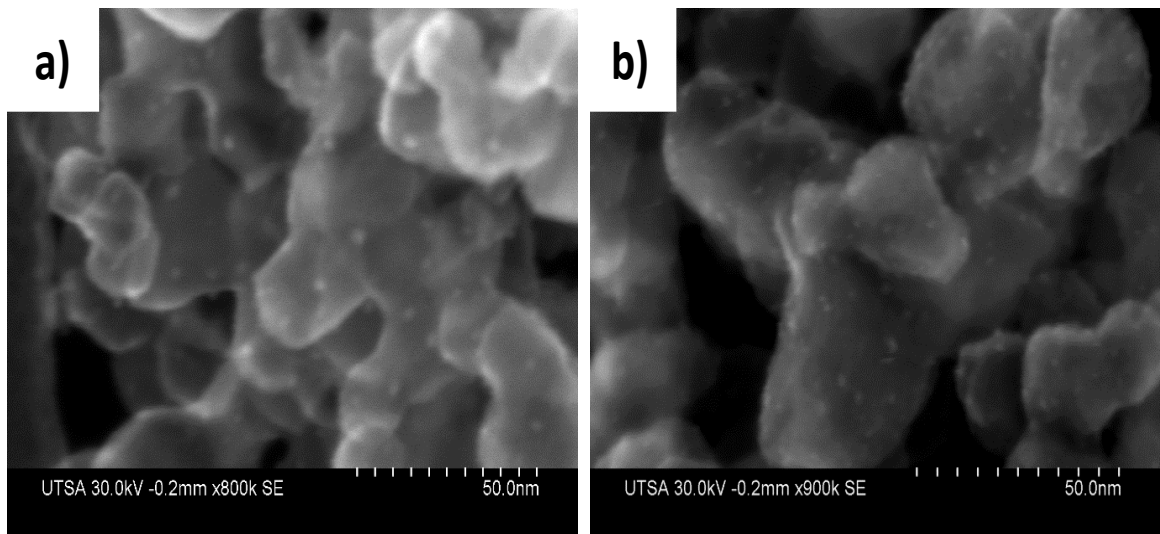


Figura 3.8.- Compositos formados por a) PbS-TiO₂ y b) BiI₃-TiO₂

Sin embargo al realizar la Difracción de Rayos X a los materiales sin haberlos impregnado, se puede detectar que tanto el tamaño de partícula como de cristal aumenta, esto debido a que al parar la reacción, además de aplicar quenching, la temperatura baja lentamente, permitiendo que el crecimiento de los cristales continúe, aunado a esto, como consecuencia de los lavados realizados para retirar la Oleylamina, las partículas se aglomeran impidiendo la dispersión de estas. Por otro lado, al mantener las partículas en suspensión y adicionando el catalizador en las mismas, la impregnación se da de manera homogénea, puesto que el surfactante no es retirado, permitiendo que

se depositen sobre la superficie del catalizador de manera homogénea, por lo tanto se puede notar que el TiO_2 se encuentra directamente en contacto con las partículas de BiI_3 y PbS .

3.3.- Determinación de E_g

3.3.1.- TiO_2 , PbI , PbS , Bi_2S_3 y BiI_3

El valor del ancho de banda prohibida para los componentes de los composites, fueron resueltos mediante dos técnicas. Para PbI y TiO_2 fue obtenido por Espectrofotometría Uv-Vis, mientras que para PbS , Bi_2S_3 y BiI_3 , por Voltamperometría Cíclica, esto debido a que los Calcogenuros y el BiI_3 adoptan una coloración oscura, absorbiendo toda la luz incidida a ellos, sin permitir obtener un espectro de absorbancia.

3.3.1.1.- Determinación de E_g óptico por Espectrofotometría Uv-Vis para PbI y TiO_2

La figura 3.9 revela el espectro de absorbancia de PbI preparado por el método de Inyección Rápida, donde la banda de absorción hace intersección con el eje X a una longitud de onda de 490 nm, perteneciente a la región visible del espectro solar. De igual manera, se presenta el espectro de absorbancia del TiO_2 comercial Degussa P-25, cuya pendiente se detectó a $\lambda=400\text{nm}$, por lo tanto para procesos fotocatalíticos y activación

del material, se puede usar luz ultravioleta de baja intensidad; tomando en cuenta que el Óxido de Titanio comercial es una mezcla de fases Anatasa y Rutilo, en algunos reportes se menciona que la absorción de este material se encuentra de $\lambda=200$ a 400 nm, siendo específicamente la absorbancia de la fase Anatasa y Rutilo en $\lambda=385$ y 405 respectivamente [29]. Adicionalmente se puede observar que la intensidad de absorción del Pbl es mucho mayor que la de TiO_2 , indicando que la capacidad para absorber fotones es superior y por lo tanto existe una probabilidad considerable para la generación de cargas en procesos fotocatalíticos.

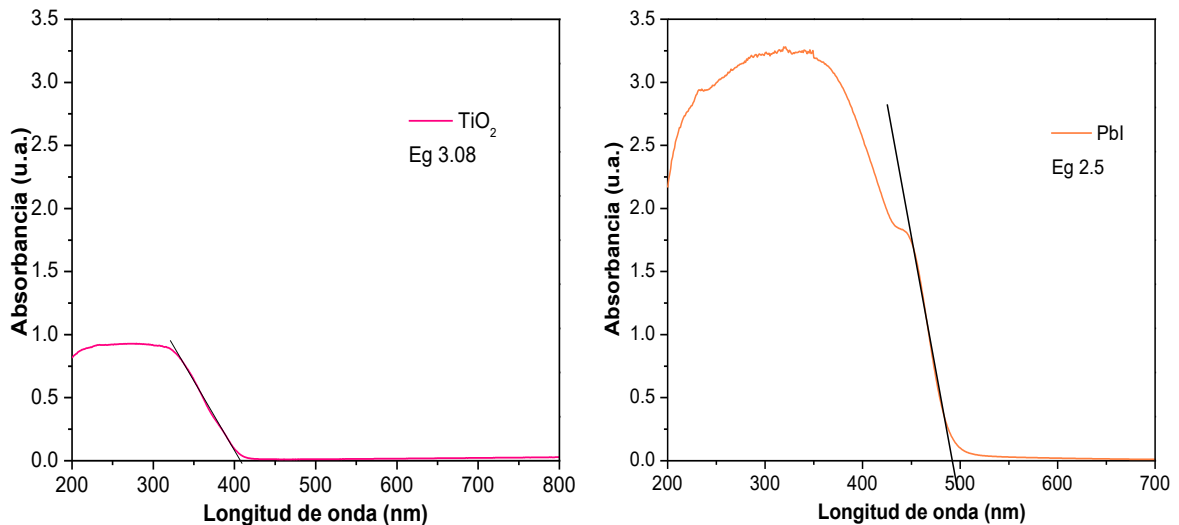


Figura 3.9.- Espectro de absorción UV para Pbl y TiO_2

Al provenir los electrones del material, el valor óptico del Eg para ambos materiales fue calculado por medio de la función Kubelka-Munk, resultando ser de 2.5 eV para Pbl, mientras que el valor reportado para el ancho de banda prohibida de Pbl_2 es de 2 eV [73]; por otra parte el valor del Eg para TiO_2 Degussa P-25 fue de 3.08; Con esto podemos deducir que el valor del ancho de la banda prohibida se encuentra relacionada con el rango de longitud de onda en la que absorbe, es decir que al disminuir

el valor del ancho de banda prohibida, la longitud de onda a la que absorbe incrementa, siendo este el caso de Pbl, mientras que al incrementar el valor del ancho de banda prohibida, la longitud de onda a la que se excita disminuye, tal como sucede con el TiO₂ Degussa P-25, aunado a esto, cabe mencionar que las diferentes formas o tamaños de las nanopartículas presentan diferentes respuestas en cuanto a las propiedades ópticas y el ancho de banda prohibida aun tratándose del mismos compuesto.

3.3.1.2.- Determinación de E_g electroquímico por voltamperometría cíclica para PbS, Bi₂S₃, BiI₃

En la Figura 3.10 se presentan los voltamperogramas de las nanopartículas con velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹, en donde a) PbS, b) Bi₂S₃ y c) BiI₃ presentan potenciales de oxidación (E'_{ox}) y reducción (E'_{red}) a 0.54 : -0.36, 1.66 : -0.42 y 1.31 : -0.57 V, respectivamente (TABLA 3.2).

TABLA 3.2

POTENCIALES DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN OBTENIDOS POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

Muestra	(E'_{ox})	(E'_{red})
PbS	0.54	-0.36
Bi ₂ S ₃	1.66	-0.42
BiI ₃	1.31	-0.57

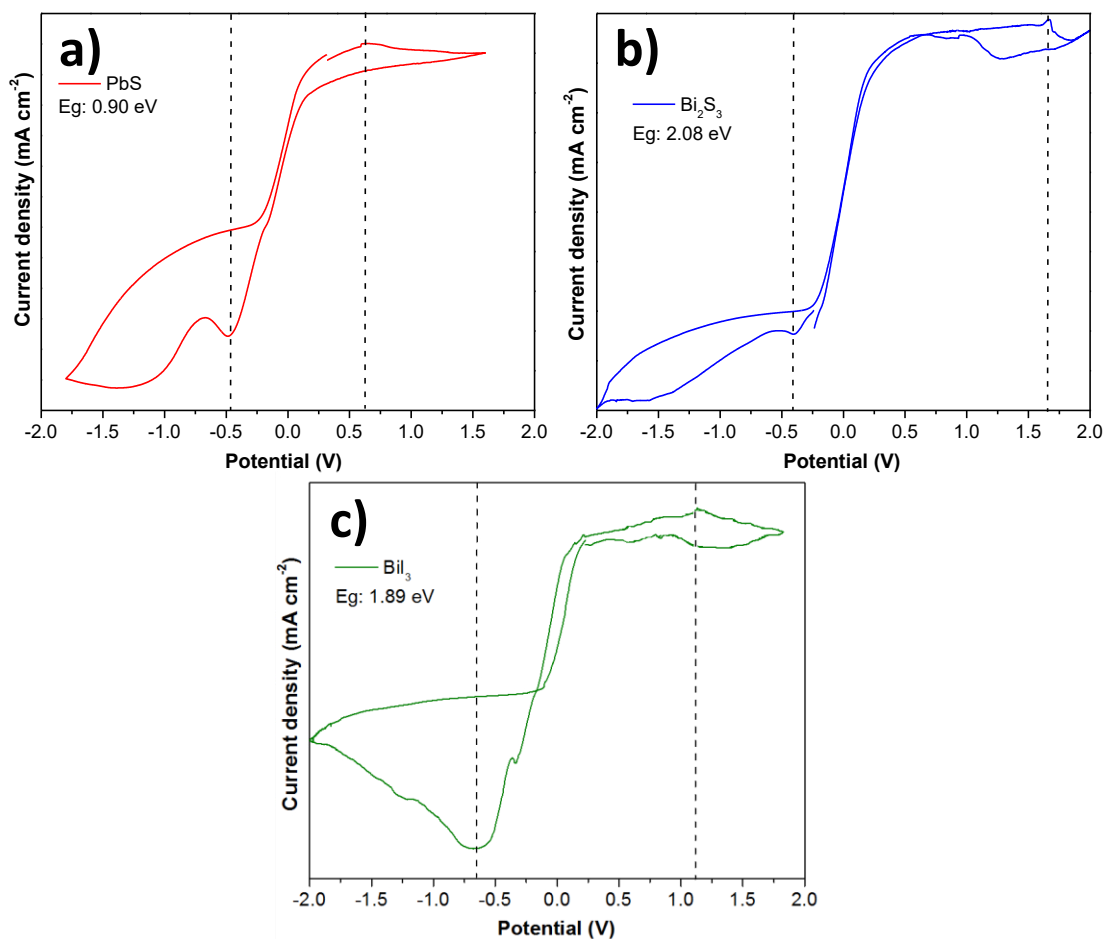


Figura 3.10.- Voltamperograma de las nanopartículas con velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} en donde a) PbS, b) Bi_2S_3 , c) BiI_3 .

En la TABLA 3.3 se presentan los valores resultantes del E_g electroquímico para PbS, Bi_2S_3 y BiI_3 resultantes a partir de la separación de los picos de oxidación y reducción, siendo de 0.90, 2.08 y 1.88 eV respectivamente, sin embargo, en otras investigaciones se ha reportado que el E_g para PbS, Bi_2S_3 y BiI_3 es de $\sim 0.37 - 0.40$ [74], $\sim 1.3 - 1.8$ [44] y $\sim 1.6 - 1.8$ [60] eV respectivamente, cabe mencionar que estos valores fueron obtenidos por absorbancia, sin embargo, como se puede apreciar, el valor obtenido para PbS y Bi_2S_3 se encuentra por encima del reportado, mientras que el valor de BiI_3 se encuentra dentro de lo que se ha indicado. Haciendo énfasis en esta

observación, Matthew et al han señalado valores de banda prohibida electroquímico que resultan ser más pequeños que el valor obtenido por absorbancia usando CdS, CdSe y CdTe [67], no obstante Yunchao Li et al atribuyen esta diferencia al margen de error tanto en la determinación de la banda de absorción como en la obtención de los potenciales de inicio debido a la inestabilidad de los Calcogenuros, pues ellos trabajaron con nanopartículas de CdSe y CdTe[16].

TABLA 3.3

COMPARACIÓN DE VALORES DE E_g ÓPTICOS Y ELECTROQUÍMICOS

Muestra	PbS	Bi₂S₃	BiI₃	PbI	TiO₂
Eg electroquímico	0.90	2.08	1.88	-	-
Eg óptico	-	-	-	2.5	3.08
Eg reportado	0.37-0.40	1.3-1.7	1.6-1.8	>2	3.2

Adicionalmente, los materiales cuyo valor de banda prohibida es pequeño, pueden ser usados para aplicaciones en el rango visible del espectro solar, empero al tener un valor pequeño, la fotoactividad puede verse reducida debido a la recombinación entre las cargas fotogeneradas.

En relación a las unidades para reportar el E_g de los materiales, es digno señalar que por la técnica de Voltamperometría Cíclica, el valor es obtenido en V (voltio) mientras que por absorbancia, es en eV , (electronvoltio) por lo tanto se realiza un ajuste para obtener unidades iguales partiendo de la Ecuación 3.1 para la obtención del valor del

E_g en donde e es el valor de la carga de un electrón, B_v es banda de valencia y B_c es la banda de conducción.

$$E_g = e(B_v - B_c) \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$e = \left(\frac{1eV}{V}\right) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Ahora bien, tomando en cuenta que el valor electroquímico del E_g para PbS es de 0.90 V, se sustituye la ecuación 2 en 1 (Ecuación 3.3), en donde V es un potencial teórico para la oxidación o reducción del electrolito, por lo tanto los electrones provienen del medio, mientras que por absorbancia, los electrones provienen del material, quedando de la siguiente manera:

$$\left(\frac{1eV}{V}\right)(3.1V) = 3.1eV \quad \text{Ecuación 3.3}$$

De esta manera logramos hacer la conversión de las unidades para el E_g , partiendo de V a eV.

3.3.2.- $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$, $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$, PbS-TiO_2 y PbI-TiO_2

3.3.2.1.- Determinación de E_g óptico por Espectrofotometría Uv-Vis

La Figura 3.11 revela el espectro de absorción para los compositos cuyos resultados fotocatalíticos fueron mejores. Se puede observar por medio de las curvas de

absorbancia, cambios significativos que se presentan con respecto a la señal proporcionada por TiO_2 (figura 3.9) en donde la intensidad de absorción y el desplazamiento de las bandas de los composites cambian de manera favorable para TiO_2 . Adicionalmente se calculó el valor del ancho de banda prohibida cuyos resultados fueron para PbI-TiO_2 3.1 eV, PbS-TiO_2 3.1 eV, $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$ 2.7 eV y $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$ 2.9 eV.

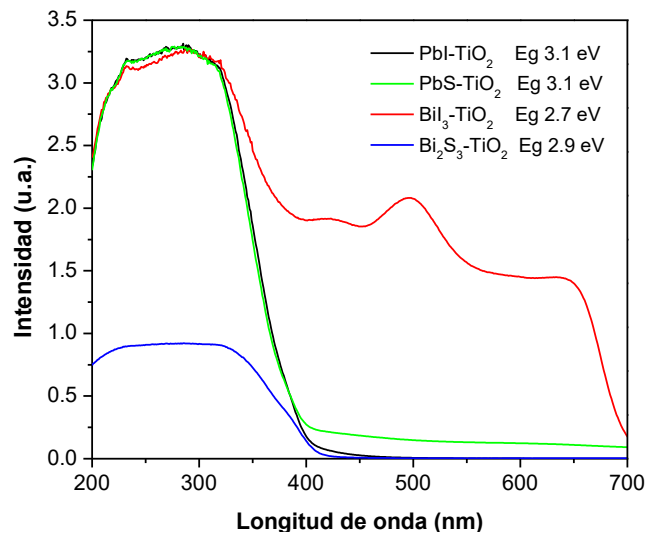


Figura 3.11.- Espectro de absorción y E_g de los composites.

Al usar materiales que tengan actividad en la región visible, es de esperar que la banda de absorción se desplace a longitudes de onda más grandes como lo reporta Brahim R. et al [57], puesto que ellos adhirieron nanopartículas de Bi_2S_3 sobre TiO_2 y al obtener las bandas de absorción, estas incrementaron dado que el cocatalizador tiene respuesta en la región visible y por lo tanto las bandas de los semiconductores se ajustan provocando la activación del material en dicha región. Para los materiales a base de Bismuto sucede lo mismo, puesto que las bandas de absorción para $\text{BiI}_3\text{-TiO}$ y $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-}$

TiO₂ abarcan desde 200 a 430nm y 200 a 700 nm respectivamente, así como el valor del Eg disminuye para TiO₂.

Empero, para los compositos cuyos cocatalizadores son a base de Pb, no se observa un desplazamiento de bandas, posiblemente esto es debido a la baja concentración que fue depositada sobre TiO₂, lo cual se puede comprobar con el patrón de Difracción de Rayos X de la Figura 3.4 a) PbS-TiO₂ y figura 3.5 a) Pbl-TiO₂ en donde las reflexiones para PbS y Pbl no son perceptibles, sin embargo, se observa que ambas mezclas presentan una absorción cuya intensidad es más elevada que la del TiO₂, ambos con un Eg de 3.1 eV indicando que pueden tener mejor respuesta en la región ultra violeta para mejorar la actividad fotocatalítica por medio de una mayor generación de cargas. Algunos autores atribuyen el desplazamiento o la intensidad de las bandas de absorción a que cuando un semiconductor se encuentran en contacto con un metal o con otro semiconductor y cuentan con diferente nivel de Fermi, las cargas fotogeneradas son transferidas entre ellos hasta encontrar un equilibrio.

3.4.- Propiedades electroquímicas

3.1.4.1.- Pruebas de Impedancia electroquímica y gráficos de Mott-Schottky

Los gráficos de Mott Schottky fueron determinados a partir de pruebas de impedancia electroquímica empleando un potencial de -1.5 a 1.5 V para conocer el valor de la banda

plana. Una vez obtenido el gráfico, se traza una tangente a partir del eje X y se sustituye en la Ecuación 2.2; los resultados se presentan a continuación.

En la Figura 3.12 se demuestran los resultados obtenidos para los Calcogenuros. Se puede observar que ambos materiales tienen una intensidad similar y las pendientes se encuentran inclinadas positivamente haciendo intersección con el eje X a un potencial de 0.84 V para Bi_2S_3 y 0.64 V para PbS respectivamente, por lo que se deduce que el valor de la banda plana tiende a irse a la banda de conducción indicando que son semiconductores tipo n y por lo tanto, tenderán a generar una mayor cantidad de cargas negativas (e^-) en la banda de conducción, esto concuerda con lo que reportan Yanling Wan [75] et al pues ellos concluyen por medio de los gráficos de Mott Schottky que el Bi_2S_3 es un semiconductor tipo n.

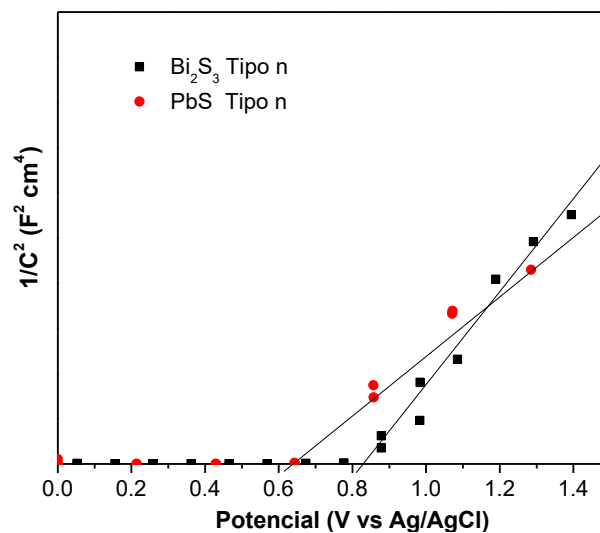


Figura 3.12.- Gráfico de Mott Schottky para los Calcogenuros Bi_2S_3 y PbS.

Por otro lado, en la Figura 3.13 se presenta el gráfico de Mott Schottky para los haluros BiI_3 y PbI_2 . Se observa que para BiI_3 la pendiente es positiva indicando que es un semiconductor tipo n, por lo tanto el valor de la banda plana corresponde a un potencial de 0.43, indicando que el nivel de Fermi tiene preferencia hacia la banda de conducción, mientras que para el PbI_2 , cuya pendiente es negativa y el valor de la banda plana es de 0.11 V, indica que la banda plana tiende a irse a la banda de valencia y por lo tanto es un semiconductor tipo p, esto precisa que el material se verá favorecido con la generación de cargas positivas (h^+ en la banda de valencia). Aunado a esto, se detecta que la intensidad del PbI_2 es menor en comparación con la de BiI_3 . Esto significa que el material tiene una alta densidad de corriente, y por lo tanto un alto flujo de electrones, que es activado a cierto potencial, en el cual el flujo es constante y por lo tanto posee menos resistencia para transferir sus electrones, en cambio si la intensidad es alta (caso de los Calcogenuros y del BiI_3), indica que tiene menos flujo de electrones y por lo tanto, mayor resistencia al flujo de corriente[75].

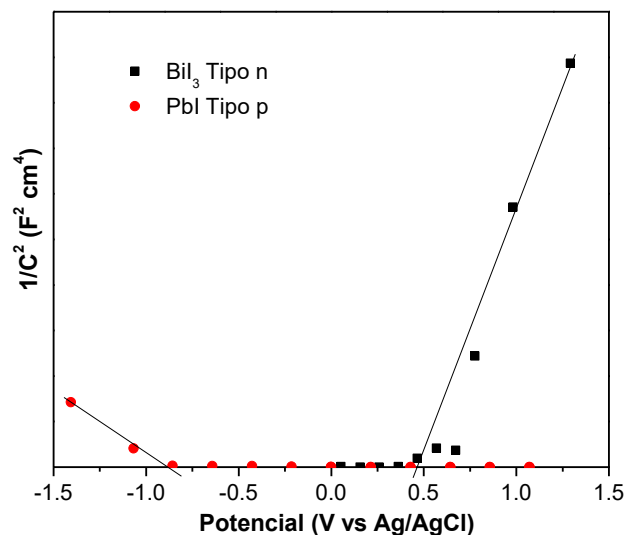


Figura 3.13.- Gráficos de Mott Schoktty para los haluros BiI_3 y PbI_2 .

Finalmente, en la Figura 3.14 se presenta el gráfico de Mott Schottky para el TiO_2 Degussa P-25. Se observa que la pendiente es positiva y por lo tanto, un semiconductor tipo n tal como lo reporta Osterloh F. [48] cuyo valor de banda plana es de 0.72 V. Cabe mencionar que de todos los materiales caracterizados por esta técnica y presentados anteriormente, el TiO_2 es el que presenta mayor intensidad y por lo tanto menos flujo de electrones al igual que mayor resistencia al flujo de corriente.

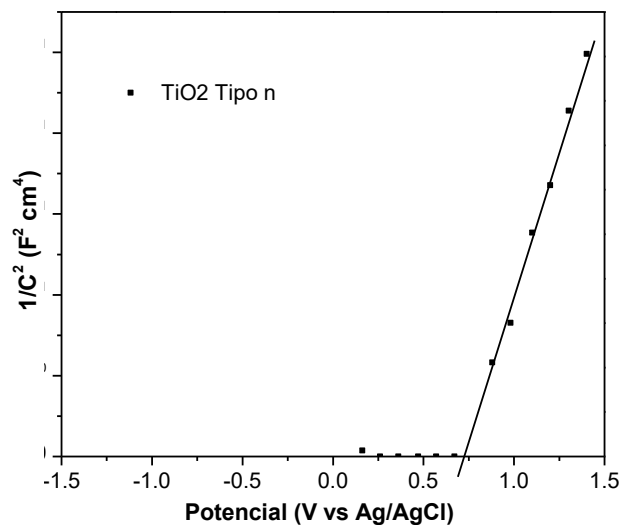


Figura 3.14.- Gráfico de Mott Schottky para TiO_2 Degussa P-25.

Las pruebas de impedancia fueron realizadas a pH7, utilizando electrodos de Ag/AgCl como electrodos de referencia, cuyos potenciales para la oxidación y reducción de la molécula de agua son a 0.58 y -0.62 V respectivamente. Después de conocer el potencial al que se encuentran las bandas de los materiales y el valor del ancho de banda prohibida, se realizó la conversión al electrodo normal de Hidrógeno (NHE por sus siglas en inglés), en donde los valores para el potencial requerido de la disociación de la molécula de agua cambian, siendo -0.41 para la reducción y 0.82 para la oxidación.

Dichos resultados se representan en la Figura 3.15, en donde se observa que todos los materiales cuentan con el potencial suficiente para llevar a cabo las reacciones de Óxido-reducción de la molécula de agua, además se observa que las bandas de los Calcogenuros y del Yoduro de Bismuto se encuentran posicionadas dentro de las bandas del catalizador, mientras que los potenciales de reducción y oxidación del Yoduro de Plomo se encuentran por encima de los potenciales del catalizador TiO_2 .

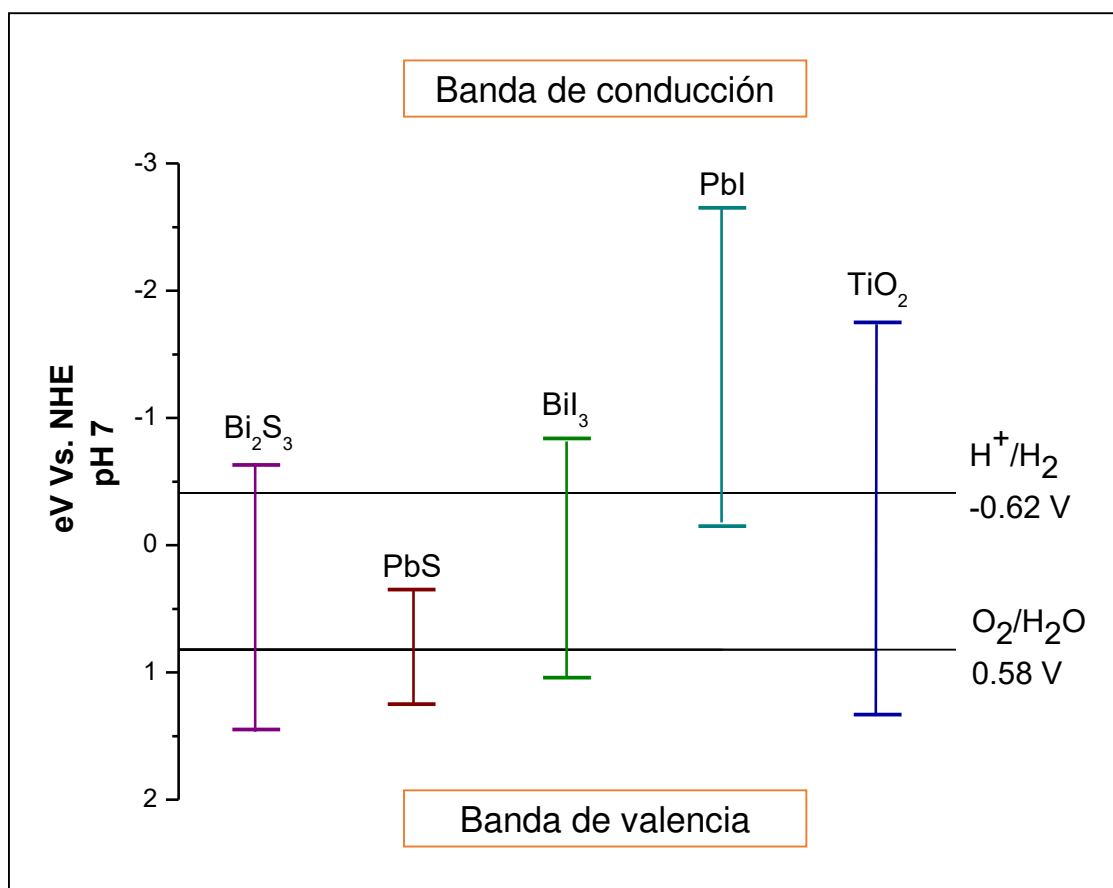


Figura 3.15.- Diagrama de posición de bandas para el catalizador TiO_2 y los cocatalizadores Bi_2S_3 , PbS , BiI_3 y PbI .

3.5.- Producción fotocatalítica de Hidrógeno

La producción fotocatalítica de Hidrógeno se muestra a continuación. En primera instancia se presenta la evaluación de la actividad del catalizador TiO_2 y de los cocatalizadores PbI , PbS , Bi_2S_3 y BiI_3 así como la producción de Hidrógeno generada por los compositos $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$, $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$, PbS-TiO_2 y PbI-TiO_2 , posteriormente se demuestra la influencia que tiene el Na_2SO_3 como agente de sacrificio, y finalmente, la propuesta del mecanismo de reacción.

3.5.1.- Actividad fotocatalítica de TiO_2 , PbI , PbS , Bi_2S_3 y BiI_3

La producción de Hidrógeno obtenida por los cocatalizadores y el catalizador se revela en la Figura 3.16 en donde se observa que el material con mayor rendimiento fue el PbI con $3.2 \mu\text{mol/g}$, seguido por TiO_2 con $1.19 \mu\text{mol/g}$ mientras que los demás materiales no presentaron actividad.

A partir de las caracterizaciones realizadas anteriormente, los datos obtenidos para la evolución de Hidrógeno concuerdan, puesto que la banda de absorción para TiO_2 presenta menor intensidad que la de PbI , dado que este último tiene mayor generación de cargas aun al ser excitados a la misma longitud de onda sin que ésta sea la más apropiada para dichos materiales.

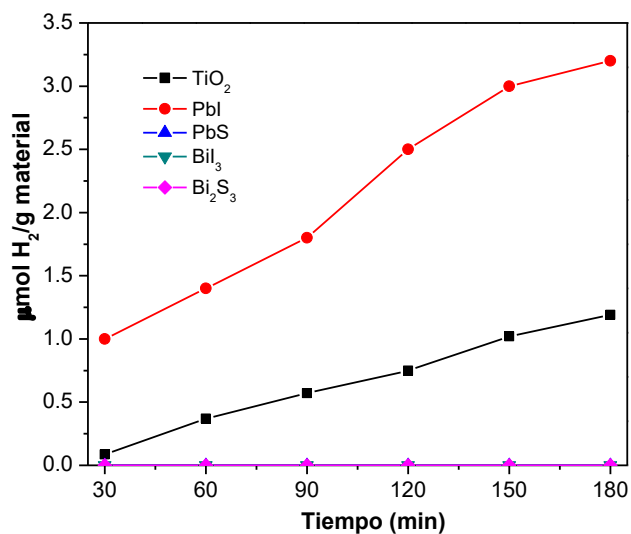


Figura 3.16.-Evolución de Hidrógeno para los cocatalizadores (Pbl, PbS, Bi₂S₃ y BiI₃) y TiO₂.

Por otra parte, las pruebas electroquímicas demostraron que el Pbl es el material con menor resistencia a la transferencia de cargas con respecto a los demás cocatalizadores e incluso el TiO₂; de la misma manera, dicho resultado se refleja en la figura anterior. La producción fotocatalítica de Hidrógeno a partir de una solución puede ser alcanzada cuando la banda de conducción del semiconductor se encuentra a un potencial más negativo que el potencial de reducción de H⁺/H₂ y la banda de valencia es más positiva que el potencial de oxidación de O₂/H₂O [76]. Los potenciales de oxidación y reducción presentados en la Figura 3.15 nos señalan que la posición de las bandas del Pbl es el más adecuado para la reducción de la molécula de agua, seguido por el TiO₂ que es activo en la región ultravioleta, razón por la cual presentó actividad, mientras que los demás materiales aunque cuentan con el potencial necesario, no presentaron actividad fotocatalítica ya que son activos en la región visible, no presentaron actividad. Sin embargo al realizar las impregnaciones se infiere que las bandas de energía de los materiales lograron estabilizarse creando una sinergia positiva para la producción de Hidrógeno que se muestra a continuación.

3.5.2.-Actividad fotocatalítica de las impregnaciones

En la TABLA 3.4 se presentan los resultados obtenidos para la producción de Hidrógeno a partir de las impregnaciones realizadas, en donde las condiciones más óptimas para actividad fotocatalítica fueron para PbS-TiO₂ y Bi₂S₃-TiO₂ un tiempo de impregnación de 8 horas a una concentración de 1 mmol y 0.1 mmol respectivamente, mientras que para BiI₃-TiO₂ y Pbl-TiO₂ fue un tiempo de impregnación de 4hrs a una concentración de 1 mmol y 0.1 mmol respectivamente, empero a un tiempo de impregnación de 2 horas, no se obtuvieron buenos resultados en todos los casos puesto que la cantidad adherida al catalizador no fue suficiente al ser muy breve el tiempo en el que mantuvieron en contacto los materiales o de la misma manera se infiere que el corto tiempo provocó la aglomeración de los cocatalizadores, lo que no permitió la homogénea distribución en el catalizador.

TABLA 3.4

Evolución de Hidrógeno para los compositos realizados con diferentes concentraciones y tiempo de impregnación.

Tiempo de impregnación		Cocatalizadores				
		Concentración	PbS	Bi ₂ S ₃	BiI ₃	
8 horas	1 mmol	24.9	1.38	2.3	5.5	μmol H ₂ /g
	0.5mmol	21.7	1.53	1.3	14.1	
	0.1mmol	18.4	6.8	0.6	22.5	
4 horas	1 mmol	17.5	2.6	8.1	6.7	
	0.5mmol	8.6	0.49	2.1	12	

	0.1mmol	14.4	4.47	0.2	27
2 horas	1 mmol	12.1	3.47	0.2	9.8
	0.5mmol	8.7	4.1	0.08	3.6
	0.1mmol	26	4.3	0	1.9

Es digno de mencionar que la cantidad de cocatalizador adherido al catalizador tiene efecto en la evolución de Hidrógeno ya que si se adhiere una cantidad elevada, puede ser que los sitios activos en donde se lleven a cabo las reacciones se inhiban o el catalizador no tenga suficiente contacto con el electrolito, sin embargo si es muy poca la cantidad depositada, no será notable la sinergia producida. En los compositos PbS-TiO₂ y BiI₃-TiO₂ el tamaño de partícula del cocatalizador oscila entre 2 y 5 nm y como se puede observar en la TABLA 3.4, las soluciones con mayor concentración fueron las empleadas para realizar la impregnación a un tiempo prolongado de adherencia, puesto que esto permitió que se depositaran de manera homogénea al catalizador.

De acuerdo a las mejores condiciones determinadas en la TABLA 3.4, se seleccionaron los compositos con mejor actividad fotocatalítica y se revelan en la Figura 3.17, en donde PbS-TiO₂ > Pbl-TiO₂ > BiI₃-TiO₂ > Bi₂S₃-TiO₂ alcanzaron una producción de 27, 26, 8 y 6 μmol H₂/g respectivamente en un tiempo de reacción de tres horas.

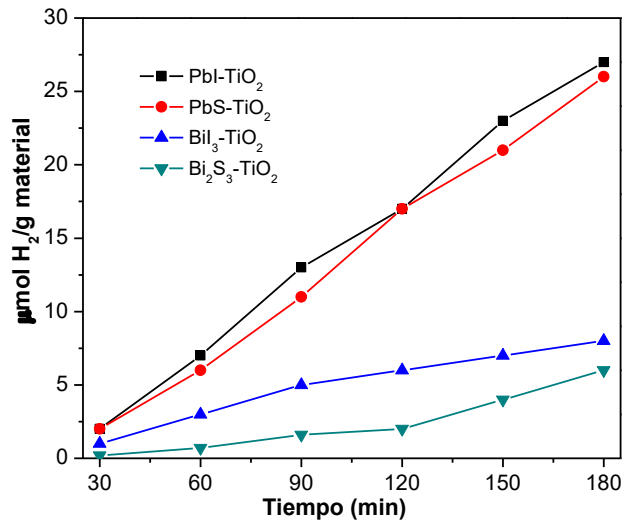


Figura 3.17.- Mejores eficiencias para la producción de Hidrógeno a partir de los compositos

Téngase en cuenta que acorde con el espectro de absorbancia (Figura 3.11) los compositos con mayor intensidad de absorción fueron PbS-TiO₂ y Pbl-TiO₂ y aunque la banda de absorbancia no incrementó a longitudes de onda del espectro visible, aun empleando cocatalizadores que tuviesen actividad en esa región, se obtuvo una mayor producción de Hidrógeno.

Esto concuerda con los resultados obtenidos puesto que al ser excitados con una longitud de onda de 254 nm, fueron capaces de generar las suficientes cargas para llevar a cabo el proceso fotocatalítico en comparación con Bil₃-TiO₂ y Bi₂S₃-TiO₂.

3.5.3.- Influencia del agente de sacrificio

Otra de las herramientas para mejorar la evolución de Hidrógeno, es por medio de la adición de donadores de electrones como agentes de sacrificio a la reacción. Para fines de esta investigación, en un principio se evaluaron dos donadores, el Metanol (CH_3OH) y el Sulfito de Sodio (Na_2SO_3) usando como catalizador el composito integrado por PbS-TiO_2 y una vez obtenidos los resultados se procedió a seleccionar el ideal a trabajar para los compositos sintetizados.

Los resultados se presentan en la Figura 3.18 en donde se puede observar que al usar Na_2SO_3 la producción fue de $140 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$ con una tendencia lineal de crecimiento a partir del minuto 60, mientras que al usar CH_3OH la generación fue de $45 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$, sin embargo la tendencia de evolución de Hidrógeno es mínima y constante en comparación con la de Na_2SO_3 . Puesto que al inicio de la reacción, la producción fue de 20 unidades y al finalizar la reacción solamente aumento 25 unidades mientras que el Na_2SO_3 al iniciar la reacción en cero, incrementó $125 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$. Se atribuye dicho comportamiento a que en el caso del metanol, Kawai et al[64] proponen que la evolución de Hidrógeno no se ve favorecida por los subproductos que se forman, los cuales compiten con la reducción de los protones generados en la reacción, razón por la cual no se logra completar la formación de la molécula de H_2 , aunado a esto, conforme avanza la reacción, el metanol es consumido y tiene que ser adicionado continuamente.

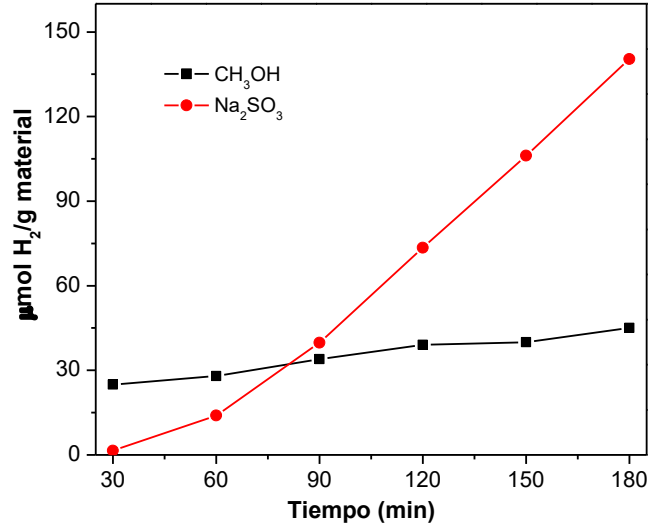
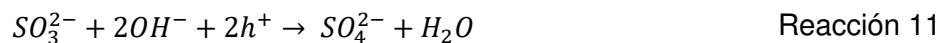
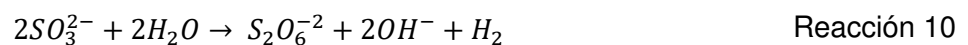


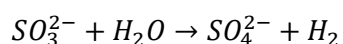
Figura 3.18.- Comparación de evolución de H₂ con adición de CH₃OH y Na₂SO₃ como agentes de sacrificio y PbS-TiO₂ como fotocatalizador.

Por otra parte, el Na₂SO₃ tuvo mejor producción de H₂ durante las 3 horas de reacción sin que bajara la tasa o se mantuviera constante, esto es probablemente debido a que al ser más oxidable que el alcohol, reduce la fotocorrosión del material, permitiendo así una mayor estabilidad del catalizador y mejor sinergia entre el agente de sacrificio y el material.

Hui Liu et[63] al han reportado que el mecanismo de reacción para la producción de Hidrógeno que sigue el Na₂SO₃ al estar en solución y contacto con un fotocatalizador, es el siguiente:



Y queda como reacción global:



Reacción 12

Según estas reacciones, se podrían encontrar intermediarios de reacción como anhídrido sulfúrico, sulfatos e iones hidróxido.

Ahora bien, en cuanto a la producción de H_2 utilizando Na_2SO_3 agente de sacrificio, se procedió a evaluar la actividad de dicho agente en diferentes concentraciones, usando como fotocatalizador el compuesto $PbS-TiO_2$ en relación 0.5:1 (0.1gr de material y 200 ml de solución). Los resultados se muestran en la Figura 3.19, en donde se demuestra que la capacidad de reducir la molécula de agua en diferentes concentraciones fue de la siguiente manera: $0.05M > 0.1M > 0.5M > 0.01M$, obteniendo como producción 280.36, 160.54, 140.4 y 3.58 $\mu\text{mol } H_2/\text{g}$, respectivamente.

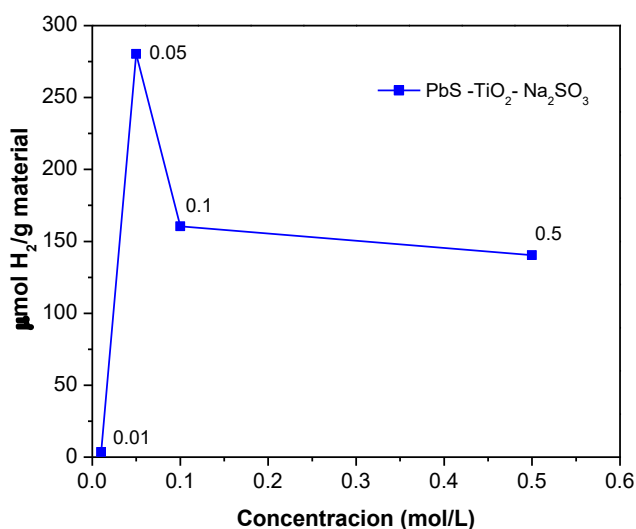


Figura 3.19.- Evolución de H_2 empleando diferentes concentraciones de Na_2SO_3 y como fotocatalizador $PbS-TiO_2$.

Se observa que en todos los casos, la producción más notoria comienza a los 60 minutos de haber iniciado el experimento, además, a la mayor concentración de Na_2SO_3 la producción final es elevada, sin embargo al disminuir las concentraciones a 0.1 y 0.05 la producción aumenta, por lo tanto es de esperarse que a menor concentración de agente de sacrificio la producción de H_2 aumente, no obstante, la producción de H_2 no se comporta de esta manera, puesto que al usar la concentración mínima de Na_2SO_3 la producción de H_2 es prácticamente nula, inhibiendo incluso la actividad fotocatalítica del composito que anteriormente generó $26 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$ sin la adición de Na_2SO_3 en la reacción, por lo tanto se seleccionó como concentración óptima a usar una concentración de 0.05M/L de Na_2SO_3 en solución.

Téngase en cuenta que Hideo Seriyama et al [77] reporta que se ha evidenciado que el agente de sacrificio es capaz de reaccionar con la molécula de agua sin la presencia de fotocatalizador; dichas reacciones se conocen como fotoquímicas puesto que cuando se emplea fotocatalizador, se llaman reacciones fotocatalíticas. Por dicha razón, se procedió a evaluar la producción de H_2 generada a partir del agente de sacrificio en ausencia del fotocatalizador para descartar que los resultados anteriormente presentados fuesen solamente actividad del agente de sacrificio. Dichos resultados se revelan en la Figura 3.20 en donde la concentración empleada fue de 0.05M/L en un tiempo de reacción de tres horas, obteniendo una producción de $58 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$. De la misma manera, se infiere que la producción expuesta en la Figura 3.19 es resultado de la sinergia producida a partir de la influencia del agente de sacrificio en la reacción y el composito empleado.

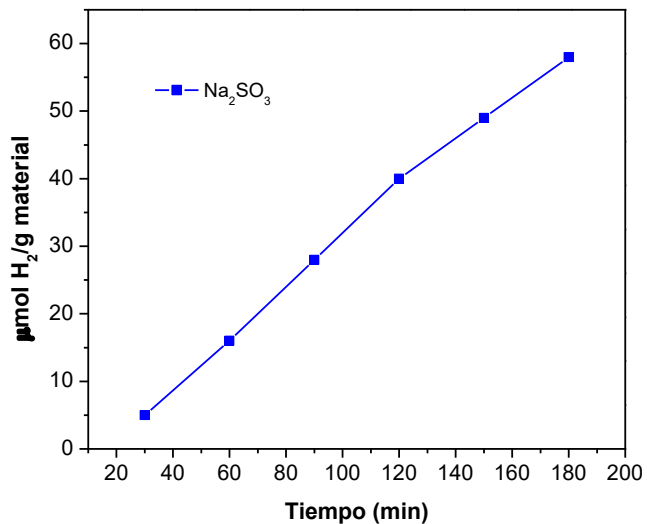


Figura 3.20.- Producción fotoquímica de H₂ para Na₂SO₃ en ausencia de fotocatalizador.

De la misma manera Hui Liu et al [63] evaluó la producción de Hidrógeno empleando diferentes agentes de sacrificio, entre ellos Na₂SO₃. La comparación de los resultados se presenta en la TABLA 3.5 en la que podemos observar que aunque se utilizaron concentraciones menores y diferente fuente de iluminación, la evolución de Hidrógeno fue congruente.

TABLA 3.5.-

COMPARACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE H₂ EMPLEANDO NA₂SO₃ COMO AGENTE DE SACRIFICIO.

Agente de sacrificio	Concentración M/L	Fuente de irradiación	Tiempo de reacción	Producción	Referencia
Na ₂ SO ₃	0.1	Xe UV 500 W	3 hrs.	83.3 μmol H ₂	Hui Liu et al
Na ₂ SO ₃	0.05	Hg UV 4.4 mW	3 hrs.	58 μmol H ₂	Este trabajo

Con los resultados anteriores podemos inferir que tanto la reacción fotoquímica y fotocatalítica se llevan a cabo al mismo tiempo, por eso es necesario conocer la contribución que tiene el agente de sacrificio en la reacción, puesto que normalmente en las investigaciones no realizan un análisis detallado acerca de la manera en que el donador de electrones contribuye con la producción de Hidrógeno u Oxígeno.

En la Figura 3.21, se revela la producción de Hidrógeno en función de los compositos con la adición del Na_2SO_3 a una concentración de 0.05M como agente de sacrificio en la reacción, donde se obtuvo una producción de 872, 657, 576 y 369 $\mu\text{mol H}_2/\text{gr}$ para $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$, PbI-TiO_2 , PbS-TiO_2 y $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$, respectivamente; se observa que la evolución de los compositos a base de Pb aumentaron la producción, siendo para PbI-TiO_2 , 24 veces y para PbS-TiO_2 , 22 veces. Por otro lado, los compositos cuyos cocatalizadores son a base de Bi, obtuvieron grandes diferencias, puesto que $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$ aumento su producción 107 veces mientras que $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$ aumento 54 veces su producción.

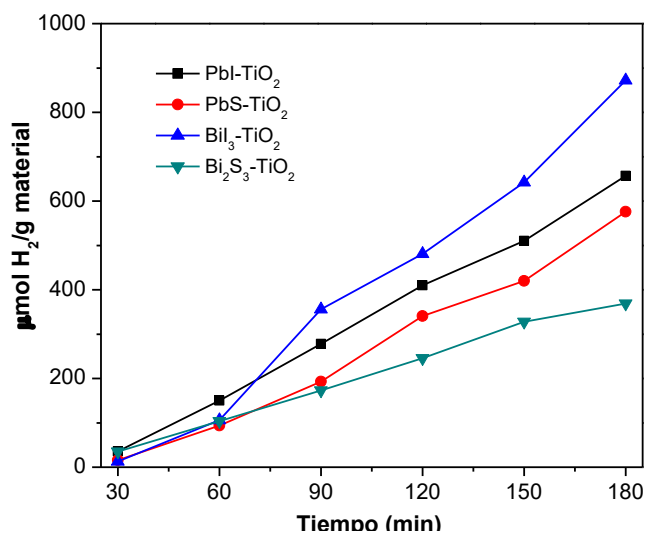


Figura 3.21.- Producción de H_2 en función de los compositos $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$, $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$, PbS-TiO_2 y PbI-TiO_2 con Na_2SO_3 como agente de sacrificio.

Es de notarse que los compuestos a base de Pb tienen buena actividad fotocatalítica, sin embargo no presentaron cambios radicales al mantenerse constante la producción de H₂ en comparación con los compuestos a base de Bismuto.

Cabe mencionar que hasta la fecha no se han encontrado reportes en los que demuestre la actividad fotocatalítica para la producción de H₂ de los compositos BiI₃-TiO₂, PbS-TiO₂ y PbI-TiO₂, y la influencia del agente de sacrificio en la reacción, sin embargo, Jiyeon Kim [56] et al reporta la producción de H₂ empleando como agente de sacrificio metanol y como fotocatalizador un composito a base de Bi₂S₃-TiO₂ en donde en cocatalizador Bi₂S₃ fue decorado sobre TiO₂ en diferentes proporciones concluyendo que al colocar un porcentaje mayor de cocatalizador, la evolución disminuye. Sin embargo, al encontrar el porcentaje adecuado de decoración y con la adición de metanol como agente de sacrificio, alcanzando una producción de 20 ml después de 12 hrs de reacción.

De la misma manera, R. Brahim et al [57] reportan la producción de Hidrógeno a partir de un heterosistema compuesto por Bi₂S₃-TiO₂, usando como agente de sacrificio Na₂S y Na₂SO₃. La producción de H₂ alcanzada es atribuida a que el agente de sacrificio ayuda a estabilizar al fotocatalizador, además, los electrones fotogenerados son transferidos de la banda de conducción de Bi₂S₃ a la banda de conducción del TiO₂, puesto que el potencial de este se encuentra más positivo que la de Bi₂S₃ permitiendo la reducción de las especies generadas, sin embargo, durante el transcurso de las reacciones, se obtienen como subproductos S₂O₄²⁻ y S₂²⁻, los cuales compiten por la reducción de los protones generados, inhibiendo la generación de Hidrógeno. No obstante, en los resultados obtenidos en esta investigación no se observa la disminución de la actividad ya que la producción crece constantemente. Otra de las observaciones

realizadas por R. Brahimí es que al adicionar Bi_2S_3 al TiO_2 la banda de absorción aumenta a longitudes de onda del espectro visible, razón por la cual el TiO_2 produce H_2 en esta región.

Más adelante, García-Mendoza et al [55] reportaron la producción de H_2 a partir de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$, usando como agente de sacrificio metanol. Al igual que Jingeon Kim [56] et al, mencionan que la dispersión óptima de cocatalizador es indispensable para incrementar la actividad fotocatalítica del compuesto. Atribuyen la producción obtenida debido a que cuando TiO_2 se activa bajo radiación UV los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción del TiO_2 , para posteriormente ser transferidos a la banda de valencia del Bi_2S_3 , donde funcionan como trampa de electrones. Coincidiendo con García-Mendoza y a diferencia de R. Brahimí, las bandas de absorción obtenidas en este trabajo de investigación para los compuestos PbI-TiO_2 , PbS-TiO_2 y $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$ no incrementaron a longitudes de onda mayores, manteniéndose en el espectro ultravioleta, razón por la cual fueron activados con una lámpara de 254 nm para la producción de Hidrógeno.

A diferencia de los Halogenuros, se han encontrado otros reportes en donde evalúan la actividad fotocatalítica de Calcogenuros con la adición de agente de sacrificio, específicamente Na_2S y Na_2SO_3 debido a que de esta manera se inhibe la fotocorrosión del fotocatalizador al estar en contacto con una solución acuosa, ya que el agente de sacrificio elimina los huecos que se encuentran en la banda de valencia del Calcogenuro antes de que se ataque así mismo, aunado a esto, la posición de las bandas de estos materiales se encuentran acomodadas de tal manera que la banda de conducción guía a los electrones generados hacia las partículas del catalizador, en este caso, del TiO_2 .

En la TABLA 3.6 se presenta un vaciado de las producciones reportadas en los trabajos mencionados anteriormente, así como las condiciones del sistema empleado en cada uno de ellos. Aunque las condiciones experimentales son variables, nos dan un panorama de la situación en la que se posicionaron los materiales sintetizados y podemos observar que aun con la baja potencia de la lámpara empleada en este trabajo, la producción de H₂ obtenida es competitiva con lo reportado.

TABLA 3.6

COMPARACIÓN DE LAS PRODUCCIONES OBTENIDAS EN LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS REFERENCIADOS.

Fotocatalizador	Agente de sacrificio	Fuente de luz	Producción	Referencia
Bi ₂ S ₃ -TiO ₂	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	Tungsteno 200W	2.9 μmol mg ⁻¹ h ⁻¹	R. Brahimí [57]
CdS-TiO ₂	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	Hg arc 350W	98 μmol/hr	Jum Suk et al [27]
Bi ₂ S ₃ -TiO ₂	Na ₂ SO ₃	Hg UV 4.4 mW	123 μmol gr ⁻¹ h ⁻¹	Este trabajo
BiI ₃ -TiO ₂	Na ₂ SO ₃	Hg UV 4.4 mW	290 μmol gr ⁻¹ h ⁻¹	Este trabajo
PbS-TiO ₂	Na ₂ SO ₃	Hg UV 4.4 mW	192 μmol gr ⁻¹ h ⁻¹	Este trabajo
PbI-TiO ₂	Na ₂ SO ₃	Hg UV 4.4 mW	219 μmol gr ⁻¹ h ⁻¹	Este trabajo

A continuación en la TABLA 3.7 se muestra el vaciado de los resultados obtenidos para la producción de Hidrógeno de los cocatalizadores PbI, PbS, BiI₃, Bi₂S₃ y del catalizador TiO₂, así como de los compositos y el agente de sacrificio-composito, en donde observamos que la actividad fotocatalítica para TiO₂ se ve mejorada

significativamente al adicionarles los cocatalizadores, sin embargo, la producción se ve limitada en comparación a los resultados proporcionados cuando se adicionó el agente de sacrificio, puesto que la producción de H₂ aumentó significativamente.

TABLA 3.7

Comparación de evolución de Hidrógeno en función de los cocatalizadores, los compositos y composito- Na₂SO₃

Condición	μmol H ₂ /g				
	PbI	PbS	BiI ₃	Bi ₂ S ₃	TiO ₂
Componentes	3.2	-	-	-	1.19
Composito	27	26	8.1	6.8	-
Composito Na ₂ SO ₃	657	576	872	369	-

En el proceso fotocatalítico, cuando un semiconductor es excitado, se genera el par hueco-electrón, en donde los huecos oxidan la molécula de agua para generar radicales hidroxilo y protones, los cuales necesitan a los electrones generados en la banda de conducción del material para que se puedan reducir a H₂. Sin embargo, muchas veces el material presenta deficiencia para generar ya sean protones o electrones. De acuerdo a la TABLA 3.7 podemos observar que al adicionar Na₂SO₃ a la reacción, la evolución de H₂ aumentó en todos los casos; inferimos este comportamiento a que los materiales tienen la capacidad de generar suficientes cargas positivas en la banda de valencia (h⁺) que oxidan la molécula de agua para producir protones, sin embargo los electrones generados en la banda de conducción (e⁻) no son suficientes para reducir los protones y por eso la reacción no es completa, en cambio, al agregar el agente de sacrificio, éste dona los electrones faltantes para lograr reducir los protones generados y producir Hidrógeno.

Una forma de comprobar dicho comportamiento, es por medio de la protonación de la molécula Ciprofloxacina (CPFX).

3.5.1.- Determinación de H^+ por fluorescencia

La CPFX es un antibiótico usado para tratar infecciones bacterianas en medicamentos para el ser humano (Figura 3.22).

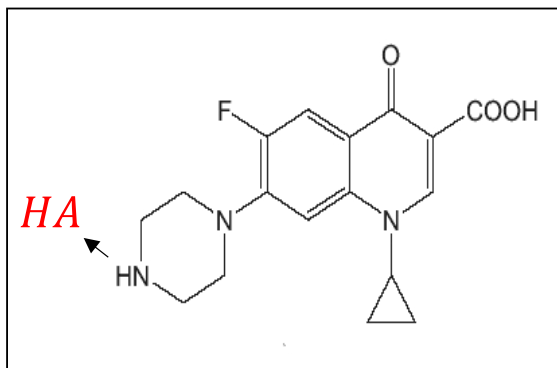


Figura 3.22.- Estructura de la molécula Ciprofloxacina en su forma neutra (HA).

Rui Yang et al[78] estudió la correlación existente entre la protonación de la molécula y la fluorescencia que presenta con respecto a la variación del pH, determinando que a pH neutro, el espectro de emisión de la molécula es intenso, y por lo tanto la molécula se encuentra en su estado neutro de la forma HA (H^+A^-) (Figura 3.22), sin embargo, al disminuir el pH la intensidad en el espectro de fluorescencia disminuye gradualmente y la molécula se protona en su primera forma H_2^+ (Figura 3.23

a)) puesto que en el medio existen protones, no obstante al disminuir el pH a 2, la intensidad de fluorescencia de la molécula disminuye tanto que prácticamente desaparece protonándose de la forma H_3^{2+} (Figura 3.23 b)) ya que en el medio existe un gran número de protones que se adhieren a la molécula dado que ésta tiene sitios aptos para formar enlaces con los protones. De la misma manera Polishchuk A. V. et al [79] estudiaron la correlación que presenta la protonación de molécula CPFX y las propiedades de fluorescencia utilizando en el medio ácido clorhídrico.

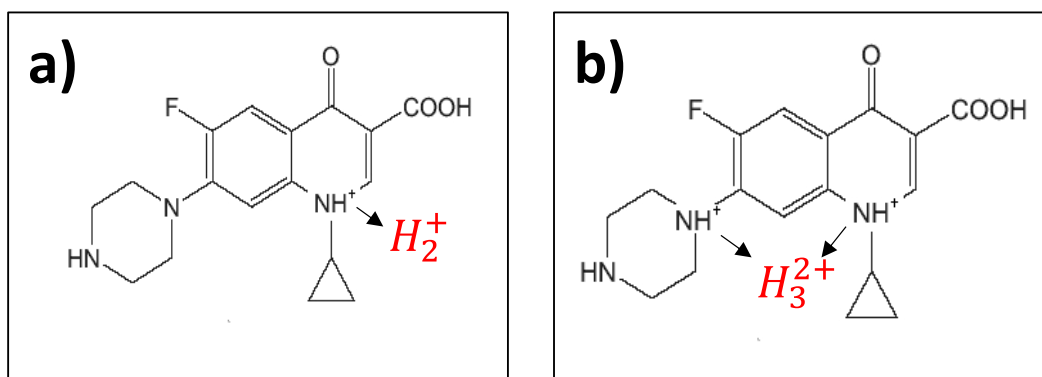


Figura 3.23.- Protonación de la molécula Ciprofloxacin. a) H_2^+ y b) H_3^{2+} .

En base a estas investigaciones, se realizaron pruebas de fluorescencia a una solución de CPFX a 25ppm para comprobar la producción de protones de los materiales sintetizados y justificar la hipótesis propuesta, usando como fuente de protones en una de las pruebas el fotocatalizador con mayor actividad fotocatalítica (BiI_3-TiO_2) y en otra prueba el fotocatalizador y agente de sacrificio. Los resultados se presentan a continuación.

En la Figura 3.24 se muestra el espectro de emisión a una longitud de excitación de 340 nm de la CPFX con intensidad resultante de 35 unidades a pH neutro,

posteriormente, al adicionar el fotocatalizador, se observa que la intensidad de la fluorescencia disminuye rápidamente llegando a 15 unidades, dicho comportamiento es atribuido a la rápida protonación de la molécula CPFX y por lo tanto, a la gran generación de protones provenientes del fotocatalizador.

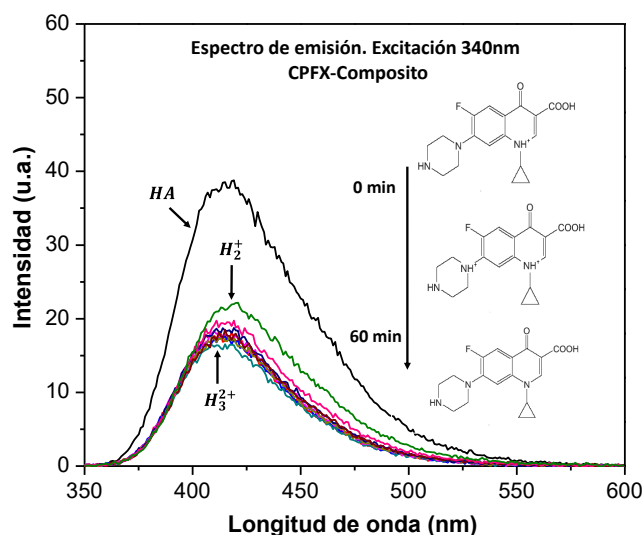


Figura 3.24.- Espectro de emisión de CPFX- Composito.

En la Figura 3.25, se presenta la prueba de fluorescencia realizada la solución de la CPFX con adición del fotocatalizador y agente de sacrificio Na_2SO_3 , en donde se vuelve a presentar la máxima emisión a 340 nm a 35 unidades y al adicionar la fuente de protones y el Na_2SO_3 , se observa que de la misma manera, la intensidad de la banda disminuye pero esta vez es gradualmente; dicho comportamiento es atribuido a la influencia que tiene el agente de sacrificio, pues al existir en el medio un agente que done electrones, una parte de la gran cantidad de protones generados se reducen para producir H_2 y otra parte protona la molécula CPFX, por eso vemos una disminución gradual y menor.

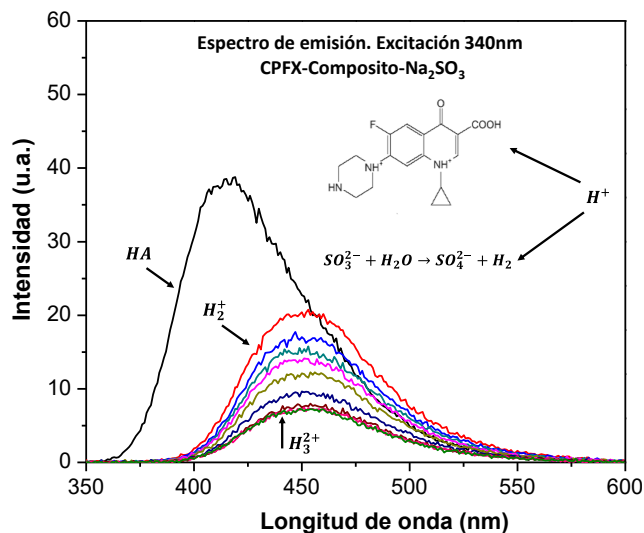


Figura 3.25.- Espectro de emisión de CPFX-composito- Na_2SO_3 .

Polishchuk A. V. et al [79] propone que otra forma de conocer la protonación de la molécula CPFX es por medio de pruebas de absorbancia. La molécula presenta tres bandas de absorción características, donde la máxima es de 200-230 nm, la segunda de 240-300 nm y la tercera de 300-380 nm; esta última tiene dos subpicos. Menciona que la estructura química de la CPFX depende fuertemente del pH ya que tiene sitios aptos para protonarse, por lo tanto al disminuir el pH, la molécula se protona; el comportamiento se refleja en el espectro de absorbancia, puesto que al protonarse, la intensidad de la banda que se encuentra de 240-300 nm incrementa, mientras que la banda con doble pico disminuye a grado que solo se homogeniza y solo se aprecia un pico. Este comportamiento se refleja principalmente en estas bandas ya que las transiciones que presenta son muy sensibles al pH.

Por lo tanto, para comprobar la generación de protones del fotocatalizador por la técnica mencionada anteriormente, en la Figura 3.26 se presenta el espectro de

absorbancia de la CPFX y el compuesto. Se observa que la banda de absorbancia de la CPFX muestra su pico característico de 240 a 300 nm y de 300 a 380 nm. Al correr la muestras que contienen CPFX y el compuesto, la intensidad de banda que se encuentra de 240 a 300 nm aumenta, mientras que la intensidad de la siguiente banda disminuye y la presencia de doble pico se homogeniza. Estos resultados son característicos de la protonación la molécula de acuerdo a lo presentado por Polishchuk A. V. et al [79].

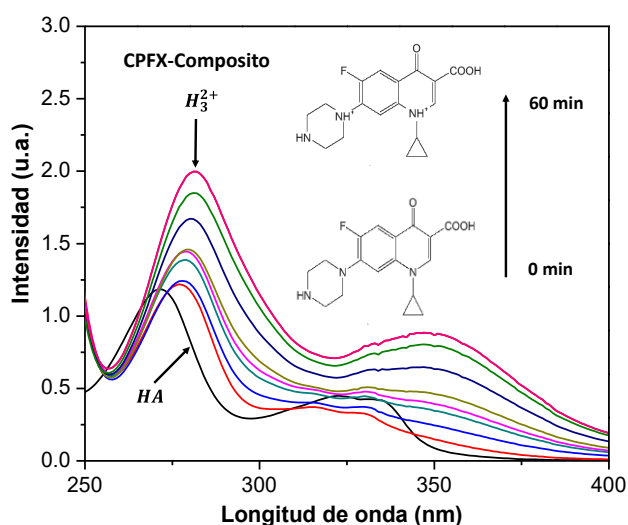


Figura 3.26.- Espectro de absorción de CPFX y compuesto.

Dichos cambios también se presentan en la figura 3.27 al usar como fuente de protones el compuesto y el agente de sacrificio como donador de electrones, sin embargo, los cambios en la intensidad de las bandas de absorbancia se presentan de manera gradual. Al igual que con las pruebas de fluorescencia, se atribuye que el aumento y decremento de las intensidades de las bandas de absorbancia a la protonación de la molécula, sin embargo, al encontrarse solamente en el medio el compuesto y la CPFX, la molécula se protona de manera rápida y por eso vemos un

cambio radical en las bandas, mientras que cuando tenemos en el medio el agente de sacrificio y el compuesto, los protones generados se reducen debido a la generación de electrones por parte del Na_2SO_3 y otra parte de los protones se adhieren a la molécula, dando como resultado que el cambio de las intensidades de las bandas se presente de forma gradual, puesto que ambos procesos se llevan a cabo al mismo tiempo.

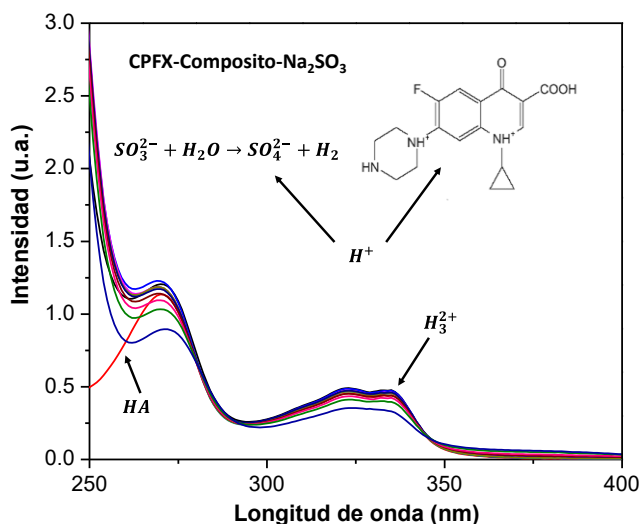


Figura 3.27.- Espectro de absorción de CPFX-composito y Na_2SO_3 .

3.5.2.- Determinación de $\cdot\text{OH}$

Por otra parte, además de la producción de protones en las reacciones oxidoreducción de la molécula de agua, se generan radicales hidroxilo que son los principales responsables de la oxidación del agua, dando lugar a reacciones secundarias en donde se involucran los protones generados para la formación del agua; Seiji Kanazawa et al

[80] proponen que una técnica para detectar los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) generados es por fotoluminiscencia usando como molécula de prueba el Ácido Tereftálico (AT), pues este no reacciona con otros radicales como O_2^- , HO_2 o H_2O_2 . El $\bullet\text{OH}$ convierte la molécula de AT en ácido 2-hidroxitereftálico (AHT). Este cambio puede ser detectado por mediciones de fluorescencia ya que cuando la molécula no presenta la adherencia de radicales, no emite luminiscencia, mientras que cuando en su estructura existen radicales, la molécula emite luz a 425 nm (Figura 3.28).

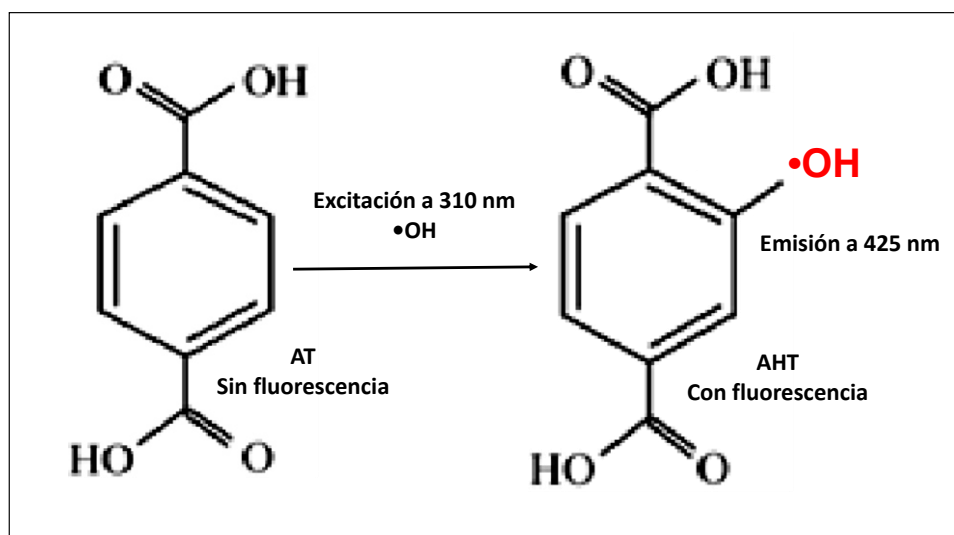


Figura 3.28.- Molécula del ácido tereftálico (AT) y formación del ácido 2-hidroxitereftálico (AHT).

Para entender el mecanismo fotocatalítico que más adelante se propone, se detectaron los $\bullet\text{OH}$ usando la misma técnica que para la detección de los protones (fotoluminiscencia), esta vez usando como molécula de prueba el ácido tereftálico. Los resultados se muestran a continuación. En la figura 3.29 se presenta el espectro de emisión del AT en presencia del compuesto; no se identifican picos significativos, sin

embargo se alcanza a apreciar una señal débil, lo que indica que una pequeña cantidad de radicales se están produciendo.

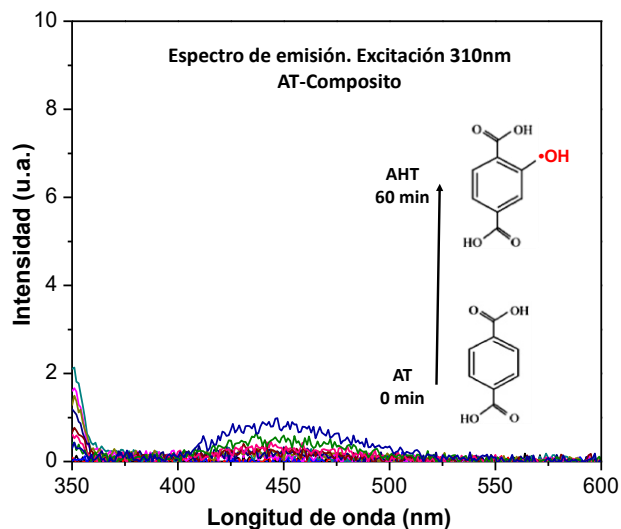


Figura 3.29.- Espectro de emisión de AT-composito para la determinación de •OH.

Por otra parte, en la figura 3.30 se observa que al agregar el agente de sacrificio, se comienza a detectar un pico más intenso cerca de 425 nm, esto puntualiza que una mayor cantidad de radicales están siendo generados y parte de esos son adheridos a la molécula de prueba mientras que otros ayudan a oxidar el agente de sacrificio ya que los huecos en la banda de valencia del material oxidan rápidamente al Na_2SO_3 . Dichos resultados concuerdan con Jiaguo Yu et al [81]. Ellos emplearon metanol como agente de sacrificio y proponen que gracias a la oxidación del metanol por los huecos presentes en la banda de valencia del semiconductor, obtienen una mayor producción de Hidrógeno puesto que en la banda de conducción del fotocatalizador se acumulan suficientes electrones para reducir los protones generados. Por lo tanto, para fines de

esta investigación y en base a las pruebas realizadas, proponemos el siguiente mecanismo de reacción.

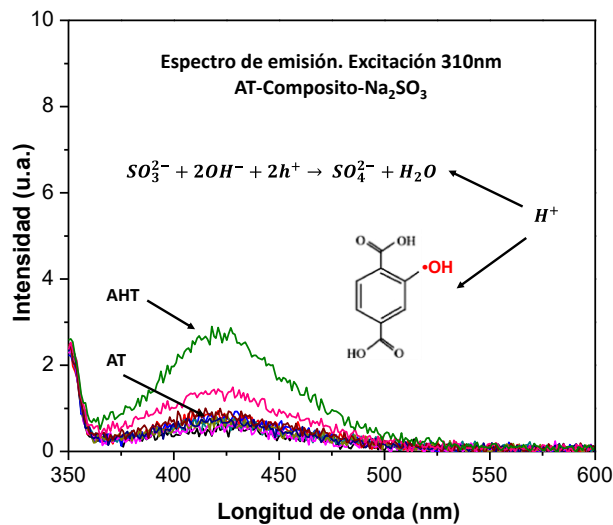


Figura 3.30.- Espectros de emisión del AT-composito- Na_2SO_3 para la determinación de $\bullet\text{OH}$.

3.6.- Mecanismo de reacción

En base al diagrama de bandas expuesto anteriormente (Figura 3.15) se propone que para $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$, $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$ y PbS-TiO_2 (figura 3.31) las bandas tanto de valencia como de conducción del cocatalizador se encuentran posicionadas en medio de las bandas del catalizador. Al ser irradiado el material, se promueve la generación de cargas en los materiales, pasando así los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

Al momento de recombinarse, el electrón que se encuentra en la banda de conducción del TiO_2 no se puede recombinar con el hueco de su banda de valencia puesto que intermediariamente se encuentra la banda de conducción del cocatalizador.

Sin embargo, tampoco se puede recombinar en esta banda ya que se repulsa electrostáticamente por las cargas que ahí se encuentran, quedando así huecos y electrones tanto en la banda de valencia como en la banda de conducción de los materiales para que se lleven a cabo las reacciones de Óxido-reducción del agua.

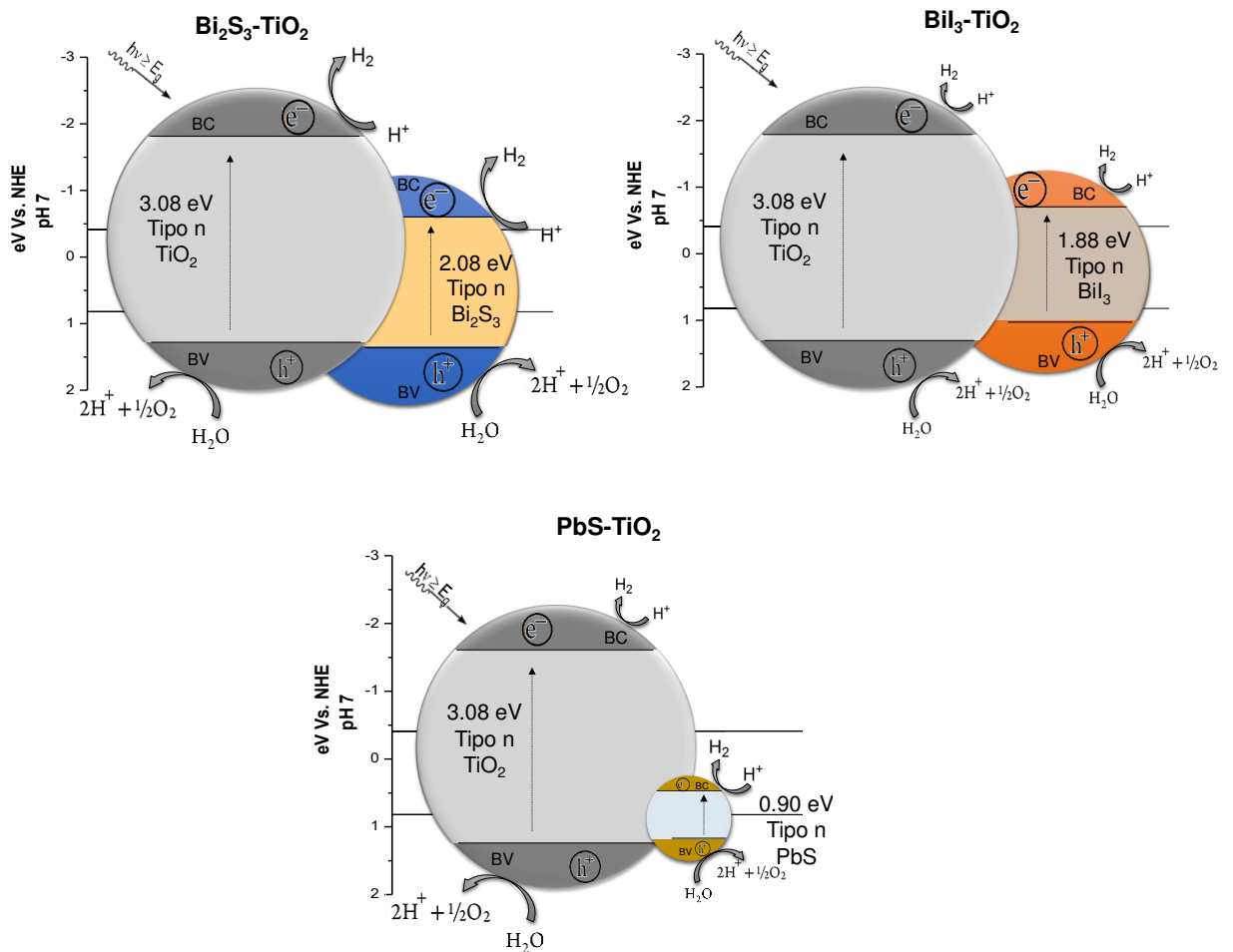


Figura 3.31.- Mecanismo de reacción para $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$, $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$ y PbS-TiO_2 .

En el caso de PbL-TiO_2 (Figura 3.32), la banda de conducción del cocatalizador se posiciona por encima de la banda de conducción del catalizador cuando el material es excitado, los electrones de la banda de valencia del catalizador pasan a la banda de conducción del mismo, al tratar de recombinarse quedará atrapado en la banda de valencia del cocatalizador, puesto que se encuentra en medio de las bandas del TiO_2 , retardando así la recombinación de las cargas fotogeneradas, por lo tanto, quedan electrones disponibles en la banda de conducción del cocatalizador y huecos sin recombinar en la banda de valencia del TiO_2 .

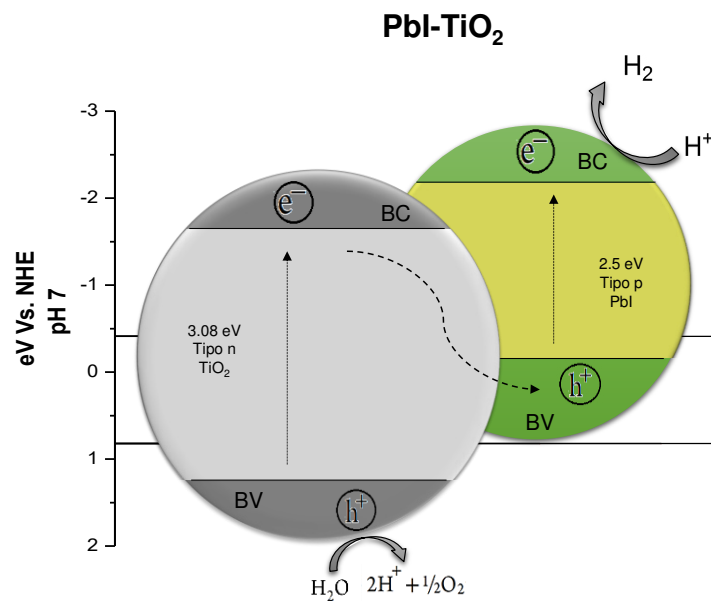


Figura 3.32.- Mecanismo de reacción para PbI-TiO_2

Sin embargo, cuando se encuentra el agente de sacrificio Na_2SO_3 en la solución, vemos un incremento en la actividad fotocatalítica, debido a que los huecos que se encuentran en la banda de valencia, oxidan a la molécula de agua y generan protones y radicales hidroxilo (Figura 3.33).

Los radicales son usados en diferentes reacciones; pueden reaccionar con otros radicales hidroxilo para producir agua y oxígeno (reacción 4), pueden reaccionar con los protones generados anteriormente para producir agua (reacción 13), sin embargo esto disminuye la actividad fotocatalítica puesto que los protones no alcanzan a reducirse para generar Hidrógeno, o puede ser que los radicales hidroxilo oxiden a los iones sulfito que se encuentran en la solución (reacción 11), ya que se oxida con más facilidad, de esta manera el agente de sacrificio esta donando electrones, mientras que los radicales ya no interfieren en las reacciones de reducción de los protones, por eso de acuerdo a las pruebas de fotoluminiscencia con el Ácido Tereftálico podemos ver un incremento mínimo en la intensidad del espectro de emisión, ya que si este proceso no ocurriera, veríamos una emisión más intensa.

Posteriormente, los protones generados son reducidos por los electrones que se encuentran en la banda de conducción del material para formar, Hidrógeno atómico que reaccionan para producir Hidrógeno molecular (reacción 3). Este comportamiento se justifica a partir de la prueba de fluorescencia con la Ciprofloxacina, ya que si no existiesen suficientes protones generados, el espectro de emisión de esta molécula no presentara intensidad, llevándose a cabo de manera general la reacción 12.

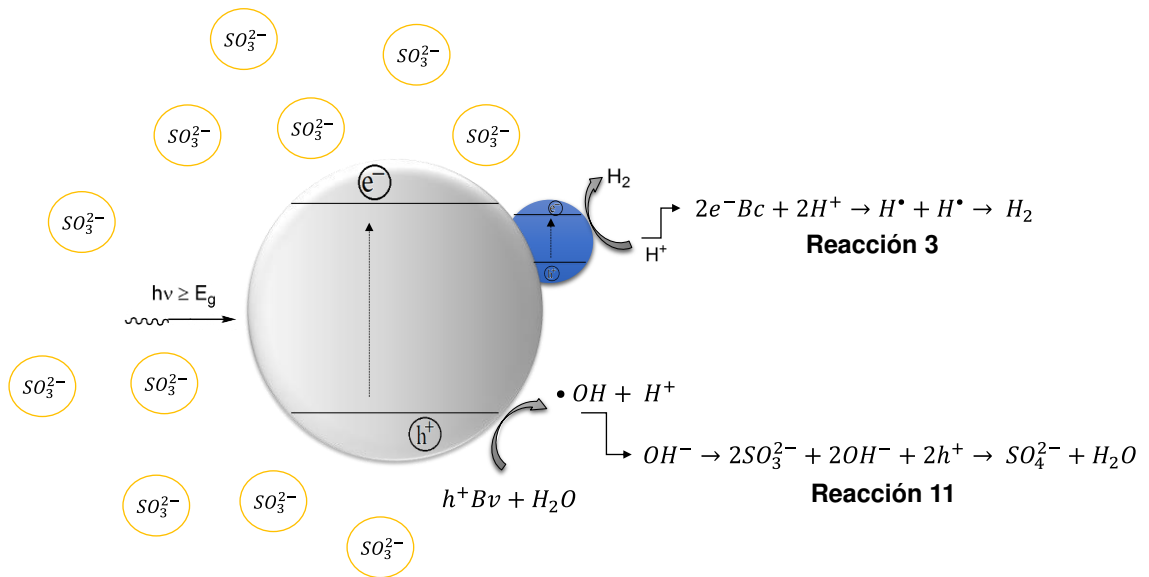
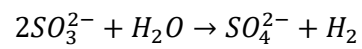


Figura 3.33.- Mecanismo de reacción con adición de Agente de Sacrificio.

Quedando como reacción global (reacción 12):



CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

A partir de la discusión de los resultados presentados anteriormente, se concluye lo siguiente:

1. Es necesario profundizar y desarrollar investigaciones que permitan encontrar y mejorar los procesos para la generación de combustibles y energía. En esta investigación, se concluye que la fotocatalisis es un proceso alternativo para la producción de energía limpia y renovable, ya que al implementarla, los problemas ambientales como el cambio climático pueden disminuir.
2. El método de síntesis de inyección rápida nos permite obtener partículas de morfología homogénea y de tamaño nanométrico uniforme. Se pueden variar factores como temperatura de inyección, tiempo de reacción, concentración de precursores y surfactantes para controlar las propiedades del producto.

3. Es importante tomar en consideración la cantidad de cocatalizador a depositar sobre el catalizador, ya que si se coloca una gran cantidad de material sintetizado sobre el semiconductor, la actividad fotocatalítica podría verse afectada, puesto que al existir un exceso de cocatalizador en los sitios activos del TiO₂ se evita la emisión de cargas fotogeneradas. Por otra parte, es importante establecer un tiempo de impregnación, ya que si es corto, la adherencia del cocatalizador no se lleva a cabo de manera correcta y si es prolongado, se podrían aglomerar las partículas evitando una dispersión homogénea en el catalizador.
4. Se logró obtener los cocatalizadores propuestos por el método de inyección rápida por medio de la variación de factores, además se logró la impregnación de los mismos sobre el catalizador TiO₂ así como la caracterización tanto de los cocatalizadores, catalizador y compositos por las técnicas propuestas para conocer sus propiedades ópticas, estructurales, electroquímicas y morfológicas.
5. Por medio de los difractogramas obtenidos, se concluye que se obtuvieron las fases puras correspondientes para los cocatalizadores sintetizados, sin embargo para el Pbl no se encontró tarjeta reportada, no obstante el análisis de EDS indica que en el compuesto únicamente se encuentran como elementos únicos Pb y I. Por otra parte, dado el ensanchamiento de las reflexiones, se infiere que el tamaño de partícula obtenido es nanométrico.
6. En cuanto a los difractogramas obtenidos para los compositos se encontró que las fases del TiO₂ Degussa P-25 se mantiene estable, sin embargo, no se alcanzan a percibir las reflexiones de los compositos ya que cuando el cocatalizador se encuentra homogéneamente disperso en el catalizador y el

tamaño de partícula disminuye a escala nanométrica, no se puede detectar en el DRX debido a su límite de detección, esto a consecuencia de la dispersión y el bajo contenido.

7. En cuanto a la morfología obtenida, se tiene que los Yoduros tienden a formar láminas hexagonales, mientras los Calcogenuros adoptan un tamaño de partícula nanométrico, razón por la cual tienen propiedades ópticas que los hacen adecuados para aplicaciones fotocatalíticas.
8. De acuerdo a los resultados obtenidos para la determinación del E_g , se puntualiza que los cocatalizadores son aptos para ser activados en la región visible del espectro solar mientras que el TiO_2 solamente es activo en la región ultravioleta, sin embargo, al realizar los compositos, se obtiene que la absorbancia del TiO_2 incrementa en cuanto a intensidad o se prolonga a longitudes de onda mayores, esto dependiendo del cocatalizador empleado, disminuyendo el valor del ancho de banda prohibida y haciéndolo más eficiente para la generación de cargas.
9. Las pruebas de impedancia demostraron que a excepción del Pbl, los demás materiales son semiconductores tipo n y que el TiO_2 es el catalizador que presenta menos transferencia de cargas mientras que el Pbl demuestra menos resistencia a la transferencia de cargas, y por lo tanto, mayor actividad fotocatalítica para la producción de H_2 .
10. El diagrama de bandas obtenido indica que a excepción del PbS, todos los materiales cuentan con el potencial necesario para las reacciones de Óxido-

reducción de la molécula de agua. No obstante, a pesar de que el PbS no cuenta con el potencial para la reducción de los protones, se posiciona en medio de los potenciales del TiO_2 , ayudando a retardar la recombinación de las cargas fotogeneradas.

11. Para la evaluación fotocatalítica de la producción de Hidrógeno, se empleó una lámpara de 254 nm, con la que fueron excitados los componentes de los compositos, mostrando solamente actividad el TiO_2 y el Pbl ya que presentaron absorbancia en esta región, mientras que los demás materiales no demostraron actividad puesto que son activos en la región visible.
12. La caracterización electroquímica y las pruebas de absorbancia concuerdan con las producciones de Hidrógeno obtenidas, ya que el Pbl presenta menos resistencia para la transferencia de carga (impedancia) y mayor intensidad de absorbancia (espectroscopia UV-VIS), mientras que el TiO_2 presenta mayor resistencia a la transferencia de cargas y menos intensidad de absorbancia, concluyendo que debido a esto el Pbl es capaz de generar mayor producción de Hidrógeno que el TiO_2 .
13. Las condiciones de impregnación óptimas para la formación de los compositos fueron PbS-TiO_2 1mmol por 8 horas, $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$ 0.1mmol por 8 horas, $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$ 1mmol por 4 horas y Pbl-TiO_2 0.1mmol por 4 horas.
14. Los compositos con mayor actividad fotocatalítica fueron $\text{PbS-TiO}_2 > \text{Pbl-TiO}_2 > \text{BiI}_3\text{-TiO}_2 > \text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$ cuya producción fue de 27, 26, 8 y 6 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$

respectivamente, logrando observar que en todos los casos se obtuvo mayor sinergia entre los materiales mejorando la actividad fotocatalítica del TiO₂.

15. Al adicionar el agente de sacrificio, la producción de Hidrógeno mejoró estratosféricamente en todos los casos, obteniendo una producción de 872, 657,576 y 369 $\mu\text{mol H}_2/\text{gr}$ para BiI₃-TiO₂, Pbl-TiO₂, PbS-TiO₂ y Bi₂S₃-TiO₂, respectivamente.
16. Se evaluó la actividad fotoquímica del agente de sacrificio para descartar que las producciones obtenidas al combinar el Na₂SO₃ con el composito fuesen solamente generación de Hidrógeno del agente de sacrificio, encontrando que dicha producción es notablemente menor, por lo cual se concluye que al adicionar el agente de sacrificio, la producción obtenida es atribuida a la sinergia que ejercen el fotocatalizador y el Na₂SO₃ en la reacción.
17. Se realizaron pruebas de fluorescencia a una solución de Ciprofloxacina, el agente de sacrificio y el composito. Esta técnica demuestra que a la molécula de prueba solamente se le adhieren protones por medio de la disminución de la intensidad en los espectros obtenidos, concluyendo que se producen una gran cantidad de protones por parte del fotocatalizador, los cuales son usados para la protonación de la Ciprofloxacina y por eso la intensidad de fluorescencia disminuye.
18. Se determinaron los radicales hidroxilo generados por medio de pruebas de fluorescencia usando Na₂SO₃ como agente de sacrificio, BiI₃-TiO₂ como fotocatalizador y Ácido Tereftálico como molécula de prueba, encontrando que

la intensidad de fluorescencia aumenta con la generación de radicales que son adheridos a la estructura de la molécula del Ácido Tereftálico, por lo cual se concluye que estas especies se generan durante las reacciones fotocatalíticas y ayudan a oxidar al agente de sacrificio.

19. La actividad fotocatalítica para la producción de Hidrógeno se ve favorecida con la adición del agente de sacrificio en la reacción, ya que éste es oxidado por los radicales hidroxilo que se generan a partir de la oxidación de la molécula de agua, razón por la cual quedan más electrones disponibles en la banda de conducción del fotocatalizador, los cuales reducen la suficiente cantidad de protones generados por el fotocatalizador, obteniendo finalmente Hidrógeno molecular.

4.2.- Recomendaciones

Para dar continuación a esta investigación, se propone lo siguiente:

1. Hacer pruebas de degradación para medicamentos y colorantes.
2. Proponer otras rutas de síntesis y lavados para la obtención de los materiales.

3. Explorar con la variación de más factores a modificar para la síntesis por medio del método de inyección rápida como son temperatura de inyección, concentración de precursores, variación de surfactantes
4. Explorar otros métodos de impregnación.
5. Variar más factores para el método de impregnación empleado, como presión y tiempo de impregnación.
6. Caracterizar la fase no identificada de Pbl por otras técnicas que nos permitan conocer más sobre el material, como XPS.
7. Realizar pruebas fotocatalíticas en forma de película con los materiales sintetizados.
8. Explorar con otros catalizadores para la producción de Hidrógeno empleando los cocatalizadores sintetizados en el presente trabajo de investigación.
9. Realizar pruebas de fluorescencia a los materiales para conocer la longitud de onda específica a la que pueden excitarse.
10. Explorar diferentes relaciones de fotocatalizador-solución en las pruebas para la producción de Hidrógeno.

11. Realizar pruebas de cromatografía de líquidos para conocer los intermediarios y especies generadas al usar el agente de sacrificio.

12. Explorar otros agentes de sacrificio como Na_2S y la combinación de Na_2S - Na_2SO_3 , entre otros.

REFERENCIAS

1. Wang, W., Tadé, M. y Shao, Z. (2015). Research progress of perovskite materials in photocatalysis and photovoltaics related energy conversion and environmental treatment. Royal Society Of Chemistry. Vol. 44, p. 5371–5408. Disponible en: <http://doi.org/10.1039/c5cs00113g>.
2. Naya, D. (2010). Influencia de los agentes de sacrificio en la producción de H₂ mediante descomposición fotocatalítica de agua con Pt/TiO₂. Tesis de maestría. Universidad Rey Juan Carlos. Madrid, España.
3. Gutiérrez, L. (2005). El Hidrógeno, combustible del futuro. Revista Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales. Vol. 99, p. 49–67.
4. Chen, X. et al. (2010). Semiconductor based Photocatalytic Hydrogen Generation. Chemical Reviews. Vol. 110, núm. 11, p. 6503–6570. Disponible en: <http://doi.org/10.1021/cr1001645>.
5. Chaubey, R. et al. (2013). A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 23, p. 443–462. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.rser.2013.02.019>.
6. Maeda, K. (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Vol. 12, núm. 4, p. 237–268. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>.
7. Mao, S., Shen, S. y Guo, L. (2012). Nanomaterials for renewable hydrogen production, storage and utilization. Progress in Natural Science: Materials International. Vol. 22, núm. 6, p. 522–534. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.12.003>.
8. Fujishima, A. y Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature. Vol. 238, p. 37–38.

9. Jaramillo, C. y Taborda, G. (2006). La Fotocatálisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Revista Universidad de Caldas*. Vol. 10, p.71–88.
10. S., Yeong, W., y Jason, J. (2011). Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. Vol. 86, núm. 9, p. 1130–1158. Disponible en: <http://doi.org/10.1002/jctb.2636>
11. Rauf, M. y Ashraf, S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 151, núm. 3, p. 10–18. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>.
12. Blanco, J., Malato, S. y Estrada, C. (2007). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. *Solar Energy*. Vol. 67, p. 317–330.
13. Amparo, L. y Santos, P. (2004). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquía*. Vol. 32, p. 51–61.
14. Shultz, B. (2014). Quantum Dots and Modern Electronics. *Chemistry of Materials*. Vol. 16, núm. 1, p. 1–25.
15. Hernández, L. (2013). Estudio de la obtención de nanopartículas de PbS. Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis de maestría. Nuevo León, México.
16. Li, Y. et al. (2006). High-Yield Fabrication and Electrochemical Characterization of Tetrapodal CdSe, CdTe, and CdSexTe1-x Nanocrystals. *Advanced Functional Materials*. Vol. 16, p. 1705–1716. Disponible en: <http://doi.org/10.1002/adfm.200500678>.
17. Osterloh, F. (2013). Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Chemical Society Reviews*. Vol. 42, p. 2294–2320. Disponible en: <http://doi.org/10.1039/c2cs35266d>.
18. Bursten, B. (2004). *Química la ciencia central* (Novena edición). Ciudad de México, México: Pearson Prentice Hall.
19. Galin´ska, A. y Walendziewski, J. (2005). Photocatalytic Water Splitting over Pt-TiO₂ in the presence of Sacrificial Reagents. *Energy & Fuels*. Vol. 19, p.1143–1147.

20. Ni, M., Leung, M. y Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. Elsevier. Vol. 11, p. 401–425. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>.
21. Kudo, A. y Miseki, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. Chemical Society Reviews. Vol. 38, p. 253–278. Disponible en: <http://doi.org/10.1039/B800489G>.
22. Ahumada, R. (2014). Crecimiento y caracterización de películas de óxido de Zinc por “sputtering” para su potencial aplicación en fotocatalisis. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León. Nuevo León, México.
23. Rodríguez, J. et al. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. In Solar Safe Water. Vol. 15, p. 135–152.
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. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.09.032>.
25. Gómez, C. (2015). Synthesis and characterization of spinel-type aluminates MA₂O₄ (M=Mg, Sr and Ba) for its application in photocatalytic hydrogen production. Elsevier. Vol. 4.
26. Suk, J., Won, D., y Sung, J. (2007). CdS–AgGaS₂ photocatalytic diodes for hydrogen production from aqueous Na₂S/Na₂SO₃ electrolyte solution under visible light. Elsevier. Vol. 120, p. 174–181. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.07.052>.
27. Suk, J. et al. (2008). Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO₂ nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 33, núm. 21, p. 5975–5980. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.105>.
28. Jang, J. S. et al. (2007). Optimization of CdS/TiO₂ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from Na₂S/Na₂SO₃ aqueous electrolyte solution under visible light ($\lambda \geq 420$ nm). Elsevier. Vol. 188, p. 112–119. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.11.027>.
29. Daghri, R., Drogui, P., y Robert, D. (2013). Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. I&EC Research, Vol. 52, p. 3581–3599.

30. Ryu, J., y Choi, W. (2008). Substrate-Specific Photocatalytic Activities of TiO₂ and Multiactivity Test for Water Treatment Application. *Environmental science technology*. Vol. 42, núm 1, p. 294–300.
31. Li, D. et al. (2005). Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO₂ Photocatalysts. 2. Optical Characterization, Photocatalysis and Potential Application to Air Purification. *Chemistry of Materials*. Vol. 17, núm. 4, p. 2596–2602.
32. Deng, D. et al. (2009). Green energy storage materials: Nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries. *Energy & environmental science*. Vol. 2, p. 818–837. Disponible en: <http://doi.org/10.1039/b823474d>.
33. Tatsuma, T. et al. (2002). Energy Storage of TiO₂-WO₃ Photocatalysis Systems in the Gas Phase. *Journal of American Chemical Society*. Vol. 10, p. 7777–7779.
34. Keleher, J. et al. (2002). Photo-catalytic preparation of silver-coated TiO₂ particles for antibacterial applications. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. Vol. 18, p. 133–139.
35. Rehman, S. et al. (2009). Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *ELSEVIER*. Vol. 170, p. 560–569. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.064>.
36. Ge, M. et al. (2016). A review of one-dimensional TiO₂ nanostructured materials for environmental and energy applications. *Journal of Materials Chemistry A: Materials for Energy and Sustainability*. Vol. 4, p. 6772–6801. Disponible en: <http://doi.org/10.1039/C5TA09323F>.
37. Miller, R. J. et al. (2012). TiO₂ Nanoparticles Are Phototoxic to Marine Phytoplankton. *Journal Plosone*. Vol.7, núm. 1. Disponible en: <http://doi.org/10.1371/journal.pone.0030321>.
38. Chen, Y. et al. (2010). Effects of cocatalysts on photocatalytic properties of La doped Cd₂TaGaO₆ photocatalysts for hydrogen evolution from ethanol aqueous solution. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 35, núm. 13, p. 7029–7035. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.059>.
39. Ran, J. et al. (2014). Earth-abundant cocatalysts for semiconductor based photocatalytic water splitting. *Chemical Society Reviews*. Vol. 43, p. 7787–7812. Disponible en: <http://doi.org/10.1039/C3CS60425J>.

40. Liu, E. et al. (2014). Plasmonic Ag deposited TiO₂ nano-sheet film for enhanced photocatalytic hydrogen production by water splitting. *Nanotechnology*. Vol. 25, núm. 16, p.1-10. Disponible en: <http://doi.org/10.1088/0957-4484/25/16/165401>.
41. Yu, J., Qi, L. y Jaroniec, M. (2010). Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting over Pt/TiO₂ Nanosheets with Exposed (001) Facets. *The Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 114, p. 13118–13125.
42. Wang, Y. et al. (2010). Sonochemical Hydrogen Production Efficiently Catalyzed by Au/TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 114, p. 17728–17733.
43. Velasco-Arias, D. (2003). Obtención y caracterización de nanoestructuras de bismuto cero-valente, óxido de bismuto y molibdato de bismuto, por métodos coloidales. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de México. Ciudad de México, México.
44. Cao, S., Zhou, P. y Yu, J. (2014). Recent advances in visible light Bi-based photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*. Vol. 35, núm. 7, p. 989–1007. Disponible en: [http://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60075-9](http://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60075-9).
45. Stoumpos, C. C., Malliakas, C. D. y Kanatzidis, M. G. (2013). Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties. *Inorganic Chemistry*, Vol. 52, núm. 15, p. 9019–38. Disponible en: <http://doi.org/10.1021/ic401215x>.
46. La toxicidad del plomo. Recuperado el 7 de mayo del 2016, de <http://www.atsdr.cdc.gov>.
47. NORMA Oficial Mexicana NOM-199-SSA1-2000. Secretaría de Salud. Salud ambiental. Niveles de plomo en sangre y acciones como criterios para proteger la salud de la población expuesta no ocupacionalmente. *Diario Oficial de la Federación*, 02 de Mayo del 2014.
48. Osterloh, F. E. (2012). Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Chemical Society Reviews*. Vol. 42, p. 2294–2320. Disponible en: <http://doi.org/10.1039/c2cs35266d>.
49. García, D. et al. (2010). Aplicaciones de la nanotecnología en fuentes alternas de energía. *Ingenierías*, XIII. Vol. 49, p. 53–62.

50. Fang, Z. et al. (2011). Epitaxial growth of CdS nanoparticle on Bi₂S₃ nanowire and photocatalytic application of the heterostructure. *Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 115, núm. 29, p. 13968–13976. Disponible en: <http://doi.org/10.1021/jp112259p>.
51. Choi, S. H. et al. (2009). Simple and generalized synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals. *Advanced Functional Materials*. Vol. 19, p. 1645–1649. Disponible en: <http://doi.org/10.1002/adfm.200800832>.
52. Wang, C. et al. (2011). Size-dependent photocatalytic reduction of CO₂ with PbS quantum dot sensitized TiO₂ heterostructured photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*. Vol. 21, núm. 35, p. 13452. Disponible en: <http://doi.org/10.1039/c1jm12367j>.
53. Ratanatawanate, C., Tao, Y. y Balkus, K. J. (2009). Photocatalytic Activity of PbS Quantum Dot/TiO₂ Nanotube Composites. *Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 113, p. 10755–10760.
54. Li, L. et al. (2015). Enhance photoelectrochemical hydrogen-generation activity and stability of TiO₂ nanorod arrays sensitized by PbS and CdS quantum dots under UV-visible light. *Nanoscale Research Letters*. Vol. 10, núm. 418. Disponible en: <http://doi.org/10.1186/s11671-015-1129-3>.
55. García-Mendoza, C. et al. (2016). Suitable preparation of Bi₂S₃ nanorods-TiO₂ heterojunction semiconductors with improved photocatalytic hydrogen production from water/methanol decomposition. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. Vol. 91, p. 2198-2204. Disponible en: <http://doi.org/10.1002/jctb.4979>.
56. Kim, J. y Kang, M. (2012). High photocatalytic hydrogen production over the band gap-tuned urchin-like Bi₂S₃-loaded TiO₂ composites system. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 37, núm. 10, p. 8249–8256. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.057>.
57. Brahim, R. et al. (2007). Visible light induced hydrogen evolution over the heterosystem Bi₂S₃/TiO₂. *Catalysis Today*. Vol. 122, p. 62–65. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.030>.
58. Wu, L. M. et al. (2009). Structural overview and structure–property relationships of iodoplumbate and iodobismuthate. *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 253, núm. 23-24, p. 2787–2804. Disponible en: <http://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.08.003>.
59. Sengupta, A., Mandal, K. C. y Zhang, J. Z. (2000). Ultrafast Electronic Relaxation Dynamics in Layered Iodide Semiconductors: A Comparative Study of Colloidal BiI₃ and PbI₂ Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 104, p. 9396–9403.

60. Brandt, R. E. et al. (2015). Investigation of Bismuth Triiodide (BiI₃) for Photovoltaic Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. Vol. 6, núm. 21, p. 4297–4302. Disponible en: <http://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02022>.
61. Deich, V. y Roth, M. (1996). Improved performance lead iodide nuclear radiation detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. Vol. 380, p. 169–172. Disponible en: [http://doi.org/10.1016/S0168-9002\(96\)00303-8](http://doi.org/10.1016/S0168-9002(96)00303-8)
62. Mu, R. et al. (1996). Chemical and Size Characterization of Layered Lead Iodide Quantum Dots via Optical Spectroscopy and Atomic Force Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry*. Vol. 100, núm. 51, p. 19927–19932. Disponible en: <http://doi.org/10.1021/jp960605a>.
63. Reduction, P. y Reagents, S. (2006). Photochemical Reduction and Oxidation of Water Including Sacrificial Reagents and Pt/TiO₂ Catalyst. *Energy & Fuels*. Vol 20, núm. 6, p. 2289–2292. Disponible en: [10.1021/ef060174n](http://doi.org/10.1021/ef060174n).
64. Scheider J. y Bahnemann, D. (2013). Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. Vol. 4, núm. 20, p. 3479–3483. Disponible en: <http://doi.org/10.1021/jz4018199>.
65. Brundle, C. R., Charles A. Evans, J. y Wilson, S. (1992). *Encyclopedia of materials characterization*. New York, United States of America: Manning Publications Co.
66. Rodríguez, J. (2016). Depósito de materiales semiconductores sobre sustratos vítreos para su uso en procesos fotoinducidos. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, México.
67. Franzman, M. A. y Brutchey, R. L. (2009). Solution-phase synthesis of well-defined indium sulfide nanorods. *Chemistry of Materials*. Vol. 21, núm. 9, p. 1790–1792. Disponible en: <http://doi.org/10.1021/cm9002004>.
68. Krol, R. y Grätzel, M. (2012). *Photoelectro-chemical Hydrogen Production*. Editorial Springer. ISBN 978-1-4614-1379-0. Disponible en: <http://doi.org/10.1007/978-1-4614-1380-6>.
69. Castro, T. et al. (1990). Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters. *Physical Review B*. Vol. 42, núm. 13, p. 8548–8556. Disponible en: <http://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.8548>.

70. Bubenhofer, S. B. et al. (2012). Large-Scale Synthesis of PbS–TiO₂ Heterojunction Nanoparticles in a Single Step for Solar Cell Application. *The Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 116, p. 16264–16270.
71. Wang, Y. et al. (2012). Shape-controlled synthesis of PbS nanocrystals via a simple one-step process. *Langmuir*. Vol. 28, núm. 47, p. 16436–16443. Disponible en: <http://doi.org/10.1021/la303738u>.
72. Sandroff, C. J. (1986). Clusters in solution: Growth and optical properties of layered semiconductors with hexagonal and honeycombed structures. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 85, núm. 9, p. 5337–5380. Disponible en: <http://doi.org/10.1063/1.451677>.
73. Ferreira da Silva, A. et al. (1996). Optical determination of the direct bandgap energy of lead iodide crystals. *Applied Physics Letters*. Vol. 69, núm. 13. Disponible en: <http://doi.org/10.1063/1.117625>.
74. Mousa, A. (2011). Synthesis and Characterization of PbS Quantum Dots. Tesis de maestría. Lund University. Lund, Seecia.
75. Wan, Y. et al. (2016). 3D Bi₂S₃ salix leaf-like nanosheet/TiO₂ nanorod branched heterostructure arrays for improving photoelectrochemical properties. *CrystEngComm*. Vol. 18, núm. 9, p. 1577–1584. Disponible en: <http://doi.org/10.1039/C5CE02252E>.
76. Yu, J., Hai, Y. y Cheng, B. (2011). Enhanced photocatalytic H₂-production activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ cluster modification. *Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 115, núm. 11, p. 4953–4958. Disponible en: <http://doi.org/10.1021/jp111562d>.
77. Sekiyama, H. et al. Sulfur K-Edge Absorption Spectra of NaSO₄, Na₂SO₃, Na₂S₂O₃ and Na₂S₂O_x (x=5–8). *Journal of The Chemical Society of Japan*. Vol. 59, p. 575–579, 1986.
78. Yang, R. et al. (2003). Medium effects on fluorescence of ciprofloxacin hydrochloride. *Elsevier*. Vol. 59, p. 2323–2332. Disponible en: [http://doi.org/10.1016/S1386-1425\(03\)00059-3](http://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00059-3).
79. Polishchuk, A. V. et al. (2012). Spectroscopic and photophysical properties of protonated forms of some fluoroquinolones in solutions. *Journal of Fluorescence*. Vol. 22, p. 373–379. Disponible en: <http://doi.org/10.1007/s10895-011-0969-1>.

80. Seiji, K. et al. (2012). Measurement of OH Radicals in Aqueous Solution Produced by Atmospheric plasma pressure jet. *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*. Vol. 6, p. 166–171.

81. Yu, J., Qi, L. y Jaroniec, M. (2010). Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets. *The Journal of Physical Chemistry C*. Vol. 114, p. 13118–13125. Disponible en: <http://doi.org/10.1021/jp104488b>.

ANEXOS

A.1. Caracterización y comparación de PbI_2 y PbI .

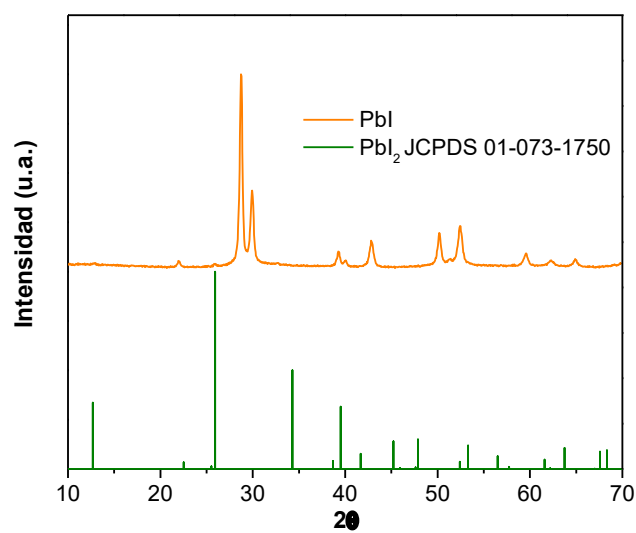


Figura A.1. Patrón de Difracción de Rayos X para PbI y la tarjeta reportada para PbI_2 .

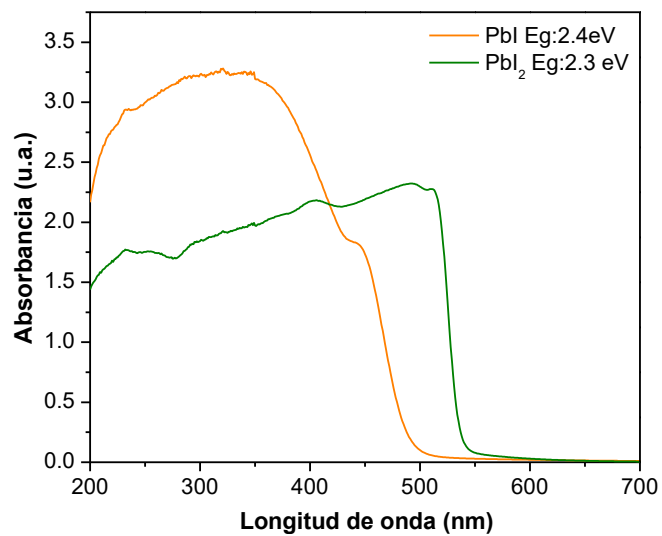


Figura A.2. Espectros de absorbancia obtenida por espectrofotometría Uv-Vis.

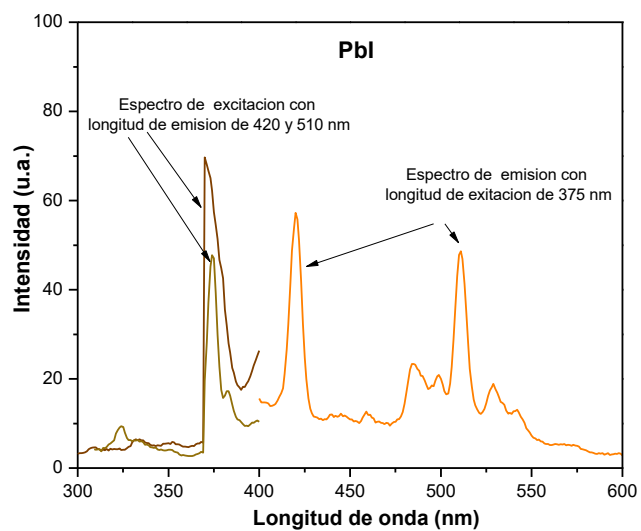


Figura A.3. Espectro de emisión y excitación para Pbl.

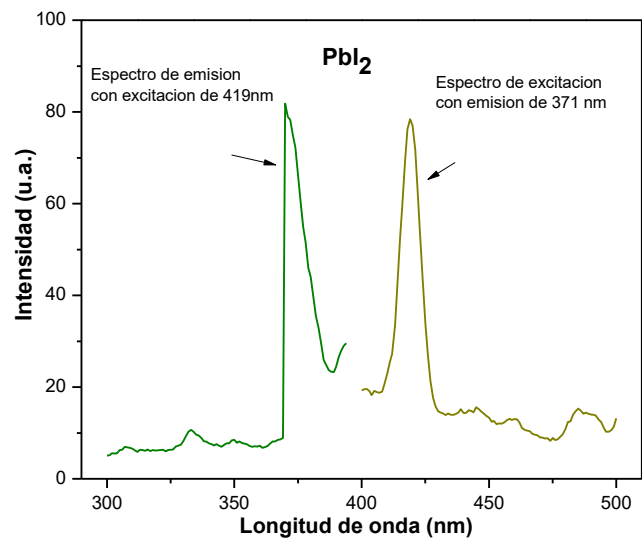


Figura A.4. Espectro de emisión y excitación para PbI₂.

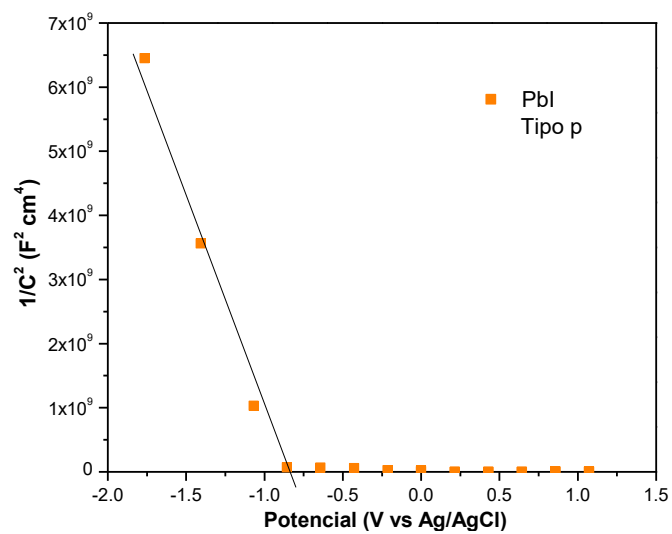


Figura A.5. Gráfico de Mott Schottky determinado por impedancia electroquímica para Pbi.

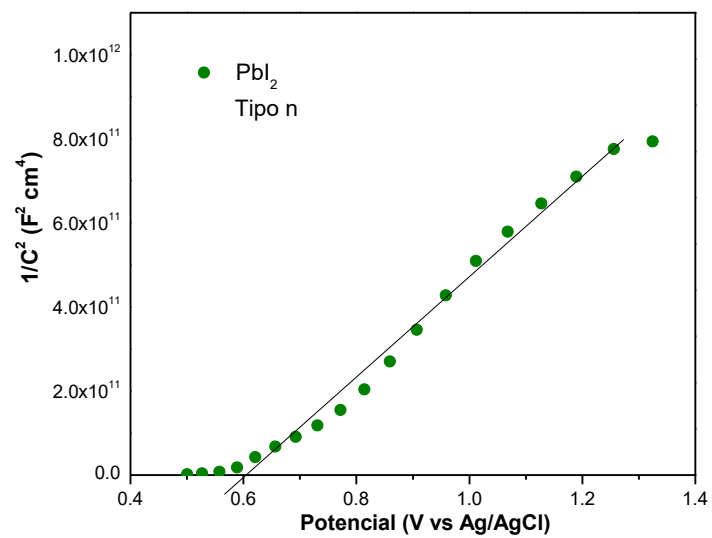


Figura A.6. Gráfico de Mott Schottky determinado por impedancia electroquímica para PbI_2 .

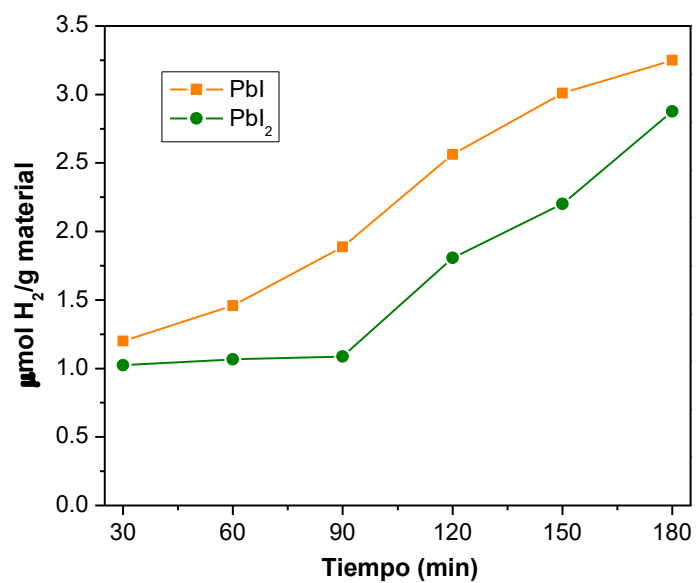


Figura A.7. Evolución de H_2 determinada por cromatografía de gases para PbI y PbI_2 .

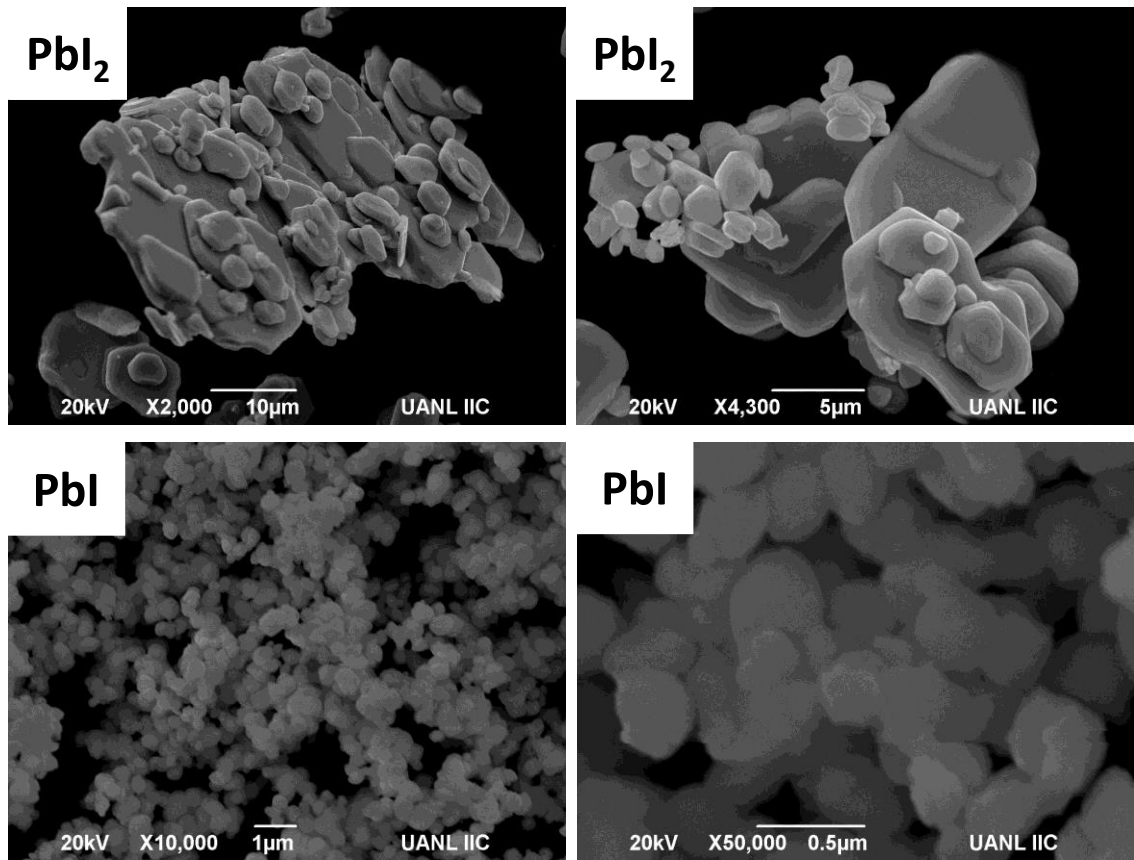


Figura A.8. Micrografía obtenidas por MEB para el análisis morfológico y tamaño de partícula de PbI y PbI_2 .

A.2. Determinación de la absorbancia para los composites con tiempo de impregnación a 8 y 4 horas.

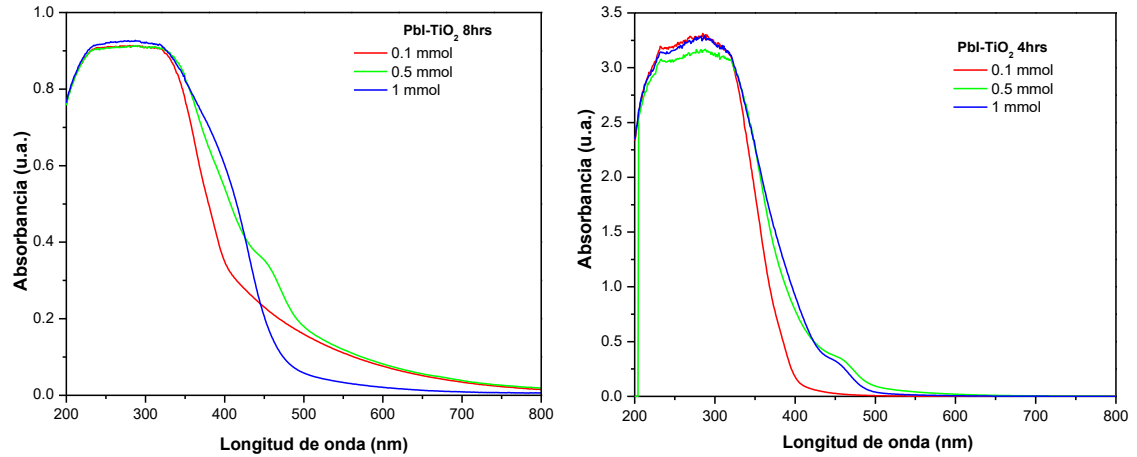


Figura A.9. Espectros de absorbancia obtenida por espectrofotometría Uv-Vis para Pbl-TiO₂.

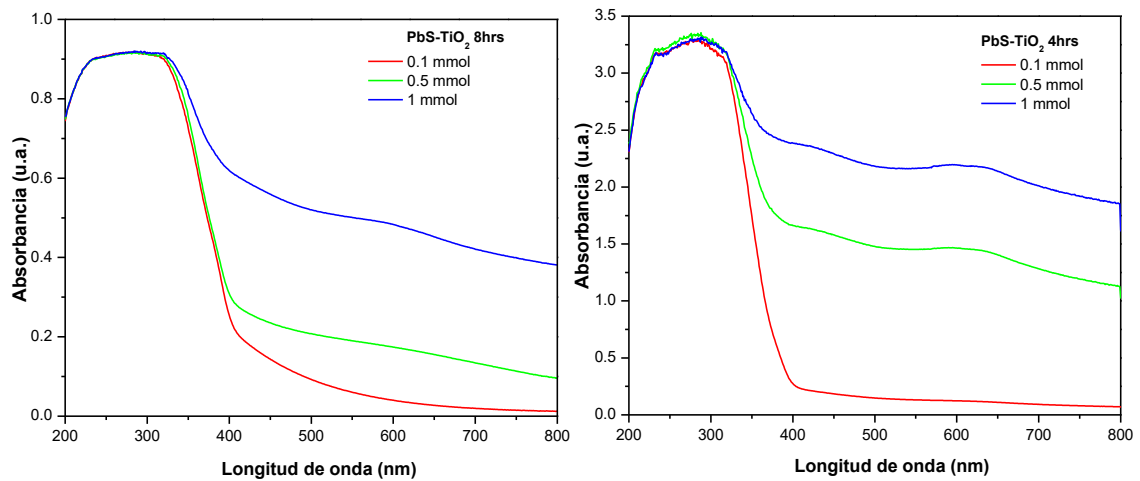


Figura A.10. Espectros de absorbancia obtenida por espectrofotometría Uv-Vis para PbS-TiO₂

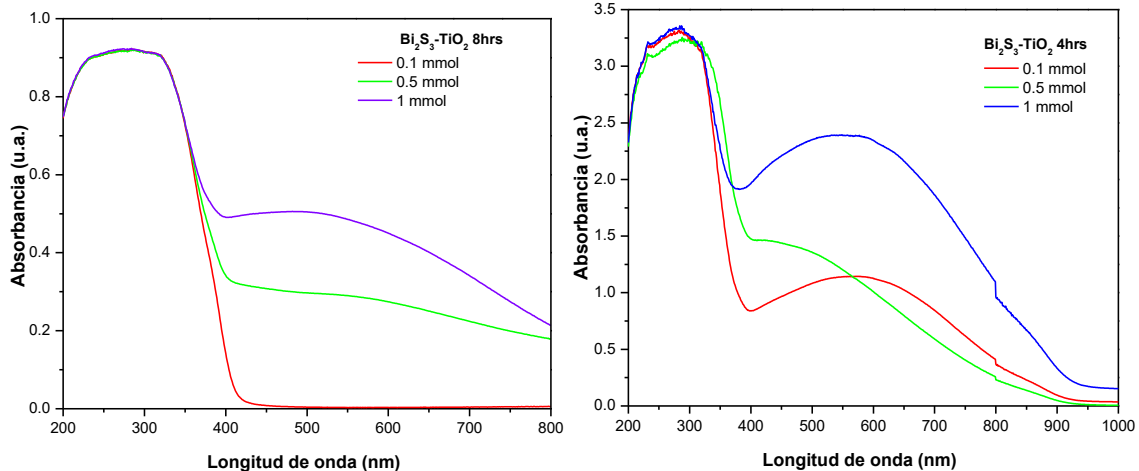


Figura A.11. Espectros de absorbancia obtenida por espectrofotometría Uv-Vis para Bi₂S₃-TiO₂

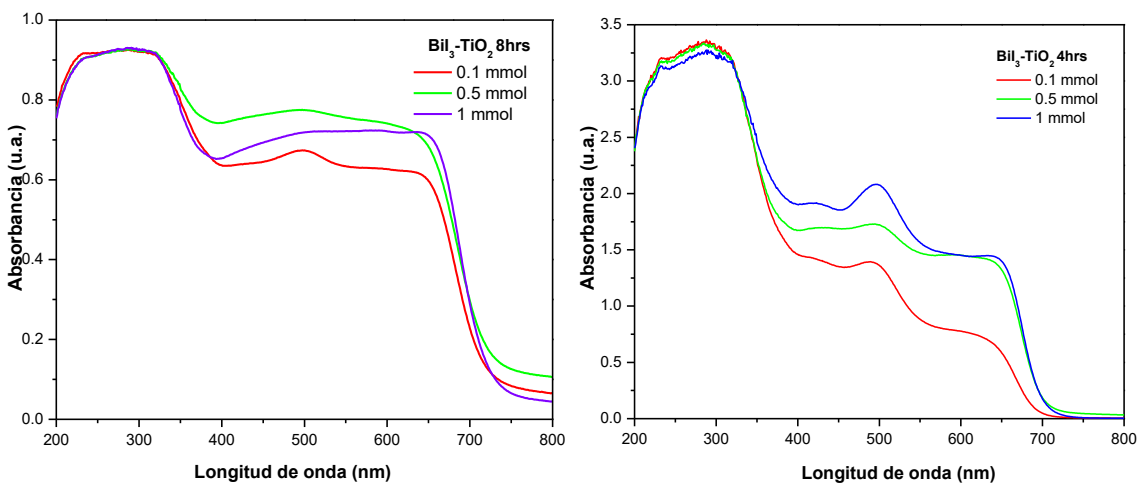


Figura A.12. Espectros de absorbancia obtenida por espectrofotometría Uv-Vis para BiI₃-TiO₂.

A.3. Patrones de difracción de Rayos X para los composites con tiempo de impregnación a 8, 4 y 2 horas.

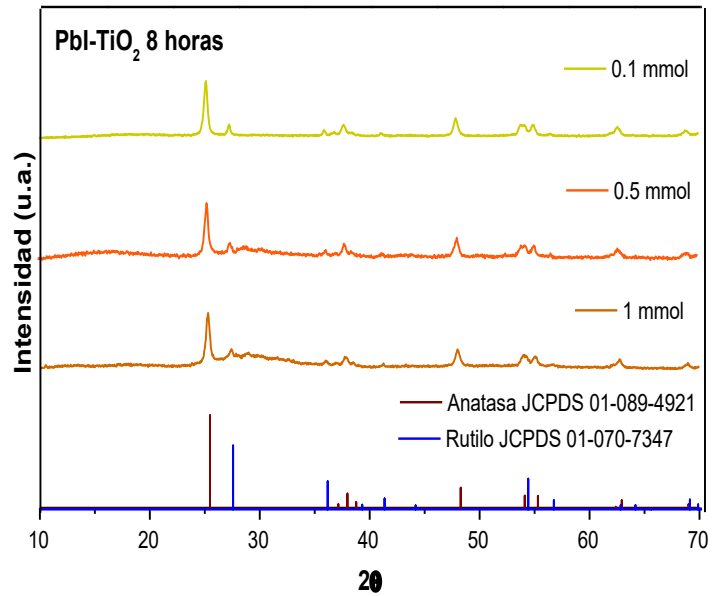


Figura A.13. Difractogramas de Pbl-TiO₂ a 8 horas de impregnación.

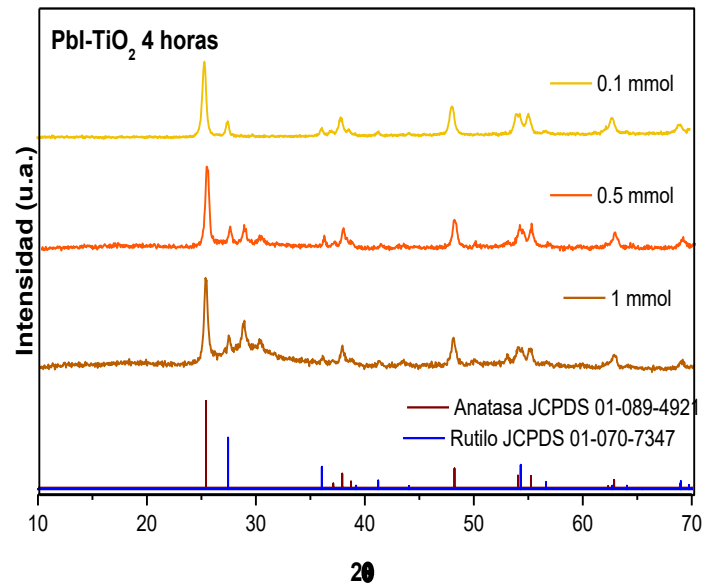


Figura A.14. Difractogramas de Pbl-TiO₂ a 4 horas de impregnación.

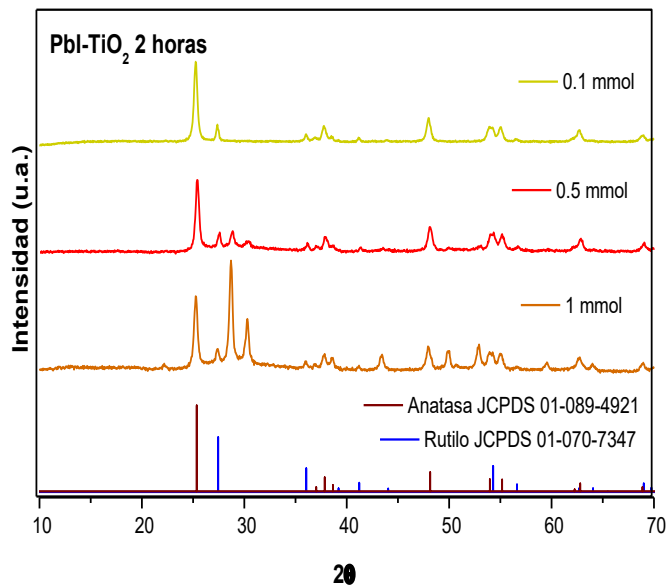


Figura A.15. Difractogramas de PbI-TiO₂ a 2 horas de impregnación.

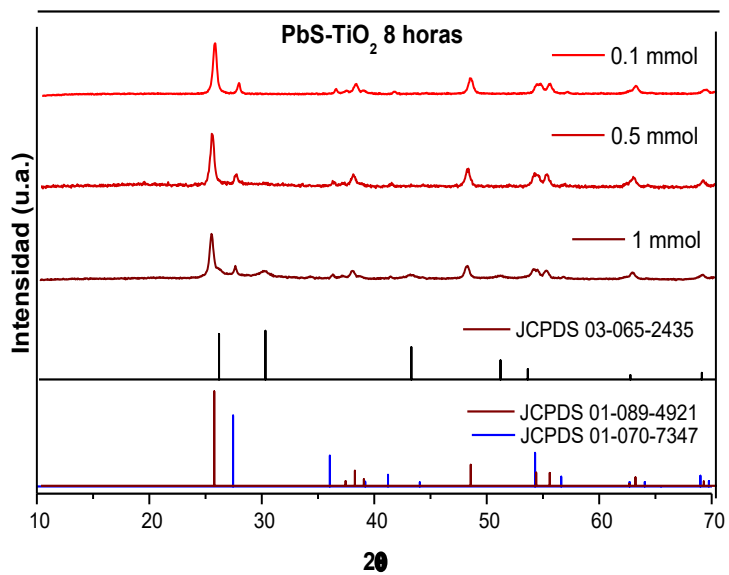


Figura A.16. Difractogramas de PbS-TiO₂ a 8 horas de impregnación.

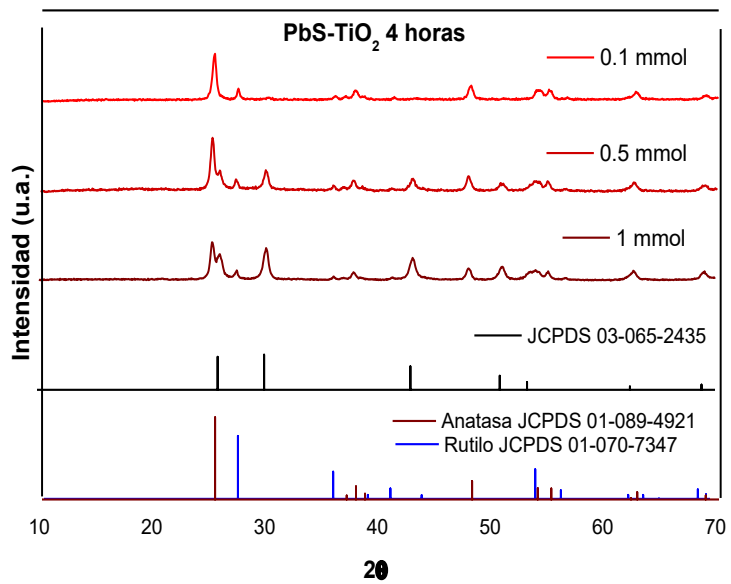


Figura A.17. Difractogramas de PbS-TiO₂ a 4 horas de impregnación.

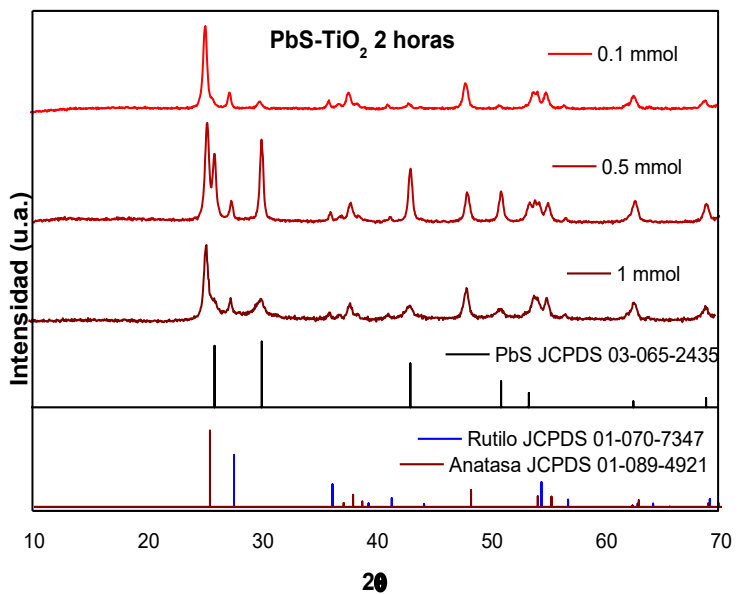


Figura A.18. Difractogramas de PbS-TiO₂ a 2 horas de impregnación.

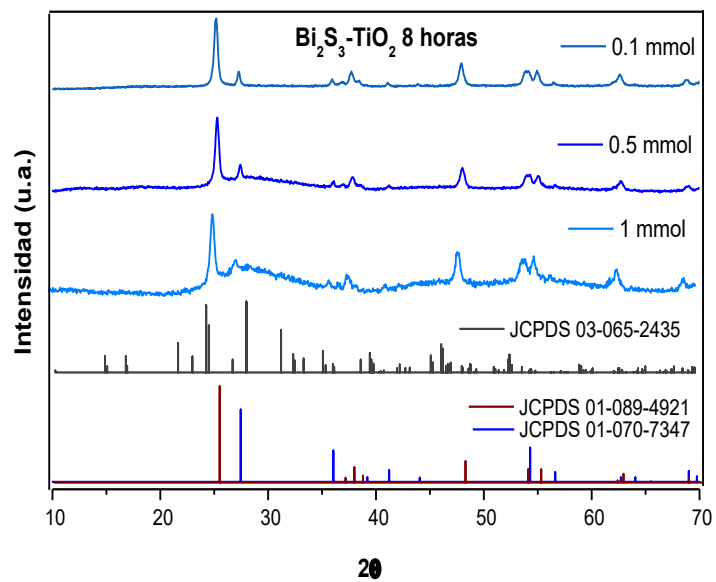


Figura A.19. Difractogramas de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$ a 8 horas de impregnación.

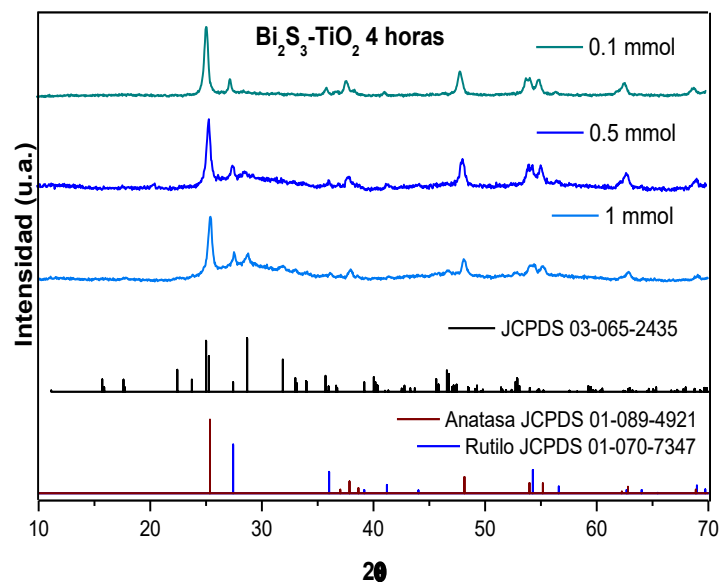


Figura A.20. Difractogramas de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$ a 4 horas de impregnación.

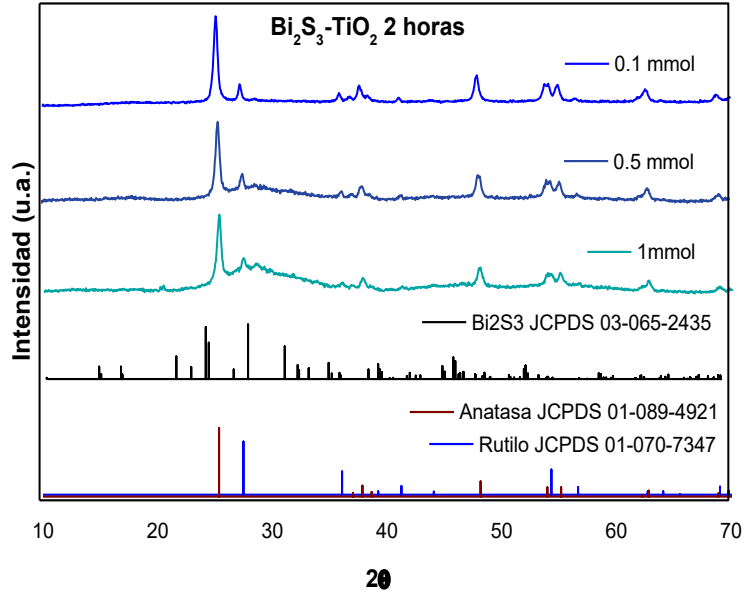


Figura A.21. Difractogramas de $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-TiO}_2$ a 2 horas de impregnación.

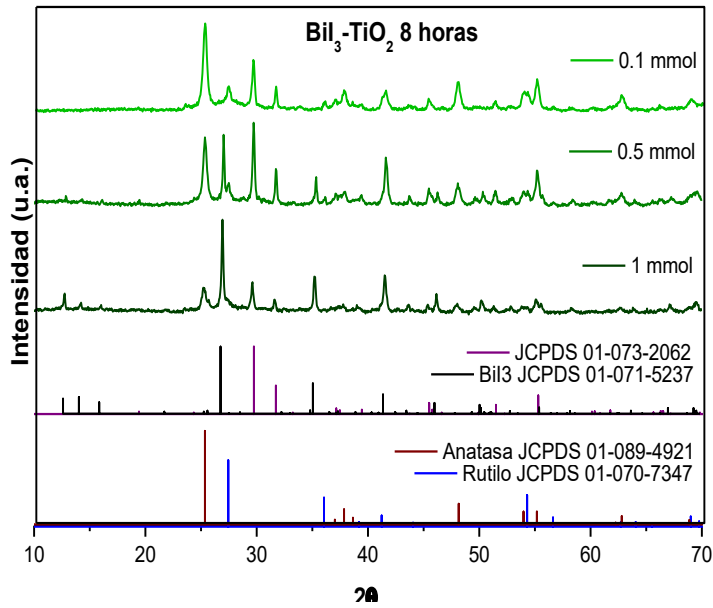


Figura A.22. Difractogramas de $\text{BiI}_3\text{-TiO}_2$ a 8 horas de impregnación.

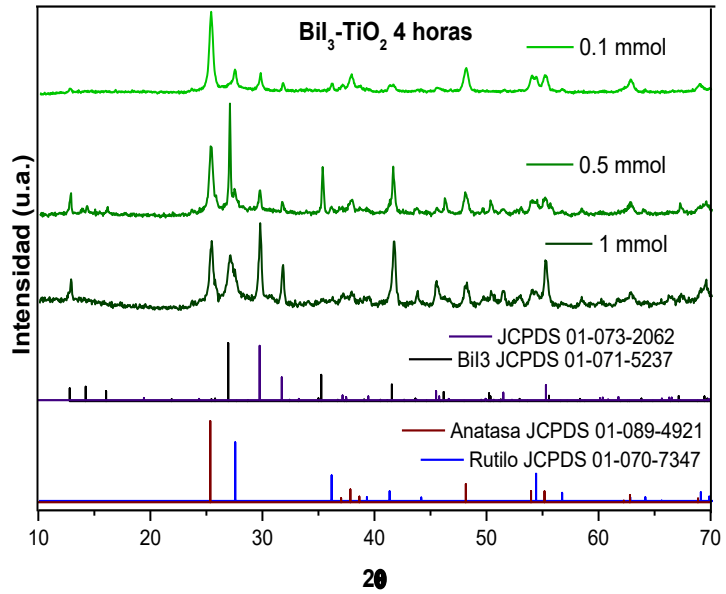


Figura A.23. Difractogramas de Bil₃-TiO₂ a 4 horas de impregnación.

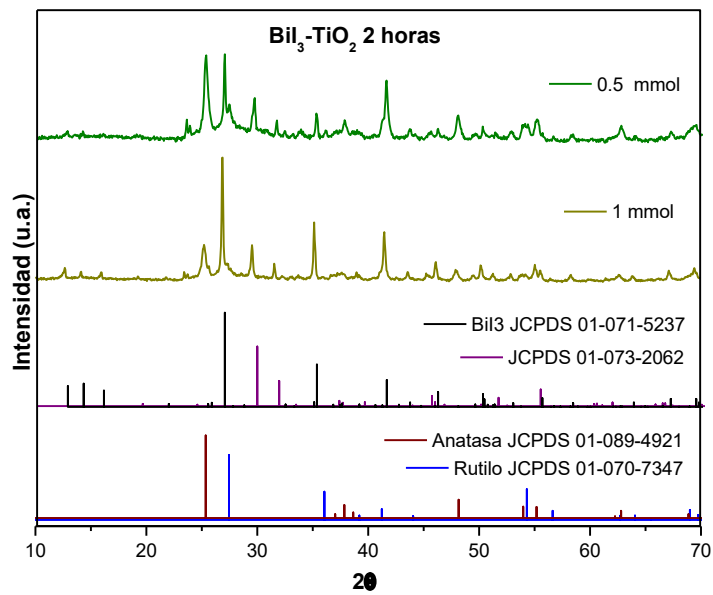


Figura A.24. Difractogramas de Bil₃-TiO₂ a 2 horas de impregnación.

PRESENTACIONES

PRESENTACIONES EN PÓSTER

- Presentación de póster en el seminario-taller: Desarrollo de materiales avanzados en la purificación de agua, producción de Hidrógeno y reducción de CO₂ mediante procesos fotocatalíticos y fotoelectrocatalíticos en la Facultad de Ciencias Químicas en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México, del 15 al 16 de Julio del 2016.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Diana García de la Cruz

Candidata para el Grado de
Maestra en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Tesis: SÍNTESIS DE MATERIALES BASE BISMUTO Y PLOMO UTILIZADOS
COMO COCATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
VÍA FOTOCATÁLISIS

25 AÑOS

Campo de Estudio: Ingeniería Ambiental

Biografía:

Nacida en Villahermosa, Tabasco el 5 de Agosto de 1990, hija de Alonso García Pérez y Enibia de la Cruz Sánchez.

Educación:

Egresada de la División Académica de Ciencias Biológicas, perteneciente a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, obteniendo el grado de Licenciada en Ingeniería Ambiental en 2012.

Experiencia Profesional:

Supervisor de S.S.P.A. en campo y técnico auxiliar de la Coordinación de S.S.P.A. en el departamento de Salud, Seguridad y Protección Ambiental en el año 2013, laborando en la empresa INPRO DEL SUERESTE S.A. DE C.V..

Técnico ambiental administrativo y de campo del departamento de Gestión Ambiental en el año 2012, laborando en la empresa ECOLÓGICA S.A. DE C.V.

Técnico ambiental de campo en el año 2011 en la empresa ECODAT S.A. DE C.V.