

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**APLICACIÓN DE LA HETEROUNIÓN ENTRE  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  EN  
PROCESOS FOTOCATALÍTICOS**

**Por**

**ING. JUAN CAMILO DE JESÚS JIMÉNEZ ÁLVAREZ**

**Como requisito parcial para obtener el grado de**

**MAESTRO EN CIENCIAS con orientación en Ingeniería Ambiental**

**ABRIL 2021**

**APLICACIÓN DE LA HETEROUNIÓN ENTRE  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  EN  
PROCESOS FOTOCATALÍTICOS**

**Aprobación de la Tesis**

**DR. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ**

DIRECTOR DE TESIS

**DR. DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ**

EVALUADOR

**DR. VÍCTOR JESÚS GALLEGOS SÁNCHEZ**

EVALUADOR

**DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL**

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

## RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de la aplicación de heterouniones entre  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  para determinar el efecto que tienen en su desempeño fotocatalítico para degradación de compuestos orgánicos y generación de hidrógeno. Para ambos casos se utilizó como técnica el uso de la fotocatalisis heterogénea. Los materiales preparados fueron evaluados fotocatalíticamente en la degradación de rodamina B, índigo carmín y tetraciclina, y su evolución para la producción de hidrógeno. La síntesis de las fases  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  se llevaron a cabo utilizando el método de reacción por estado sólido, las heterouniones fueron preparadas mediante mezcla física con la ayuda de molienda mecánica. La caracterización fue realizada empleando técnicas de rayos X, microscopía electrónica de barrido, fisisorción de nitrógeno, espectrofotometría de UV-vis y técnicas electroquímicas. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron empleando luz UV de 365 y 254 nm, y lámpara de xenón de 35 W.

De acuerdo con lo observado en los patrones de difracción de rayos X, se pudieron obtener las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sin presencia de impurezas. En relación con las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido, ambas fases presentan morfología irregular con un tamaño alrededor de 5 micras, al igual que las heterouniones formadas. La fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  presentó un valor de energía de banda prohibida de 3.9 eV, mientras que, para la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  fue de 4.2 eV. Con respecto al área superficial, tanto las fases como las heterouniones formadas, todas presentan valores en promedio de aproximadamente  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Mediante pruebas de electroquímica, empleando la

técnica de potencial a circuito abierto se encontró que tanto la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  como  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  corresponden a semiconductores de tipo n. Finalmente, se construyó el diagrama de bandas entre ambas fases, el cual arrojó una heterounión de tipo 1. En relación con las pruebas de degradación de contaminantes, tanto el  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  como el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presentaron actividad para la degradación de contaminantes orgánicos. Con respecto a las heterouniones, hubo un mayor porcentaje de degradación en relación con las fases solas. La heterounión que obtuvo el mejor resultado fue la que contenía un 50% de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y 50% de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . En cuanto a las pruebas de evolución de hidrógeno, la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , arrojó una producción de 13.1  $\mu\text{moles/g}$ , mientras que la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , presentó una actividad de 6.62  $\mu\text{moles/g}$  a las 3 horas de reacción. Asimismo, se evaluaron las heterouniones encontrando que la mezcla con 60% de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y 40% de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presentó la mayor producción de hidrógeno con una actividad de 32.28  $\mu\text{moles H}_2/\text{g}$ , es decir, mayor que las fases solas.

En conclusión, se encontró que los materiales cerámicos funcionales, heterouniones de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , presentaron actividad fotocatalítica para la degradación de compuestos orgánicos y en la reacción de producción de hidrógeno. Además, se comprobó que la formación de heterouniones entre estos dos compuestos, favorece a un aumento en el porcentaje de la eficiencia fotocatalítica.

---

**Dr. Isaías Juárez Ramírez**  
**Director de Tesis**

## **AGRADECIMIENTOS**

- A mis padres, Rafael Jiménez Larrarte y Carmen Álvarez Soto, por brindarme su amor, apoyo y comprensión, además por inculcarme valores para ser cada día una mejor persona.
- A mi asesor de tesis, Dr. Isaias Juarez Ramirez, por confiar en mí y darme el honor de poder trabajar con él, más aún por sus valiosos comentarios y opiniones sobre este proyecto y para con la vida.
- A todo el equipo del Departamento de Ecomateriales y Energía de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL, por darme la oportunidad de trabajar y hacer uso de sus instalaciones e infraestructura para sacar adelante este trabajo.
- Estoy especialmente agradecido con mis compañero de maestría: Ana Marissa De La Fuente, Bianca Esquivel, Gabriel Angulo y Flavio Tais Montes por su gran amistad y momentos compartidos.
- En particular, me gustaria dar las gracias a Maribel Gomez, sus hijas y sobrina por abrirme las puertas de su hogar y recibirme como un integrante más de su familia cuando recién llegaba a la ciudad.
- A toda mi familia y amistades que siempre tuvieron una palabra de aliento en momentos difíciles.
- Al Conacyt por haberme otorgado una beca para realizar esta investigación, (becario No. 983853).

*¡Y que la gloria sea para Jesús!*

# CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	14
1.1 Generalidades.....	15
1.2 Métodos de descontaminación para aguas residuales.....	17
1.2.1 Procesos convencionales.....	17
1.2.2 Procesos avanzados de oxidación (PAO's).....	18
1.3 Degradación de contaminantes orgánicos mediante el uso de procesos fotocatalíticos.....	18
1.4 Problemática ambiental en el sector energético.....	19
1.5 Producción de Hidrógeno mediante el uso de la fotocatálisis.....	20
1.6 Uso de heterouniones en procesos fotocatalíticos.....	22
1.7 Justificación.....	24
1.8 Hipótesis.....	25
1.9 Objetivos.....	26
1.9.1 Objetivo general.....	26
1.9.2 Objetivos específicos.....	26
2. METODOS EXPERIMENTALES.....	27
2.1 Síntesis de los compuestos.....	28
2.1.1 Preparación de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .....	29
2.1.2 Preparación de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	29
2.1.3 Preparación de heterouniones entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	29
2.1.4 Preparación de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO).....	30
2.1.5 Preparación de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ + 10% Óxido de Tántalo.....	30
2.1.6 Molienda mecánica de alta energía.....	30
2.2 Caracterización de los materiales.....	31

2.2.1	Difracción de rayos-X (DRX).....	32
2.2.2	Espectrofotometría de UV-Vis .....	32
2.2.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	32
2.2.4	Fisorción de Nitrógeno (BET).....	33
2.2.5	Caracterización electroquímica.....	33
2.3	Pruebas fotocatalíticas de degradación de contaminantes orgánicos.....	33
2.3.1	Prueba de fotólisis .....	33
2.4	Producción fotocatalítica de Hidrógeno.....	35
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
3.1	MATERIAL: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y sus heterouniones.....	38
3.1.1	Estructura determinada por Difracción de rayos-X .....	38
3.1.1.1	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .....	38
3.1.1.2	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	40
3.1.1.3	Heterouniones entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	42
3.1.2	Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (MEB) ..	44
3.1.2.1	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .....	44
3.1.2.2	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	46
3.1.2.3	Heterouniones entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	49
3.1.3	Análisis de UV-Vis para determinación el valor de $E_g$ .....	50
3.1.3.1	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	51
3.1.3.2	Heterouniones entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	53
3.1.4	Área superficial específica por el Método BET .....	56
3.1.4.1	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y sus heterouniones .....	56
3.1.5	Comportamiento electroquímico y estructura electrónica de bandas	59
3.1.5.1	Voltamperometría cíclica de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	60

3.1.5.2	Voltamperometría lineal de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	61
3.1.5.3	Potencial a circuito abierto de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	63
3.1.5.4	Cronoamperometría de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	64
3.1.5.5	Mott-Schottky de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	65
3.1.5.6	Diagrama de bandas entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	66
3.1.6	Desempeño fotocatalítico para la degradación de contaminantes orgánicos.....	68
3.1.6.1	Degradación de Índigo Carmín .....	69
3.1.6.2	Degradación de Rodamina B.....	75
3.1.6.3	Degradación de Tetraciclina .....	77
3.1.7	Producción fotocatalítica de Hidrógeno .....	79
3.1.7.1	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	79
3.1.7.2	Heterouniones entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	82
3.2	MATERIAL: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .....	83
3.2.1	Caracterización Estructural Mediante Difracción de rayos X .....	83
3.2.2	Análisis de la Morfología por Microscopía electrónica de barrido (MEB)	84
3.2.3	Valores de Área Superficial Específica Obtenidos por el Método BET	85
3.2.4	Producción fotocatalítica de Hidrógeno .....	86
3.3	MATERIAL: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ con Óxido de Tántalo .....	88
3.3.1	Caracterización Estructural Mediante Difracción de rayos X .....	88
3.3.2	Morfología por Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	89
3.3.3	Valores de Área Superficial Específica por el Método BET .....	90
3.3.4	Producción fotocatalítica de Hidrógeno .....	90
4.	CONCLUSIONES.....	93

4.1 CONCLUSIONES.....	94
4.2 RECOMENDACIONES .....	95
REFERENCIAS.....	96

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de la síntesis de los compuestos del presente estudio. .....	31
Figura 2. Difractograma de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en polvo por estado sólido a $1200^\circ\text{C}$ con ayuda de molienda mecánica intermedia a 300 RPM. ....	39
Figura 3. Difractograma de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ en polvo por estado sólido a $950^\circ\text{C}$ con molienda mecánica intermedia a 300 RPM. ....	40
Figura 4. Difractograma de las mezclas entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . ....	42
Figura 5. Micrografías de la fase de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .....	45
Figura 6. Composición de la fase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ por medio de la técnica EDS.....	45
Figura 7. Micrografías de la fase de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . ....	47
Figura 8. Composición de la fase $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ por medio de la técnica EDS. ....	47
Figura 9. Micrografías de las heterouniones formadas entre las fases de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . ....	50
Figura 10. Curva de absorbancia y valor de energía de banda prohibida de: a) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y b) $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . ....	52
Figura 11. Determinación de la energía de banda prohibida de las heterouniones. .....	55

Figura 12. Isotherma de adsorción-desorción de los compuestos y heterouniones. .....	58
Figura 13. Voltamperometría cíclica de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	61
Figura 14. Voltamperometría lineal. ....	62
Figura 15. Potencial a circuito abierto de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	63
Figura 16. Cronoamperometría de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . ....	64
Figura 17. Mott-Schottky. ....	66
Figura 18. Diagrama de bandas energéticas de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .....	67
Figura 19. Reacción fotocatalítica para la degradación de Índigo Carmín empleando la fase de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ con lámpara de Xenón de 35 W.....	69
Figura 20. Espectro de absorción para la solución de Índigo Carmín a concentración inicial de 20 ppm. ....	70
Figura 21. Cinética de degradación de Índigo Carmín empleando $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ mediante lámpara de UV de 254 nm.....	71
Figura 22. Cinética de degradación de Índigo Carmín empleando $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ mediante luz de Xenón de 35 W .....	72
Figura 23. Cinética de degradación de Índigo Carmín empleando las heterouniones formada entre las fases de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ mediante luz de Xenón de 35 W.....	73

Figura 24. Resultados prueba de reproducibilidad de degradación de Índigo Carmín empleando 50% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y 50% $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ mediante luz de Xenón de 35 W a 3 ciclos. ....	74
Figura 25. Espectro de absorción para la solución de Rodamina B a concentración inicial de 20 ppm. ....	75
Figura 26. Cinética de degradación de Rodamina b empleando $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ mediante lámpara de UV de 254 nm. ....	76
Figura 27. Cinética de degradación de Rodamina b empleando $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ mediante luz de Xenón de 35W. ....	77
Figura 28. Espectro de absorción para la solución de Tetraciclina a concentración inicial de 30 ppm. ....	78
Figura 29. Cinética de degradación de tetraciclina empleando $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ mediante luz de Xenón de 35 W. ....	78
Figura 30. Producción de Hidrógeno vía fotocátalisis empleando $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ como fotocatalizador utilizando lámpara de UV de 254 y 365 nm. ....	80
Figura 31. Producción de Hidrógeno vía fotocátalisis empleando $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ como fotocatalizadores con lámpara de UV de 365 nm. ....	81
Figura 32. Producción de Hidrógeno vía fotocátalisis empleando heterouniones entre los compuestos $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ utilizando lámpara de UV y 365 nm. ....	82
Figura 33. Síntesis de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ empleando KCl y $\text{BiCl}_3$ como sales fundentes por reacción en estado sólido a $1200^\circ\text{C}$ con ayuda de molienda mecánica de alta energía durante 15 minutos a 300 RPM. ....	84

Figura 34 Micrografías de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ empleando 5% de KCl y $\text{BiCl}_3$ como sales fundentes.....	85
Figura 35. Isotherma de adsorción-desorción de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .....	86
Figura 36. Producción de Hidrógeno vía fotocátalisis empleando $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ como fotocatalizador utilizando luz de UV de 365 nm. ....	87
Figura 37. Síntesis de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ con Óxido de Tántalo empleando KCl y $\text{BiCl}_3$ como sales fundentes por reacción en estado sólido a $1200^\circ\text{C}$ con ayuda de molienda mecánica de alta energía durante 15 minutos a 300 RPM. ....	88
Figura 38. Micrografías de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ con adición del 10% de Óxido de Tántalo empleando 5% de KCl y $\text{BiCl}_3$ como sales fundentes.....	89
Figura 39. Isotherma de adsorción-desorción de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ + 10% de Óxido de Tántalo. ....	90
Figura 40. Producción de Hidrógeno vía fotocátalisis empleando $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ con adición del 10% de Óxido de Tántalo como fotocatalizador utilizando luz de UV de 365 nm. ....	91

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones experimentales de síntesis por reacción en estado sólido de los compuestos y sus mezclas. ....	28
Tabla 2. Fases detectadas por difracción de rayos-X .....	43
Tabla 3. Composición de los elementos de la fase de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ por medio de la técnica EDS.....	46
Tabla 4. Composición de los elementos de la fase de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ por medio de la técnica EDS.....	48
Tabla 5. Valores de energía de ancho de banda prohibida de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y sus heterouniones mediante la conversión a Kubelka-Munk.....	55
Tabla 6. Área superficial de los compuestos y heterouniones mediante fisisorción de nitrógeno. ....	59

# **CAPÍTULO 1**

# **INTRODUCCIÓN**

## 1.1 Generalidades

Actualmente, se desarrolla un creciente interés sobre la contaminación del medio ambiente debido a las consecuencias negativas que conlleva hacia nuestro planeta tierra. El acelerado crecimiento social, económico e industrial ha provocado de manera directa impactos ambientales que si bien es cierto en algunos casos se consideran irrelevantes, en otros, son considerados irreversibles. Es por esto, que en el año 1987 se reunió por primera vez la Comisión Mundial sobre Medio Ambiente y Desarrollo, esto a raíz de un comunicado emitido por la Organización de las Naciones Unidas (ONU), a partir de aquí, emiten un informe titulado: Nuestro futuro común, en donde nace el concepto de desarrollo sostenible, el cual lo definen como la “satisfacción de las necesidades de la generación presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades” [1].

De acuerdo con el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) se estima que más del 80% de las aguas residuales de países en vías de desarrollo son vertidas sin realizar un tratamiento previo, afectando ríos, lagos y zonas costeras [2]. Sumado a lo anterior, últimamente se han encontrado ciertos contaminantes en aguas residuales como los colorantes industriales (rodamina b, azul de metileno, índigo carmín, entre otros), pesticidas o plaguicidas, fármacos como el acetaminofén o la tetraciclina, que anteriormente no se habían identificado en cuerpos de aguas residuales, entrando en la categoría de

---

<sup>1</sup> Naciones Unidas.

<sup>2</sup> PNUMA, 2017.

contaminantes emergentes, los cuales provienen de industrias que fabrican textiles, papel, plásticos, cuero, alimentos y productos cosméticos, entre otros. Estos contaminantes suponen una gran amenaza debido a la alta presencia de sustancias recalcitrantes presentes en sus efluentes <sup>[3]</sup>. Se asume que la cantidad de agua que se encuentra contaminada por compuestos orgánicos ha aumentado proporcionalmente en conjunto con el crecimiento industrial <sup>[4]</sup>. Dentro de los contaminantes emergentes más comunes se encuentran los residuos como fármacos, hormonas, pesticidas, productos de higiene personal y otros como colorantes, los cuales se catalogan como tóxicos <sup>[5]</sup>, <sup>[6]</sup>.

Otra de las problemáticas que hoy por hoy se encuentra impactando es la quema de combustibles fósiles para la obtención de energía, el cual promueve la generación de gases de efecto invernadero tales como el Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), Metano (CH<sub>4</sub>), Clorofluorocarbonos (CFC's) y Óxidos de Nitrógeno (NO<sub>x</sub>), cuya presencia generan riesgos en la salud de los seres vivos, y variaciones al equilibrio ecológico <sup>[7]</sup>, <sup>[8]</sup>. El sistema energético actual se cataloga como insostenible debido a que está agotando las reservas de combustible, contribuye al efecto invernadero y la deforestación y origina riesgos a la paz mundial <sup>[9]</sup>.

---

<sup>3</sup> Patil P. D. Et al, 2019.

<sup>4</sup> Gil M. Et al, 2012.

<sup>5</sup> Sarkar, Et al, 2015.

<sup>6</sup> Abdennouri, Et al, 2016.

<sup>7</sup> Caballero M. Et al, 2007.

<sup>8</sup> Zheng, Et al, 2019.

<sup>9</sup> Instituto Tecnológico de Canarias S.A., 2008.

## **1.2 Métodos de descontaminación para aguas residuales.**

Los métodos de descontaminación de aguas residuales se pueden clasificar en procesos convencionales y procesos avanzados de oxidación:

### **1.2.1 Procesos convencionales**

Dentro de las tecnologías convencionales para la descontaminación de aguas se ha venido trabajando en técnicas para el tratamiento de aguas residuales mediante oxidación biológica, estos métodos están conformados por tres tratamientos: primario, secundario y terciario. Del tratamiento primario, los más utilizados son sedimentación, remoción de sólidos, asentamiento de sólidos, entre otros; en relación con el tratamiento secundario, los más usados son filtros de desbaste, fangos activos, reactor biológico, filtros aireados biológicos, reactores biológicos de membrana, entre otros; y, por último, el tratamiento terciario, en donde consta de procesos como lagunaje, remoción de nutrientes o desinfección <sup>[10]</sup>. Sin embargo, estos métodos no se consideran lo suficientemente aptos para la eliminación de contaminantes emergentes debido a que éstos contienen sustancias recalcitrantes, las cuales son difíciles de oxidar por métodos convencionales <sup>[11], [12]</sup>.

En relación con los contaminantes emergentes, no se encuentra regulaciones ambientales, o normatividad que regule la disposición y/o vertimientos de dichos contaminantes.

---

<sup>10</sup> Restrepo N. Et al.

<sup>11</sup> Kuhad, N. Et al, 2004.

<sup>12</sup> Santos A. Et al, 2007.

### **1.2.2 Procesos avanzados de oxidación (PAO's)**

Los procedimientos avanzados de oxidación (PAO's), el cual se define como procesos de oxidación que implican la generación de los radicales hidroxilos, en cantidad suficiente para interaccionar con los compuestos orgánicos del medio". Se trata de unos métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales HO· y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan. Las técnicas de los PAO's, se pueden clasificar en: Ozonización en medio alcalino, Ozonización con peróxido de hidrógeno, Métodos ozono-ultravioleta, Peróxido de hidrógeno y catalizador, Foto-Fenton, Oxidación avanzada con ultrasonidos, Métodos electroquímicos, Ozonización catalítica y Procesos fotocatalíticos <sup>[13]</sup>.

La presente investigación se enfocará en el uso de la fotocatalisis como proceso avanzado de oxidación en la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales mediante la utilización de diversas técnicas y pruebas en laboratorio.

### **1.3 Degradación de contaminantes orgánicos mediante el uso de procesos fotocatalíticos.**

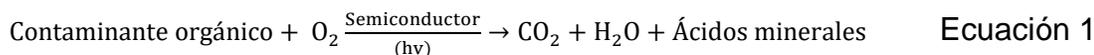
La fotocatalisis es una tecnología que puede ser utilizada para descomponer moléculas orgánicas en cuerpos de agua mediante reacciones de oxido-reducción, utilizando un material que actúa como un catalizador el cual se tiene que irradiar por una luz a determinada longitud de onda <sup>[14]</sup>. El efecto fotocatalítico ocurre cuando al material semiconductor se le incide una fuente de luz el cual

---

<sup>13</sup> GilPavas E, Et al, 2011.

<sup>14</sup> López-Vásquez, Et al, 2016.

provoca la excitación de sus electrones, logrando que éstos migren a la superficie del semiconductor para reaccionar con el medio en el que se encuentren <sup>[15]</sup>. Uno de los aspectos importantes a considerar es la naturaleza del material semiconductor, el cual puede ser cerámico u óxido metálico, con capacidad de absorber una emisión de energía en forma de fotones, el cual permite acelerar una reacción. Esta energía ocasiona un movimiento de los electrones, conduciéndolos desde su banda de valencia hasta la banda de conducción en estado de excitación. Esto provoca la generación de pares electrón-hueco y radicales libres, los cuales reaccionan con otras moléculas para formar nuevos compuestos <sup>[16]</sup>. La reacción que ocurre en la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales es la siguiente <sup>[17]</sup>:



#### **1.4 Problemática ambiental en el sector energético.**

En la actualidad, se estima que el uso de los combustibles fósiles para la producción de energía como fuente no renovable, ha generado grandes problemas medioambientales a lo largo de su utilización <sup>[18]</sup>. <sup>[19]</sup>.

Por su parte, el hidrógeno se considera un combustible alternativo ideal por las siguientes razones: es un elemento abundante, con alto rendimiento energético (122 kJ/g) comparados con otros combustibles como la gasolina (40

---

<sup>15</sup> Fernández, Et al, 2018.

<sup>16</sup> Herrmann J. M.

<sup>17</sup> Gómez, Et al, 2013.

<sup>18</sup> Bedoya, Et al, 2008.

<sup>19</sup> Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía, 1999.

kJ/g), es sostenible con el medio ambiente y puede almacenarse en forma gaseosa, líquida o de hidruro metálico <sup>[20]</sup>. A pesar de que refleja ciertas características de un combustible totalmente sostenible, en realidad, todo depende del proceso a utilizar para su obtención. Por ejemplo, uno de los métodos para la obtención de Hidrógeno es mediante un proceso conocido como reformado con vapor, el cual utiliza hidrocarburos como el metano (CH<sub>4</sub>) con vapor de agua a alta temperatura y presión moderada para producir hidrógeno, sin embargo, este método propicia la emisión de metano el cual es considerado como gas de efecto invernadero <sup>[21]</sup>.

Dentro de las fuentes renovables, se puede aprovechar la radiación solar como fuente infinita de energía para obtener Hidrógeno por medio de técnicas: termodinámicas, fotobiológicas y fotocatalíticas <sup>[22]</sup>.

### **1.5 Producción de Hidrógeno mediante el uso de la fotocatalisis.**

Para la producción del Hidrógeno mediante la utilización de la fotocatalisis heterogénea, podemos mencionar el proceso de obtención de Hidrógeno a partir de la división de la molécula del agua (H<sub>2</sub>O), mediante el uso de un material semiconductor (fotocatalizador) el cual es irradiado por un determinado tipo de luz que provoca una reacción el cual ocasiona el movimiento de los electrones, originando una ausencia denominadas “huecos” en la banda de valencia, que son

---

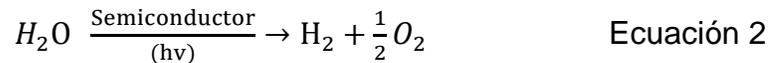
<sup>20</sup> Han, Et al, 2004.

<sup>21</sup> Fernández-Bolaños.

<sup>22</sup> Energy Efficiency and Renewable Energy, <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-processes>

los responsables de la oxidación, para este caso en particular, formar Oxígeno ( $O_2$ ) y protones ( $H^+$ ), los cuales forman el Hidrógeno ( $H_2$ ) [23], [24], [25].

La reacción que ocurre para la producción de hidrógeno mediante la técnica de fotocatalisis es la siguiente [17]:



Dentro de los fotocatalizadores más comúnmente empleados se encuentra el Dióxido de Titanio  $TiO_2$  debido a que no es tóxico, se obtiene comercialmente a bajo costo y es resistente a la corrosión [26]. Sin embargo, en la actualidad se buscan nuevos materiales que presenten mejores propiedades fotocatalíticas, así como también diversos métodos de preparación que permitan su obtención a bajo costo. Por tal motivo, se han desarrollado diversos fotocatalizadores de metales u óxidos como el Hierro ( $Fe_2O_3$ ), Zinc ( $ZnO$ ), sulfuros de Zinc y de Cadmio [27], así como también el Óxido de Zirconio ( $ZrO_2$ ) [28], Trióxido de Wolframio ( $WO_3$ ) [29], Óxido de Aluminio ( $Al_2O_3$ ) [30]. Cada material puede presentar particularidades diferentes como, por ejemplo: su arreglo de estructura cristalina, el área superficial o su tamaño de partícula, factores que pueden influir en el rendimiento fotocatalítico, estos factores pueden variar de acuerdo con el

---

<sup>23</sup> Kudo, Et al, 2009.

<sup>24</sup> J.D.Holladay, Et al, 2009.

<sup>25</sup> Preethi, Et al, 2013.

<sup>26</sup> G.L.Chiarello, Et al, 2017.

<sup>27</sup> Lerici, Et al, 2018.

<sup>28</sup> Reddy, Et al, 2018.

<sup>29</sup> Cruz, Et al, 2010.

<sup>30</sup> Fu, Et al, 2012.

método de síntesis empleado. Los métodos más comunes son: reacción en estado sólido, sol-gel, co-precipitación, solvotérmico, hidrotérmico y microemulsión <sup>[31], [32]</sup>.

Recientemente, se ha reportado el empleo en fotocatalisis de materiales que se utilizan en otros dispositivos electrónicos como celdas solares, capacitores, baterías de ion-Litio o sensores de gases, debido a que cuentan con propiedades fisicoquímicas, ópticas y electrónicas apropiadas para una mejor actividad. A pesar de que se han reportado numerosos materiales con características óptimas para fotocatalisis, en la actualidad se requieren compuestos más selectivos, con mayor eficiencia y que puedan presentar mejor actividad bajo luz visible o luz solar. Para ello, se han implementado diversas estrategias entre las cuales se pueden mencionar el dopaje, la incorporación de co-catalizadores, el uso de agentes de sacrificio, formación de compositos, implantación de iones metálicos, heterouniones, entre otros <sup>[33], [34]</sup>.

### **1.6 Uso de heterouniones en procesos fotocatalíticos.**

Una de las principales desventajas de los procesos fotocatalíticos es la alta recombinación de cargas <sup>[35]</sup>. Este inconveniente puede ser minimizado mediante diversas estrategias como el dopaje, co-catalizadores, formación de heterouniones, entre otros <sup>[36]</sup>.

---

<sup>31</sup> A. Gadhi, Et al, 2016.

<sup>32</sup> Issarapanacheewin, Et al, 2016.

<sup>33</sup> Kubacka, Et al, 2012.

<sup>34</sup> Zaleska, 2008.

<sup>35</sup> Osterloh, 2008.

<sup>36</sup> Z. Liu, Et al, 2020.

Recientemente, investigadores han examinado los efectos de la técnica de heterouniones en procesos fotocatalíticos como una estrategia que optimiza este mecanismo. De igual manera, como dicho proceso demanda de la utilización de materiales semiconductores, durante la última década se han llevado a realizar diversos estudios básicos y aplicados. Una heterounión se puede definir como la unión de dos materiales diferentes con una estructura de banda desigual que puede dar como resultado alineamientos de banda <sup>[37]</sup>. Por lo general, cuando se realiza una unión de dos materiales con estructura de banda desigual, se pueden formar tres tipos de heterouniones: los de tipo I, el cual ocurre cuando uno de los semiconductores tiene respectivamente la banda de conducción y de valencia más altas y bajas que el otro semiconductor. Los de tipo II, que sucede cuando uno de los semiconductores presenta los niveles energéticos de sus bandas más altos que el otro semiconductor, es decir, resulta una estructura de bandas escalonadas. Por último, los de tipo III el cual es muy similar a la heterounión de tipo II, a diferencia que la brecha escalonada es muy ancha, ocasionando que las bandas en este caso no se superpongan <sup>[38]</sup>.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, el tipo de heterounión que podría favorecer a la eficiencia de la actividad fotocatalítica es la de tipo II. Esto, se debe a que la estructura de bandas efectuada por ambos semiconductores es la adecuada para efectuar una separación espacial más efectiva del par hueco-electrón <sup>[39]</sup>. No obstante, conviene mencionar que una heterounión puede

---

<sup>37</sup> Vinodgopal & Kamat, 1995.

<sup>38</sup> Jingxiang Low, Et al, 2017.

<sup>39</sup> Jia, Et al, 2017.

ocasionar un efecto positivo en el rendimiento fotocatalítico debido al intercambio de propiedades característico de cada semiconductor.

### **1.7 Justificación**

En el ámbito, se desarrolla un creciente interés con materiales que se han comenzado a estudiar en dispositivos electrónicos debido a que presentan alta estabilidad térmica y química y de fácil obtención, así como también una amplia ventana de usos en diversas aplicaciones tecnológicas. Entre estos materiales se tienen el Zirconato de Lantano ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) y Zirconato de Litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ) los cuales tienen valores de energía de banda prohibida de 3.9 y 4.2 eV, respectivamente. Por tal motivo, y dados por sus características, estos materiales pueden ser utilizados en procesos fotocatalíticos debido a sus propiedades electrónicas y fisicoquímicas.

El principal inconveniente de los procesos fotocatalíticos es la recombinación de las cargas, el cual puede ser minimizado mediante estrategias como dopado o la formación de heterouniones. Se ha demostrado que los compuestos que contienen zirconio (Zr), lantano (La) y litio (Li) presentan características fotocatalíticas. Por esta razón, en este trabajo se propone determinar el efecto de la heterounión entre los compuestos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  para la generación de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso, bajo irradiación de luz UV y luz visible.

Es importante recalcar que, a la fecha de la realización de la presente investigación no se encuentra el reporte de investigaciones o estudios que hayan

implementado el uso de heterouniones entre  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  en procesos fotocatalíticos.

### **1.8 Hipótesis**

La heterounión entre los compuestos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  por el método de reacción en estado sólido, provocará entre ellos un acoplamiento de bandas para ser utilizados como fotocatalizadores y aumentar la producción de hidrógeno y la eficiencia para la degradación de contaminantes orgánicos, mediante procesos de óxido-reducción.

## 1.9 Objetivos

### 1.9.1 *Objetivo general*

- Desarrollar heterouniones entre los compuestos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , para determinar su uso potencial en fotocatalisis para la generación de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y la degradación de contaminantes orgánicos, bajo irradiación de luz UV y luz visible.

### 1.9.2 *Objetivos específicos*

- Obtener por método de reacción en estado sólido los compuestos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .
- Formar heterouniones entre los compuestos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , para ser utilizados como fotocatalizadores.
- Determinar las características electrónicas, estructurales y propiedades fisicoquímicas mediante la utilización de diversas técnicas analíticas como son DRX, MEB, UV-Vis y fisorción de nitrógeno y caracterización electroquímica.
- Establecer la estructura de bandas de los compuestos estudiados.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales desarrollados en pruebas de producción de hidrógeno y degradación de contaminantes orgánicos como colorantes y/o fármacos en medio acuoso empleando luz UV y visible.
- Relacionar las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los materiales con su eficiencia en procesos fotocatalíticos y determinar el mecanismo de reacción que está ocurriendo.

# **CAPÍTULO 2**

## **METODOS EXPERIMENTALES**

## 2.1 Síntesis de los compuestos

Los compuestos fueron sintetizados mediante la técnica de reacción por estado sólido, el cual consiste en realizar una mezcla física de los precursores en proporciones molares correctas utilizando un mortero de ágata con ayuda de acetona para homogenizar durante un tiempo considerable de aproximadamente 10 minutos, para luego, ser introducido en un horno y llevar a cabo una reacción a elevadas temperaturas. De forma similar, se realizó la preparación de las heterouniones en diferentes proporciones mediante mezcla física. Las condiciones empleadas para las diferentes síntesis se muestran en la tabla 1. Para el tratamiento térmico, se utilizó un crisol de platino el cual soporta una temperatura máxima de 1600°C.

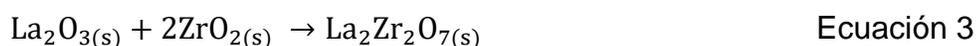
Tabla 1. Condiciones experimentales de síntesis por reacción en estado sólido de los compuestos y sus mezclas.

Compuesto	Condiciones de síntesis
Zirconato de Lantano ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ )	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 950°C durante 20 horas.</li><li>2. 1200°C durante 12 horas.</li><li>3. 1200°C durante 6 horas.</li></ol>
Zirconato de Litio ( $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ )	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 850°C durante 4 horas.</li><li>2. 950°C durante 12 horas.</li></ol>
Heterouniones entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ (80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80)	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Mezcla física en mortero y llevado a muflas a 400°C durante 2 horas.</li></ol>
Zirconato de Lantano y Litio ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ )	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 950°C durante 4 horas.</li><li>2. 1100°C durante 15 horas.</li></ol>
Zirconato de Lantano y Litio ( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) + 10% de Óxido de Tántalo	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 950°C durante 4 horas.</li><li>2. 1100°C durante 15 horas.</li><li>3. Adición del 10% en peso de la muestra en mezcla física con mortero.</li></ol>

**Nota:** Entre cada tratamiento térmico se realiza una molienda mecánica a 300 RPM durante 15 minutos.

### **2.1.1 Preparación de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$**

Se realizó el cálculo de la relación estequiométrica entre los reactivos  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  para preparar 10 gramos de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (ver ecuación 3). Se pesaron 5.67 gramos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y 4.30 gramos de  $\text{ZrO}_2$  en una balanza analítica de precisión y luego se mezclaron homogéneamente en un mortero de ágata con acetona durante 10 minutos y finalmente se procedió a realizar el tratamiento térmico indicado en la tabla 1.



### **2.1.2 Preparación de $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$**

Para el caso del Zirconato de Litio, se calculó la relación estequiométrica entre los reactivos  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  para preparar 10 gramos de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (ver ecuación 4). Se pesaron 4.82 gramos de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y 8.04 gramos  $\text{ZrO}_2$  en una balanza analítica de precisión. Adicionalmente, se agregó un 10% del reactivo  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para compensar la pérdida de lixiviación del  $\text{Li}_2\text{O}$  por efecto de la descarbonatación. Luego, se mezclaron en un mortero de ágata de manera homogénea con acetona durante 10 minutos y por último se procedió a realizar el tratamiento térmico plasmado en la tabla 1.



### **2.1.3 Preparación de heterouniones entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$**

Se prepararon heterouniones de 1 gramo entre los compuestos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  en proporciones de 80%  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  - 20%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , 60%  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  - 40%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , 50%  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  - 50%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , 40%  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  - 60%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 20%

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  - 80%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , en un mortero de ágata y tratamiento térmico durante 2 horas a una temperatura de 400°C.

#### **2.1.4 Preparación de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)**

En relación con el Zirconato de Lantano y Litio, se realizó el cálculo estequiométrico entre los reactivos  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  para sintetizar 10 gramos de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (ver ecuación 5). Se pesaron 3.07 gramos de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 5.82 gramos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y 2.93 gramos de  $\text{ZrO}_2$  en una balanza analítica de precisión. Luego, se agregó un 10% de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  para compensar la pérdida de lixiviación del  $\text{Li}_2\text{O}$  por efecto de la descarbonatación. Finalmente, se mezclaron en un mortero de ágata de manera homogénea con acetona durante 10 minutos y por último se procedió a realizar el tratamiento térmico plasmado en la tabla 1. Además, se sintetizaron dos muestras adicionales de LLZO a las cuales se les agregaron a cada una un 5% de  $\text{KCl}$  y  $\text{BiCl}_3$  como sales fundentes que pudieran optimizar la síntesis por estado sólido.



#### **2.1.5 Preparación de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ + 10% Óxido de Tántalo**

Aquí, se sintetizaron 10 gramos de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  de acuerdo con lo descrito en el ítem 2.1.4 y se adicionó mediante mezcla física un 10% del reactivo Óxido de Tántalo en un mortero de ágata.

#### **2.1.6 Molienda mecánica de alta energía**

Para optimizar el proceso de síntesis, se implementó el uso de la molienda mecánica en un molino mecánico de alta energía entre cada lapso de calcinación

de los compuestos, así como también de las heterouniones formadas. Esto con la finalidad de reducir el tamaño de partícula, lo que ocasionaría un aumento del área de superficie de contacto de los materiales y, por consiguiente, se obtiene una reducción en la temperatura de síntesis relativamente un poco inferior a lo habitual. Estos fueron colocados en un recipiente de Óxido de Zirconio en el cual se añadieron bolas de Óxido de Aluminio en una relación en peso de 1:1. El tiempo y las revoluciones programadas en el equipo fueron de 15 minutos a 300 revoluciones por minuto (rpm).

A continuación, se muestra un esquema general de lo planteado y descrito de la metodología utilizada:



Figura 1. Esquema general de la síntesis de los compuestos del presente estudio.

## 2.2 Caracterización de los materiales

Cada uno de los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante las diferentes técnicas de caracterización que se indican a continuación. Todos los análisis fueron realizados en el departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil, de la Facultad de Ingeniería Civil, en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

### **2.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)**

Las características estructurales de todos los materiales sintetizados se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX), para ellos se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance,  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), en un intervalo de 10 a 70° en  $2\theta$ , la muestra fue colocada en polvo en un portamuestras de acero y durante el análisis la muestra se mantuvo en rotación para evitar la orientación preferencial. Para la identificación de las fases se utilizó la base de datos Powder Diffraction File (PDF).

### **2.2.2 Espectrofotometría de UV-Vis**

Para la determinación del valor del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) de los compuestos se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 44 serie 5000, con una esfera de integración y un detector PbSmart. Los análisis fueron realizados en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm en modalidad de absorbancia. Como muestra de referencia, se utilizó el sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) para la corrección de la línea base. El cálculo del  $E_g$  se determinó mediante la función de Kubelka-Munk, el cual consiste en un modelo matemático, donde se hace una directriz en la pendiente de la gráfica resultante hacia el eje de las X, el intercepto es este eje, es el valor del ancho de energía de banda prohibida de cada uno de los materiales analizados.

### **2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

La morfología de la superficie y la composición elemental se determinó por microscopía electrónica de barrido (MEB), en un microscopio electrónico (SEM-

JEOL, 6490LV), acoplado a un analizador de espectroscopía de rayos-X de dispersión de energía (EDS). Para realizar dicha prueba, la muestra del compuesto fue adherida en un porta-muestra de acero inoxidable sobre una cinta de cobre, posteriormente, se ingresó a la cámara del microscopio para su análisis.

#### **2.2.4 Fisisorción de Nitrógeno (BET)**

El área superficial específica se determinó mediante la técnica de fisisorción de N<sub>2</sub> utilizando un equipo BELSORP mini II (BEL Japón), mediante el método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) y Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Antes del análisis, las muestras se desgasificaron por 3 horas a 70°C.

#### **2.2.5 Caracterización electroquímica**

Las propiedades eléctricas y el posicionamiento energético de las bandas de los materiales fueron determinadas por caracterización electroquímica en un potencióstato AUTOLAB. Para ello se realizaron pruebas utilizando cada material en forma de películas por separado en una celda de cuarzo de tres electrodos, con un electrolito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0.5 M y un pH neutro de 7, con variaciones de frecuencias de 1 Hz hasta 100 KHz.

### **2.3 Pruebas fotocatalíticas de degradación de contaminantes orgánicos**

#### **2.3.1 Prueba de fotólisis**

La prueba de reacción de la fotólisis se realizó para conocer el efecto que tiene la energía que proporciona la lámpara con la cual se irradia, sobre las moléculas orgánicas que se utilizará en las distintas reacciones de degradación

fotocatalítica. En el presente estudio, se evaluaron las pruebas de fotólisis para cada contaminante a evaluar, utilizando el tipo de lámpara con la que se estarían empleando durante las pruebas de degradación. Para el desarrollo del experimento, se emplearon 100 ml de la solución del contaminante criterio en un reactor tipo batch al cual se le introdujo la lámpara en su interior. Luego, se tomaron alícuotas de la solución cada 30 minutos durante las primeras 3 horas y luego cada hora durante las siguientes 3 horas, para un total de 6 horas por cada reacción de fotólisis. Posterior, cada muestra tomada se analizó mediante un espectrofotómetro UV-Vis (Perkin Elmer, Lambda 35), a la longitud de onda de máxima absorbancia de los contaminantes criterios.

### ***2.3.2 Pruebas de degradación de los contaminantes criterio***

Las pruebas de degradación se realizaron bajo irradiación de luz UV y luz visible, utilizando una lámpara de luz UV de 254 nm, y una lámpara de luz de Xenón de 35 W. Se emplearon 0.1 g de fotocatalizador en 100 ml de la solución del contaminante criterio, es decir, se mantuvo una relación fotocatalizador/contaminante de 1:1. Los contaminantes orgánicos evaluados fueron el Índigo Carmín, Rodamina B y Tetraciclina. La solución se mantuvo bajo oscuridad durante 1 hora para alcanzar el equilibrio de adsorción. Después, se encendió la lámpara para dar seguimiento a la reacción, se tomaron alícuotas de la solución cada 30 minutos durante las primeras 3 horas y luego cada hora durante las siguientes 3 horas, por lo que, cada experimento tiene una duración de 6 horas por reacción. Una vez culminada la reacción, las muestras se centrifugaron. Posterior, se analizaron mediante un espectrofotómetro UV-Vis

(Perkin Elmer, Lambda 35), a la longitud de onda de máxima absorbancia de los contaminantes criterios mencionados.

Para calcular el porcentaje de degradación de la actividad fotocatalítica, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Degradación} = \left[ \frac{C_0 - C_f}{C_0} \right] \times 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde,

$C_0$ : Concentración inicial.

$C_f$ : Concentración final al tiempo de la toma de muestra.

## 2.4 Producción fotocatalítica de Hidrógeno

Las mediciones de la evolución del Hidrógeno fotocatalítico se llevó a cabo con 0.1 g del fotocatalizador. El polvo se esparció en un sistema de reactor Pyrex de 250 ml, el cual fue herméticamente cerrado, mediante agitación magnética en 100 ml de agua desionizada a temperatura ambiente. Previamente al experimento, el sistema se purgó con  $N_2$  con la finalidad de eliminar  $O_2$  o cualquier  $H_2$  residual que pudiera afectar la medición. Como medio de irradiación, se utilizaron lámparas de luz UV con una longitud de onda emitida de 365 y 254 nm. La evolución del Hidrógeno se analizó cada 30 min durante 3 horas en un cromatógrafo de gases (Thermo Scientific), con detector de conductividad térmica (TCD).

Para el cálculo de la producción de Hidrógeno, se utilizó el software del equipo el cual calcula matemáticamente el área bajo la curva correspondiente a la del

Hidrógeno, luego, mediante la curva de calibración previamente realizada en el cromatógrafo de gases se procedió a calcular la producción de Hidrógeno de cada muestra tomada, el cual queda en unidades de  $\mu\text{molH}_2$ .

# **CAPÍTULO 3**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1 MATERIAL: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y sus heterouniones**

A continuación, se presentan los resultados de la preparación, síntesis y caracterización de los compuestos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  mediante las diferentes condiciones y técnicas plasmadas en el capítulo anterior. Adicionalmente, se muestra la formación de heterouniones realizadas entre los materiales mediante mezcla física. Finalmente, se dan a conocer la evaluación y aplicación en diversos procesos fotocatalíticos tanto para cada material, como para cada heterounión formada.

#### **3.1.1 Estructura determinada por Difracción de rayos-X**

Para conocer las características estructurales de los materiales y de las heterouniones, se utilizó el análisis por difracción de rayos-X. Mediante esta técnica se evaluaron todos los compuestos del presente estudio:  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , las heterouniones entre las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  y  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  + 10% Óxido de Tántalo.

##### **3.1.1.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$**

Aquí, se muestra el patrón de difracción de rayos-X del compuesto Zirconato de Lantano obtenido por el método de reacción por estado sólido a una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  con ayuda de una molienda mecánica intermedia entre cada lapso de calcinación durante 15 minutos a 300 RPM.

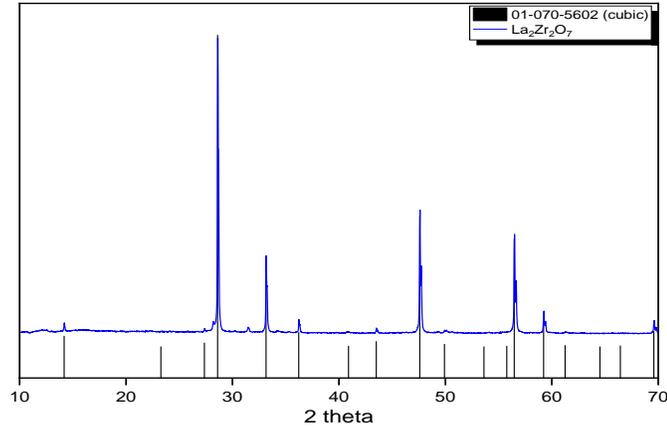


Figura 2. Difractograma de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en polvo por estado sólido a  $1200^\circ\text{C}$  con ayuda de molienda mecánica intermedia a 300 RPM.

Como se puede observar en la Figura 2, el compuesto fue obtenido sin impureza, ya que todas las reflexiones del compuesto coinciden con la tarjeta de referencia ICDD No. 01-070-5602 con arreglo de fase cubica de tipo pirocloro, es decir, una composición de tipo  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . Este compuesto, cristaliza en el grupo espacial de  $\text{Fd-3m}$  ( $Z = 8$ ), cuyas reflexiones principales se encuentran en valores de  $2\theta$  cercanos a  $28.6^\circ$ ,  $33.09^\circ$  y  $47.5^\circ$ . Este resultado es similar al reportado por C. Deviannapoorani et al <sup>[40]</sup>, para la síntesis de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , quienes reportaron su obtención de igual manera a  $1200^\circ\text{C}$ , y las reflexiones se encuentran en la misma posición, así como también, la intensidad de estos.

El material sintetizado presenta una alta cristalinidad, lo que indica que tendrá un tamaño de partícula grande debido a una buena sinterización ocasionada por el tratamiento térmico empleado. Por otro lado, una alta cristalinidad en los materiales semiconductores es uno de los factores que influye en la actividad

<sup>40</sup> C. Deviannapoorani, et al, 2015.

fotocatalítica, tal y como lo afirma el autor Guohui Tian et al <sup>[41]</sup> en su estudio, el cual concluye que el haber obtenido una alta cristalinidad en su material, eliminó significativamente los defectos cristalinos presentes en la estructura, dicho efecto ocasionó una disminución en la recombinación de cargas, aumentando así la eficiencia fotocatalítica.

### 3.1.1.2 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

A continuación, se observa el patrón de difracción de rayos-X del compuesto Zirconato de Litio obtenido por el método de reacción por estado sólido a una temperatura de 950°C con ayuda de molienda mecánica intermedia entre cada lapso de calcinación durante 15 minutos a 300 RPM. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 3.

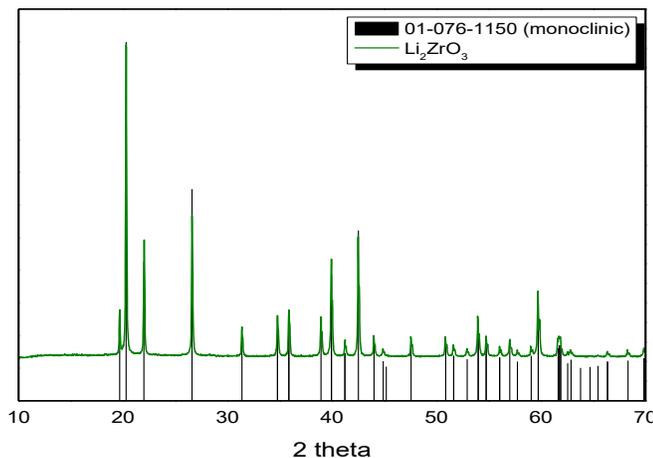


Figura 3. Difractograma de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  en polvo por estado sólido a 950°C con molienda mecánica intermedia a 300 RPM.

En este caso también se obtuvo la fase, ya que como se puede observar, todas las reflexiones del difractograma coinciden con la tarjeta de referencia ICDD No. 01-076-1150 con grupo espacial de  $C2/c$  ( $Z = 4$ ), cuyas reflexiones principales se

---

<sup>41</sup> Tian G. Et al, 2008.

encuentran en valores de  $2\theta$  cercanos a  $20.2^\circ$ ,  $22.05^\circ$  y  $26.6^\circ$ . Esto quiere decir que el compuesto no presenta ningún tipo de impurezas y que, de acuerdo con la información de la tarjeta, presenta un arreglo con estructura cristalina monoclinica. Sumado a esto, las reflexiones observadas se encuentran bien definidas, lo que nos indica una alta cristalinidad producto de una correcta sinterización, lo que, como se mencionó anteriormente, se traduce en un compuesto con un gran tamaño de partícula.

Tomados juntos estos resultados concuerdan con lo reportado por Natalia V. et al <sup>[42]</sup>, en donde utilizaron condiciones similares de síntesis para el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  a los utilizados en el presente estudio, como lo fue la calcinación de los precursores a  $950^\circ\text{C}$  durante 10 horas con ayuda de molienda mecánica de alta energía durante 2 horas a 480 RPM, en donde obtuvieron un patrón de difracción de rayos X similar en cuanto a posición e intensidad de las reflexiones en relación con el obtenido en el presente estudio. Asimismo, es importante mencionar que en un estudio en donde utilizaron el compuesto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  para evaluar su actividad fotocatalítica realizado por D. Sánchez-Martínez et al <sup>[43]</sup>, encontraron que la muestra del compuesto que sintetizaron a una mayor temperatura arrojó la mayor cristalinidad, el cual, de acuerdo con las pruebas fotocatalíticas dicha muestra al tener una alta cristalinidad ayudó a que hubiera una mejor transferencia de cargas debido a un reducido número de defectos cristalinos, obteniendo así, la eficiencia fotocatalítica más alta.

---

<sup>42</sup> Natalia V. Et al, 2018.

<sup>43</sup> D. Sánchez-Martínez, Et al, 2016.

### 3.1.1.3 Heterouniones entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

Paralelamente, se caracterizaron las heterouniones formadas entre las fases de los compuestos Zirconato de Lantano y Zirconato de Litio en las proporciones previamente mencionadas en la sección experimental.

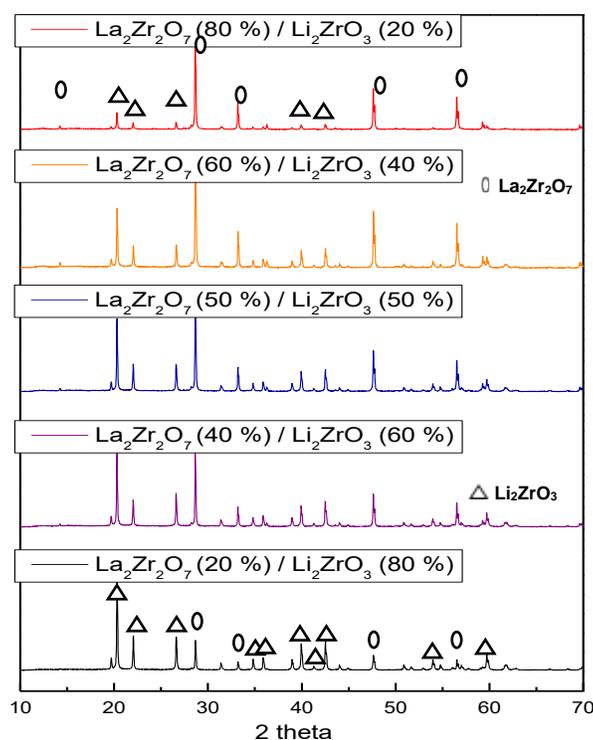


Figura 4. Difractograma de las mezclas entre O  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\Delta$   $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Como se puede observar en la Figura 4, la reflexión característica de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  más intensa está presente en aproximadamente en un ángulo de  $28.6^\circ$  y corresponde al plano 2 2 2, considerándose que a medida que su concentración en peso disminuye, esta reflexión disminuye paulatinamente. Asimismo, para el caso de la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  podemos observar que su reflexión más intensa se encuentra en aproximadamente en un ángulo de  $20.3^\circ$  y corresponde al plano 1 1 0, para lo cual, a medida que su concentración en peso disminuye, esta reflexión disminuye su intensidad. Además, se observa que no existe la presencia de ninguna reflexión adicional, lo que indica que no se presentan impurezas y

que no está ocurriendo ningún tipo de reacción entre las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Cabe señalar que la presencia de la fase en mayor proporción es la que influye proporcionalmente en la intensidad de las reflexiones, lo cual es una situación frecuente en la formación de heterouniones.

En la siguiente tabla se presenta un resumen de las fases detectadas mediante la técnica de difracción de rayos-X:

Tabla 2. Fases detectadas por difracción de rayos-X

Material o Compuesto	Método de síntesis	Fases detectadas por rayos X	Referencias
$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	Estado sólido; 950°C	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	Este trabajo
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Estado sólido; 1200°C	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Este trabajo
Heterounión: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (80%) y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ (20%)	Molienda mecánica; 400 RPM	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en mayor proporción y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ en menor proporción	Este trabajo
Heterounión: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (60%) y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ (40%)	Molienda mecánica; 400 RPM	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en mayor proporción y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ en menor proporción	Este trabajo
Heterounión: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (50%) y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ (50%)	Molienda mecánica; 400 RPM	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	Este trabajo
Heterounión: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (40%) y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ (60%)	Molienda mecánica; 400 RPM	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en menor proporción y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ en mayor proporción	Este trabajo
Heterounión: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (20%) y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ (80%)	Molienda mecánica; 400 RPM	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en menor proporción y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ en mayor proporción	Este trabajo
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Estado sólido; 1200°C	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	[39]
$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	Estado sólido; 900°C	$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	[41]

### **3.1.2 Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido**

#### **(MEB)**

Una vez confirmadas las fases de los compuestos por difracción de rayos-X, se procedió a realizar el análisis por microscopía electrónica de barrido para conocer la distribución de las partículas y la morfología presente tanto en los compuestos individuales como en las heterouniones formadas.

#### **3.1.2.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$**

Como se puede observar en la Figura 5, la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  presenta una morfología regular uniforme con aglomerados homogéneos y partículas de diferentes tamaños que van en promedio desde 1 a 10 micras. Como es sabido, la morfología observada en la micrografía se le atribuye principalmente a la alta calcinación que sufrió el compuesto al momento de la síntesis, además, del efecto de la molienda mecánica sobre las partículas.

Es importante decir que la morfología observada para este compuesto es muy similar a lo reportado en literatura por la autora A. M. Kalinkin et al <sup>[44]</sup>, en donde la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  fue sintetizada a 1100°C obteniendo una morfología irregular con partículas aglomeradas. Este tipo de morfología es típico de los materiales sintetizados por encima de los 1000°C, ya que durante este proceso se tiene un crecimiento de partícula heterogéneo, producto del equilibrio termodinámico y cinético que sufre el material.

---

<sup>44</sup> Kalinkin, Et al, 2017.

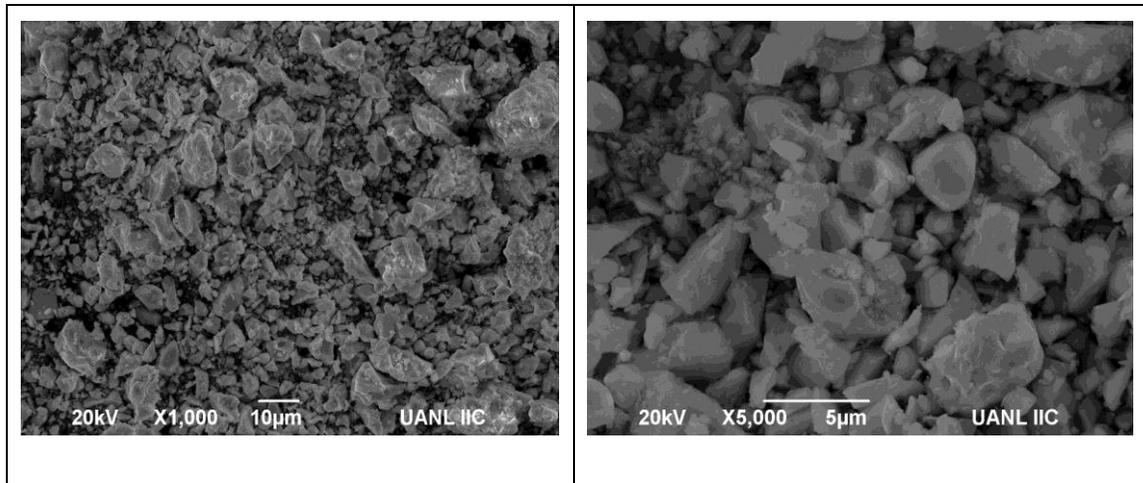


Figura 5. Micrografías de la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Asimismo, en la Figura 6, se muestra en el espectro de EDS la presencia de los elementos químicos que conforman la composición de la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  por medio de la técnica de EDS. En este espectro, se puede observar la presencia del Lantano, Zirconio y Oxígeno. Asimismo, cabe señalar que la proporción de cada elemento corresponde con la fórmula química del compuesto.

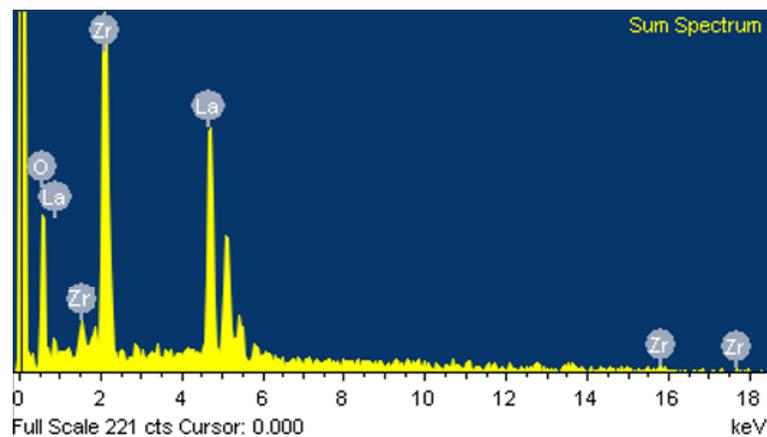


Figura 6. Composición de la fase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  por medio de la técnica EDS.

En la siguiente tabla, se muestra la composición de cada elemento mediante el análisis EDS. Aquí, se observa la presencia de O (20.25%), Zr (33.61%) y La (46.15%). Estos valores están en similitud con los valores teóricos para la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (19.5% en peso de O, 31.8% en peso de Zr y 48.5% de La). Las

pequeñas diferencias observadas en los porcentajes obtenidos por medio de la técnica de EDS y el cálculo teórico son muy mínimos, lo que nos indica que el material sintetizado mantiene la relación estequiométrica para la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Tabla 3. Composición de los elementos de la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  por medio de la técnica EDS.

Elementos	Peso EDS (%)	Peso teórico (%)
Oxígeno	20.25	19.5
Zirconio	33.61	31.8
Lantano	46.15	48.5
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

### 3.1.2.2 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

En la Figura 7, se plasman las micrografías de la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , en donde se puede observar que presenta una morfología lisa uniforme conformadas con partículas de diferentes formaciones. La morfología observada es muy similar a la que reporta la autora Guzmán V. et al<sup>45</sup> que indica la presencia de una morfología lisa y esférica con tamaño de partícula aproximado entre 2 a 4 micras para la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Es necesario recalcar que, si bien es cierto que la morfología de la fase de la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presenta aglomerados tal y como se presentaron en la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , ambas muestras presentan una distribución y partículas de diferentes

---

<sup>45</sup> Guzmán V. Et al, 2009.

formas lo cual, dicho efecto podría provocar diferencias significativas en el proceso de recombinación durante su evaluación de la actividad fotocatalítica.

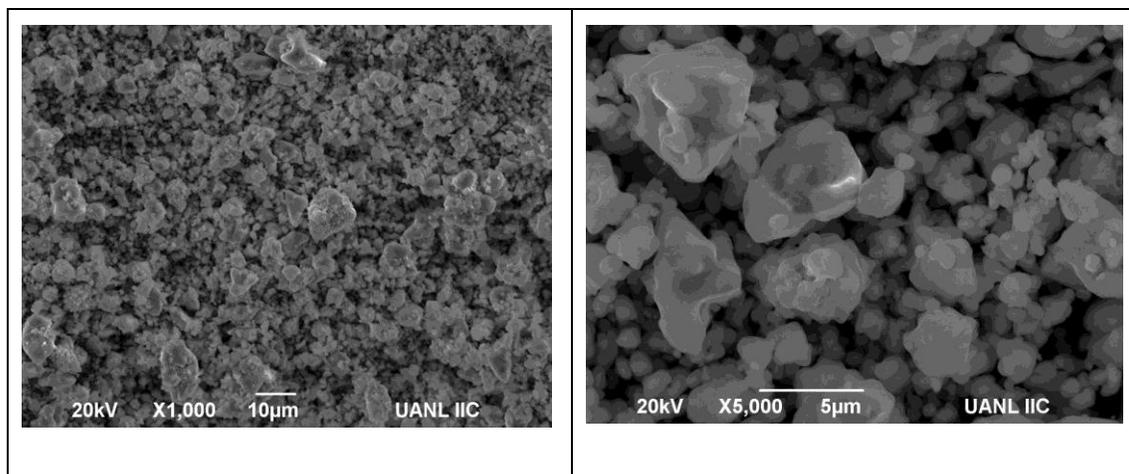


Figura 7. Micrografías de la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Asimismo, en la Figura 8 se presenta el espectro del análisis por EDS, donde se observa únicamente la presencia de Zirconio y Oxígeno, debido a que el Litio no puede ser detectado por esta técnica por ser uno de los elementos más ligeros.

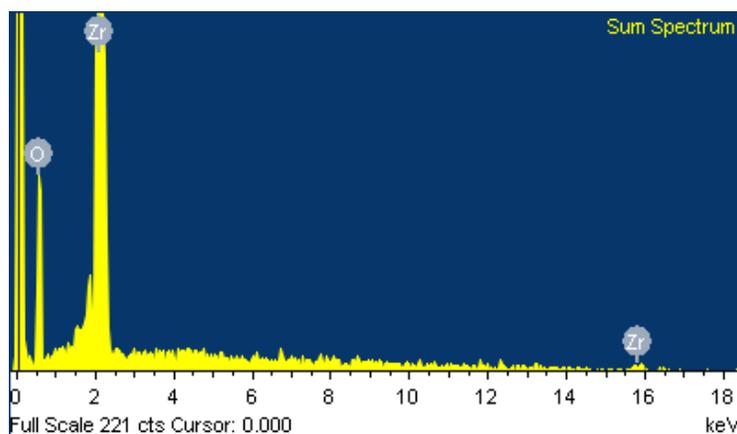


Figura 8. Composición de la fase  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  por medio de la técnica EDS.

Aún y cuando en la Figura 8 se muestra solamente la presencia de Zirconio y Oxígeno, es importante aclarar que la presencia del Litio ya había sido detectada, tal y como se confirmó por medio de difracción de rayos-X, por lo que, en este

caso se puede afirmar que se logró obtener la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sin ningún tipo de impurezas.

Tabla 4. Composición de los elementos de la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  por medio de la técnica EDS.

Elementos	Peso EDS (%)	Peso teórico (%)
Oxígeno	34.61	31.3
Zirconio	65.39	59.5
Litio	Sin detectar	9
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

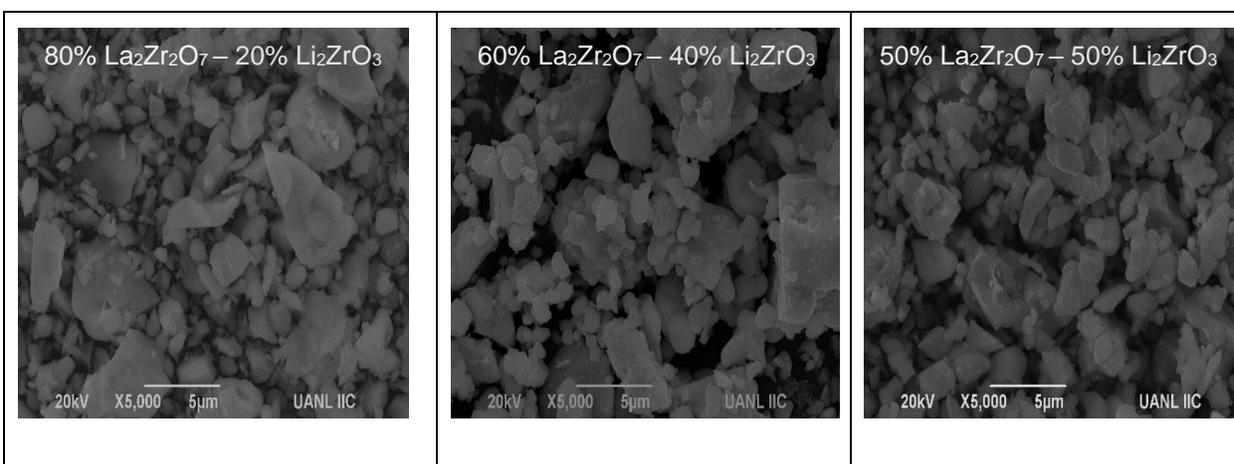
Por otro lado, en la tabla 4 se muestra la composición de cada elemento de la muestra de la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  mediante la técnica de EDS. Aquí, se observa la presencia de O (34.61%) y Zr (65.39%), están en similitud con los valores teóricos para la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  (31.3% en peso de O y 59.5% en peso de Zr, teniendo en cuenta que por esta técnica no se puede detectar el Li y que para efectos de cálculos el 9% correspondiente al Li teórico se distribuiría en 4.5% para O y 4.5% para Zr). Lo que quiere decir que el material sintetizado mantiene la relación estequiométrica de la fase.

En general, se puede mencionar que tanto para la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  como para  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , presentan una morfología homogénea con partículas aglomeradas de diferentes tamaños. Esto puede estar atribuido principalmente al método de síntesis empleado y también al proceso de molienda mecánica de alta energía impuesto durante el proceso de síntesis.

No es extraño, pues, que la morfología tienda a jugar un papel importante en el desempeño fotocatalítico. En un estudio realizado por Yongbiao Wan et al <sup>[46]</sup> demostraron el efecto de la actividad fotocatalítica en función de la morfología y de la estructura del  $\text{BiVO}_4$  modificando las condiciones del pH durante la síntesis. Aquí, encontraron que la muestra que obtuvo la eficiencia más alta fue la sintetizada con un  $\text{pH}=7$ , que fue la que obtuvo una morfología más uniforme y una estructura más cristalina.

### 3.1.2.3 Heterouniones entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

También, se analizaron las heterouniones formadas entre las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  por microscopia electrónica de barrido, arrojando las siguientes micrografías en donde se puede observar que se sigue manteniendo la morfología de las fases individuales, lo que nos indica que no está ocurriendo ningún tipo de reacción química, sino que, es una heterounión puramente efectuada por la mezcla física.



<sup>46</sup> Yongbiao Wan, Et al, (2012).

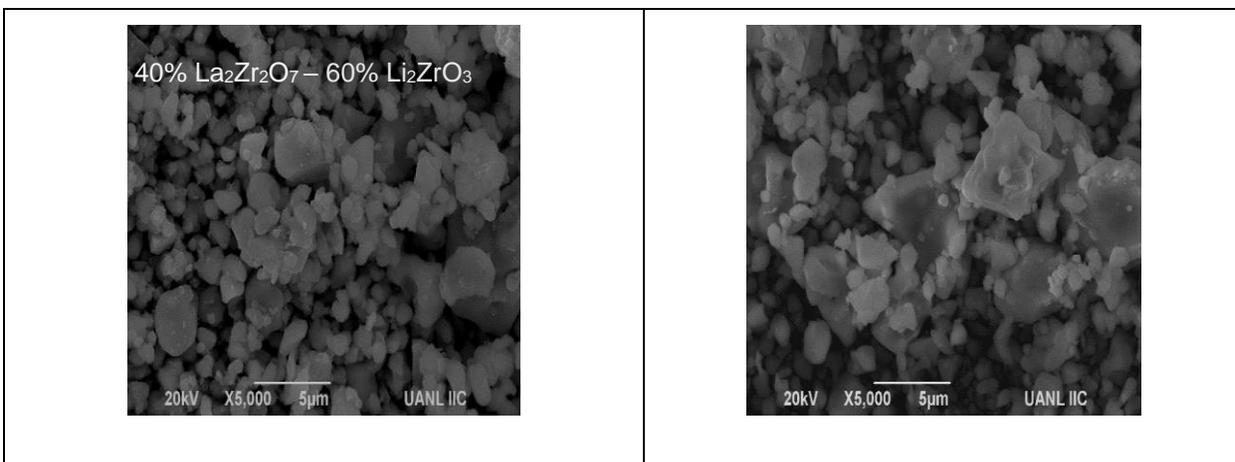


Figura 9. Micrografías de las heterouniones formadas entre las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

También, es importante mencionar que de acuerdo con lo observado en las micrografías de las heterouniones, a medida que se incrementa la proporción en peso de cada una, siempre prevalece la morfología de la fase de mayor proporción previamente identificada por DRX.

Lo curioso en la morfología de las heterouniones entre las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es que existe una distribución homogénea de partículas para cada una, teniendo en cuenta las proporciones en peso de cada heterounión. Esta consecuencia es precisamente por el efecto de la molienda mecánica sobre las mezclas durante su síntesis. Este suceso podría beneficiar la actividad fotocatalítica debido a que dicho efecto ocasionaría que ocurra un intercambio mutuo de las propiedades fisicoquímicas propias de cada una de las fases.

### **3.1.3 Análisis de UV-Vis para determinación el valor de $E_g$ .**

A continuación, se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de espectrofotometría de UV-Vis, el cual nos permitió determinar los valores de energía de banda prohibida para cada uno de los materiales. Teniendo en cuenta que son datos que nos ayuda a dar seguimiento a las reacciones fotocatalíticas.

Para la obtención de estos valores se utilizó el modelo matemático Kubelka-Munk, este método utiliza un coeficiente de absorción aparente y de dispersión, lo que reconoce con mayor exactitud la absorción de energía por parte de los materiales.

### **3.1.3.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$**

Como se indicó previamente en la sección experimental, los valores de energía de banda prohibida de los materiales utilizados en el presente estudio fueron calculados mediante espectros de absorción utilizando la espectroscopia ultravioleta-visible.

El espectro del UV-Vis de las fases de cada una de las fases,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , se muestra en la Figura 10. Se puede observar que para el caso del  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , se obtuvo un valor de energía de banda prohibida cercano a los 3.9 eV, mientras que, para la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , el valor fue de aproximadamente 4.2 eV. Los valores obtenidos son similares con los ya reportados en literatura por diferentes autores. Para el caso del  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , Terki et al <sup>[47]</sup> reportaron un valor de 3.98 eV, utilizando un método para el cálculo de sólidos empleando la teoría de la densidad funcional. Ali et al <sup>[48]</sup>, obtuvieron un valor de 4.2 eV para el caso del  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  empleando el modelo matemático Kubelka-Munk, mismo método utilizado en el presente estudio. Asimismo, Yuhua Duan et al <sup>[49]</sup> reportaron un valor de 3.9 eV calculado por medio de un método indirecto para el compuesto

---

<sup>47</sup> Terki R. Et al, 2004.

<sup>48</sup> Ali Huerta Flores, Et al, 2018.

<sup>49</sup> Yuhua Duan, Et al, 2011.

$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Más aún, otros autores reportan valores similares para ambas fases aun y cuando éstas fueron sintetizadas por distintos métodos [50], [51], [52].

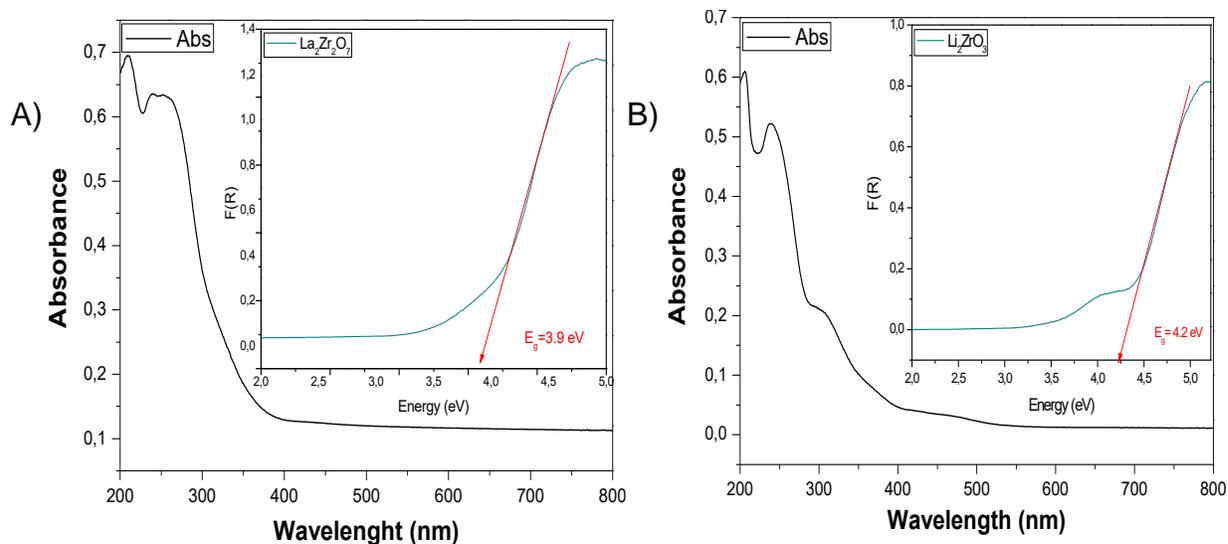


Figura 10. Curva de absorbancia y valor de energía de banda prohibida de: a)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y b)  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Datos complementarios se pueden obtener de la misma gráfica, el cual nos indica que el aprovechamiento de captura de fotones por parte de las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  predomina en un rango de entre los 200 y 400 nm aproximadamente, es decir, que la energía requerida para generar la excitación de los electrones de los niveles energéticos más distantes del núcleo hacia niveles superiores, se encuentra mayoritariamente en la región ultravioleta con un poco de la región del visible. Lo interesante de esta información complementaria es que, al obtener un mayor rango de absorción del espectro

<sup>50</sup> Jun Yang, Et al, 2016.

<sup>51</sup> Masayoshi Uno, Et al, 2006.

<sup>52</sup> H.Y Xiao, Et al, 2015.

electromagnético, la actividad fotocatalítica se verá favorecida para la aplicación de diversos procesos fotoinducidos.

Por lo tanto, se puede afirmar que los valores obtenidos de  $E_g$  para ambas fases se encuentran alrededor de los 3.9 y 4.2 eV para  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  respectivamente, teniendo en cuenta los datos arrojados mediante la experimentación en el laboratorio y lo reportado en la literatura, lo que nos lleva a decir que estos valores son comunes para este tipo de materiales debido a los elementos químicos con los que están formados.

Ante todo, rectificaremos la idea sabida de que al momento de irradiar con una luz que su espectro de emisión se encuentre dentro del rango ya mencionado para ambas fases, se generarán los pares hueco-electrón que permitirán llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción para la degradación de compuestos orgánicos, o la producción de Hidrógeno.

### **3.1.3.2 Heterouniones entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$**

En la Figura 11, se observa la conversión a Kubelka-Munk para obtener el valor de energía de banda prohibida de cada heterounión. En esta, se puede observar que los valores del *band-gap* de las mezclas se encuentran relacionadas con la proporción en peso de cada mezcla con los valores originales del band-gap de los compuestos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . En general, las heterouniones arrojaron valores cercanos a los 4.0 eV. Particularmente, la mezcla con 80%  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y 20%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , presentó un valor de 3.95 eV, mientras que la mezcla 20%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y 80%  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , arrojó un valor de 4.15 eV.

Como se mencionó anteriormente, la formación de heterouniones entre dos compuestos o más, pueden modificar el posicionamiento de las estructuras de sus bandas debido a un acoplamiento entre sí, por lo que, va a existir una modificación en el valor de la energía de banda prohibida, y este dependerá de la naturaleza de los compuestos involucrados. En este caso, los resultados nos indican que hubo una modificación del valor del *band-gap* para cada heterounión formada, de manera que, está ocurriendo un efecto sinérgico entre cada material producto de un acoplamiento de bandas.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, un acoplamiento de bandas efecto de una heterounión aumenta la capacidad de transferencia de cargas promoviendo una separación espacial de electrones fotoexcitados y huecos en diferentes facetas de cristal, disminuyendo así, la recombinación de los electrones lo que, favorecerá las reacciones de Óxido-Reducción influyendo en la actividad fotocatalítica de las reacciones de degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso o en las reacciones de producción de Hidrógeno<sup>[53]</sup>.

---

<sup>53</sup> Aiyun Meng, Et al, 2020.

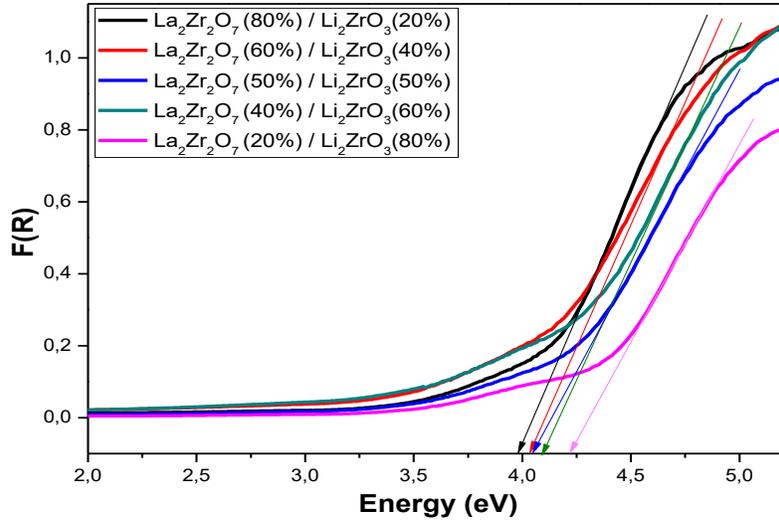


Figura 11. Determinación de la energía de banda prohibida de las heterouniones.

En la Tabla 5 se muestran a manera de resumen, los datos experimentales del cálculo de los valores de  $E_g$  obtenidos tanto de los materiales  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  como de las heterouniones formadas. Adicionalmente, se colocaron valores reportados en literatura para los compuestos a manera de comparación.

Tabla 5. Valores de energía de ancho de banda prohibida de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y sus heterouniones mediante la conversión a Kubelka-Munk.

Material	$E_g$ (eV)	Referencias
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	3.9	Este trabajo
$\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	4.2	Este trabajo
80% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / 20% $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	3.95	Este trabajo
60% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / 40% $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	3.98	Este trabajo
50% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / 50% $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	4	Este trabajo
40% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / 60% $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	4.06	Este trabajo
20% $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / 80% $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	4.15	Este trabajo
* $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	3.98, 4.01, 3.52, 3.33	[46], [49], [50], [51]
* $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$	4.2, 3.9,	[47], [48]

\*Valores reportados en literatura.

Como puede apreciarse en la tabla, todos los valores se encuentran muy cercanos a los 4.0 eV indicando que su mayor actividad fotocatalítica la exhibirán al ser irradiados con luz UV. Además, debido a que los dos semiconductores presentan valores de  $E_g$  muy cercanos, ambos estarán contribuyendo a la generación de los pares hueco-electrón de manera muy similar para favorecer la actividad fotocatalítica.

#### **3.1.4 Área superficial específica por el Método BET**

Aquí, se presentan los resultados obtenidos de área superficial de las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y de sus heterouniones, empleando la técnica de fisisorción de nitrógeno.

##### **3.1.4.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ y sus heterouniones**

En la Figura 12, se muestra la isoterma de absorción que nos ayuda a determinar el valor del área superficial activa de cada material y las heterouniones. En la Tabla 6 podemos observar que tanto los materiales como las mezclas presentan un área superficial de aproximadamente  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual era de esperarse debido a que las muestras presentan un tamaño de partícula considerablemente grande, mayor aglomeración y sinterización por el tratamiento térmico empleado. Los resultados obtenidos en este trabajo de área superficial son similares al valor reportado por otros autores que sintetizaron estos materiales a altas temperaturas, tal y como lo reporta Guzmán V. et al, quienes obtuvieron un valor de área superficial para la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  igual a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , este valor se lo atribuyen al método de síntesis por estado sólido que utilizó en su

investigación. De igual manera, Kong et al <sup>[54]</sup>, lograron obtener el compuesto  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  por medio de la técnica de sol-gel sumado un tratamiento térmico a  $1200^\circ\text{C}$ , reportando un valor de área superficial de  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , valores similares a los obtenidos en el presente estudio. Sin embargo, Tong Y. et al <sup>[55]</sup> reportaron un área superficial de  $17.11 \text{ m}^2/\text{g}$  para la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , teniendo en cuenta que dicho autor utilizó una temperatura inferior ( $900^\circ\text{C}$ ) y que de acuerdo con los patrones de difracción de rayos-X reportados presentan unos picos de reflexión anchos, es decir, una baja cristalinidad.

De acuerdo con los resultados obtenidos y como se mencionó anteriormente, al utilizar altas temperaturas durante la síntesis se obtiene una mayor compactación y mayor tamaño de partícula, ocasionando que el área activa de los materiales se vea afectada, lo que ocasionaría una variación en los sitios activos para su aplicación en fotocatalisis. Dicho efecto origina que las fases presenten una alta cristalinidad, lo cual de acuerdo con lo ya mencionado favorece la actividad fotocatalítica.

---

<sup>54</sup> Kong, Et al, 2012.

<sup>55</sup> Tong Y. Et al, 2008.

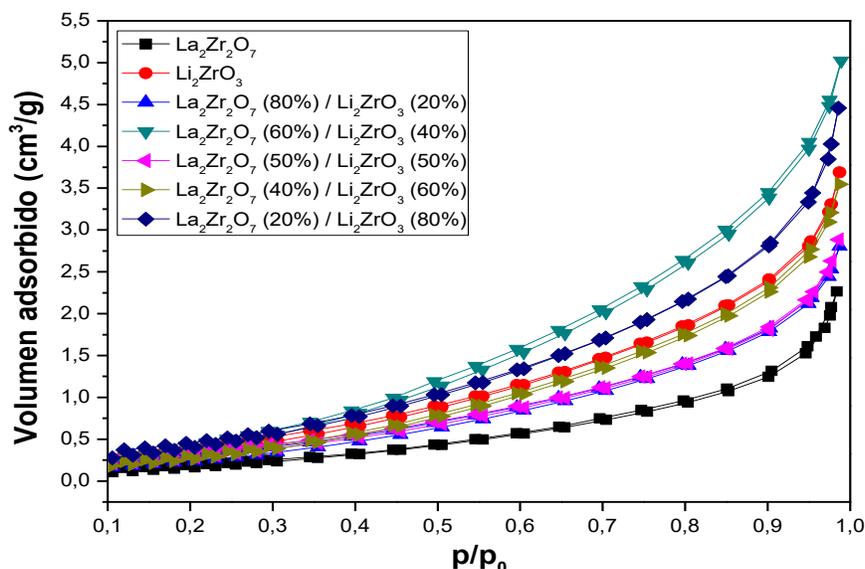


Figura 12. Isotherma de adsorción-desorción de los compuestos y heterouniones.

El comportamiento observado en la Figura 12 de la isoterma de adsorción, nos indica que es una isoterma de tipo II según la IUPAC, es decir que los materiales evaluados no son porosos, lo cual se relaciona con los valores pequeños obtenidos de las áreas de los compuestos evaluados, lo que a su vez ocasiona que se tenga una menor cantidad de sitios activos para su actividad fotocatalítica. Al mismo tiempo, podemos observar en la figura que se presenta una reversibilidad total de la isoterma de adsorción-desorción de los materiales evaluados, es decir, la no presencia del efecto característico de una histéresis, el cual es una condición que ocurre en una isoterma de tipo II [56].

<sup>56</sup> Sing K. Et al, 1985.

Tabla 6. Área superficial de los compuestos y heterouniones mediante fisiorción de nitrógeno.

Compuesto	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Referencias
La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1	Este trabajo
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	1	Este trabajo
80% La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / 20% Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	1	Este trabajo
60% La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / 40% Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	2	Este trabajo
50% La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / 50% Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	1	Este trabajo
40% La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / 60% Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	1	Este trabajo
20% La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / 80% Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub>	2	Este trabajo
La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *	2, 17.11	[53], [54]
Li <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> *	1	[44]

Valores reportados en literatura\*

Como puede apreciarse en la Tabla 6, en todos estos materiales que son considerados también como cerámicos, es común que presenten áreas menores a 1 m<sup>2</sup>/g, ya que su síntesis normalmente ocurre por encima de los 1000°C.

### **3.1.5 Comportamiento electroquímico y estructura electrónica de bandas**

Para la caracterización electroquímica de las fases de La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, se realizaron las siguientes pruebas: Voltamperometría Cíclica, Voltamperometría Lineal, Potencial a Circuito Abierto, Cronoamperometría y Mott-Schottky. Finalmente, con la información obtenida se construyó el diagrama de bandas para conocer el posicionamiento estructural de éstas y por consiguiente conocer el tipo de heterouniones formadas.

Para la elaboración de los electrodos, se preparó una solución con 10 mg de cada compuesto disuelto en acetona, el cual fue depositado sobre un sustrato vidrio de FTO mediante la técnica de spin-coating, que permite el depósito de manera uniforme del compuesto por fuerza centrífuga. Posteriormente, las películas depositadas fueron llevadas a un proceso de calcinación a 400°C durante 2 horas, esto con el objetivo de aumentar la fijación del material al sustrato y eliminar el residuo orgánico del solvente empleado.

Todas las mediciones se realizaron utilizando un electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), arrojando valores de potenciales que, para efectos de interpretación estos valores fueron convertidos a potencial de hidrógeno (NHE) a pH=7.

#### **3.1.5.1 Voltamperometría cíclica de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$**

La caracterización por voltamperometría cíclica (VC), se realizó para conocer el comportamiento durante el proceso de Oxidación-Reducción y naturaleza de los materiales. En la figura 13, se aprecia el barrido de potencial que fue aplicado a los electrodos que contenían el material activo  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . De igual modo, se evaluó un electrodo sin material (blanco) que se puede apreciar figura como FTO.

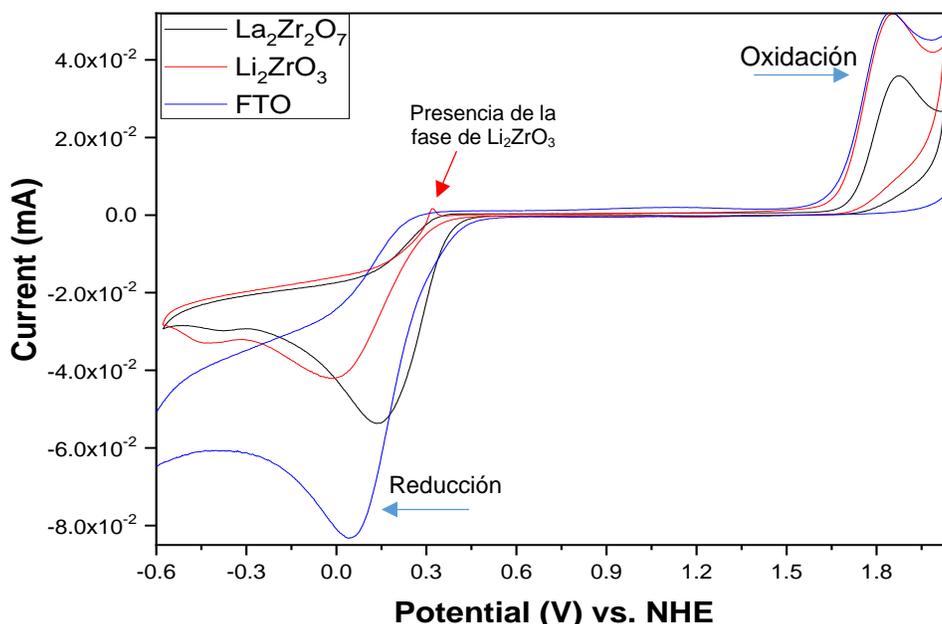


Figura 13. Voltamperometría cíclica de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

La figura muestra que cada compuesto presenta un comportamiento diferente al del FTO, tanto para la oxidación como para la reducción, lo que nos garantiza que el material depositado en el sustrato fue fijado correctamente. De igual manera, se puede apreciar una curva pequeña hacia potenciales de reducción en la línea roja, la cual corresponde a la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Al respecto, conviene decir que la muestra de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se empieza a oxidar un poco antes que la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Por el otro lado, a potenciales de reducción la muestra de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  refleja que inicia su proceso de reducción antes que  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , esto se puede deber a la ligera diferencia que existe en los valores de energía de banda prohibida de los compuestos.

### 3.1.5.2 Voltamperometría lineal de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

Esta es una prueba en donde se realiza un barrido de potencial a los electrodos al tiempo que irradia con luz (On-Off en periodos de 5 segundos), esto con la

finalidad de conocer la fotocorriente que podrían generar hacia diferentes potenciales de oxidación y reducción. Aquí, se inicia desde el potencial de equilibrio, realizando el barrido hacia potenciales de oxidación y de reducción. Los resultados se aprecian en la siguiente figura:

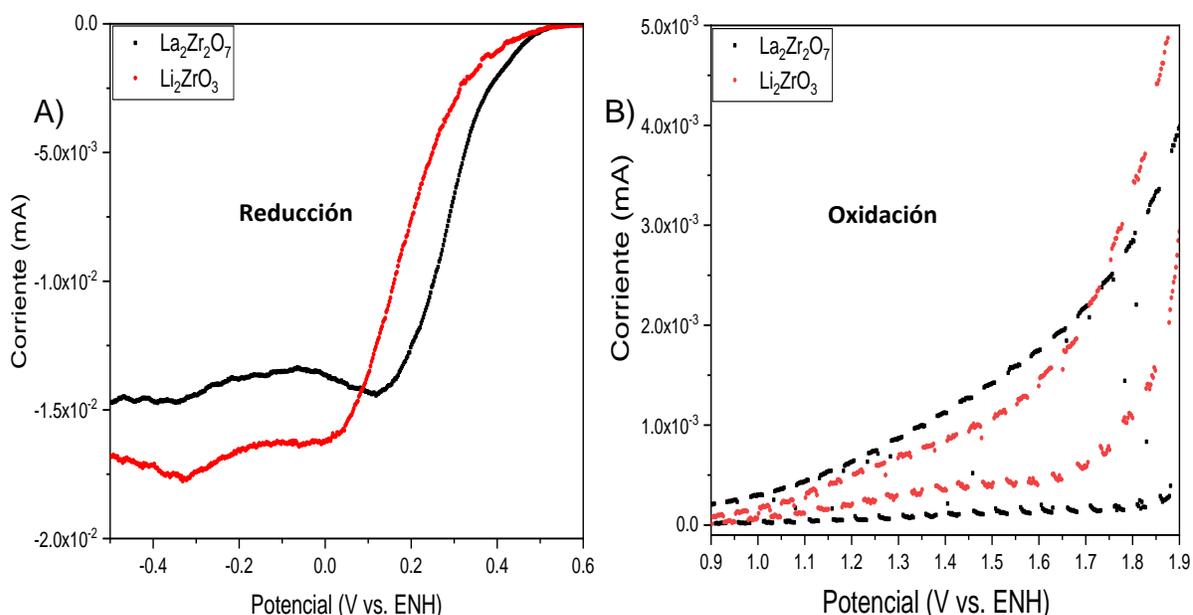


Figura 14. Voltamperometría lineal: a) Reducción y b) Oxidación.

Como se puede observar en las figuras, tanto las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presentan una fotocorriente hacia potenciales de oxidación, revelando que ambos materiales presentan un comportamiento como foto-ánodos. Esto nos indica que, estos materiales pueden llevar a cabo reacciones de oxidación en procesos electroquímicos, es decir se favorece principalmente la oxidación del agua. Asimismo, de acuerdo con la gráfica B de la Figura 14, se evidencia que la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  presenta una mayor fotocorriente que  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  a potenciales bajos, y que este se invierte a medida que el potencial impuesto aumenta, indicándonos que, a potenciales más altos la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  obtendría una mayor fotocorriente que la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . A medida que exista una mayor

fotocorriente generada por el semiconductor, la actividad fotocatalítica se verá beneficiada. Este resultado es entendible si se considera que el Litio al ser una especie pequeña y con menor masa, es más fácil que pueda excitarse al incrementar el potencial aplicado.

### 3.1.5.3 Potencial a circuito abierto de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

La prueba de Potencial a Circuito Abierto (OCP), se llevó a cabo para detectar la presencia de cargas positivas o negativas en un circuito abierto por medio de irradiación de luz visible en un tiempo de 120 segundos en los electrodos.

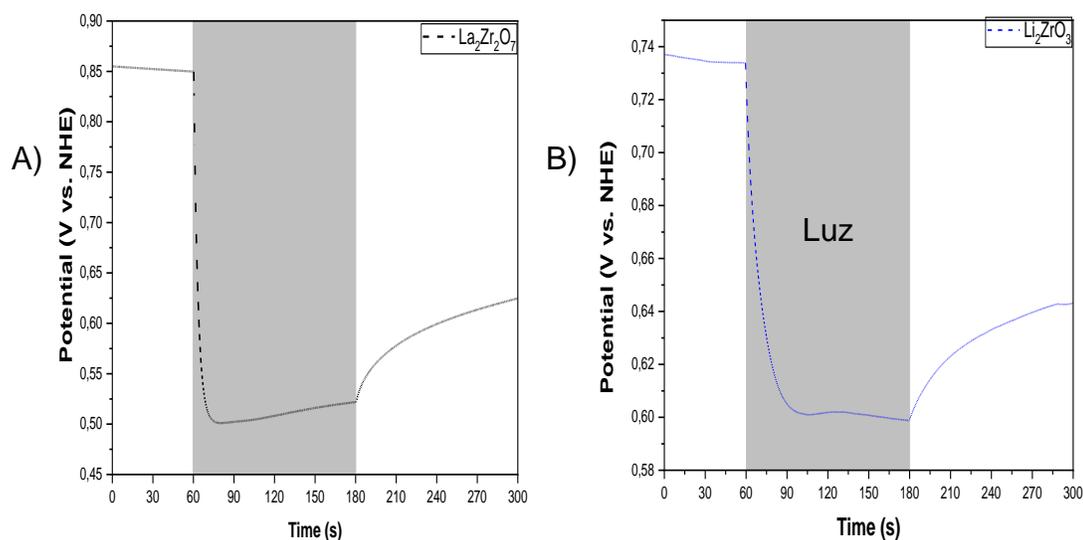


Figura 15. Potencial a circuito abierto (OCP) de: a)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y b)  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Como vemos reflejado en la Figura 15, se observa un comportamiento que indica una mayor presencia de cargas negativas que positivas, lo cual se interpreta como una mayor presencia de electrones. De acuerdo con este resultado, esto nos indica que tanto  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  como  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  son semiconductores tipo n. Lo anterior es un aspecto interesante para considerar, ya que va a favorecer principalmente la reacción fotocatalítica de producción de Hidrógeno.

Asimismo, los gráficos nos muestran el grado de recombinación de cargas de los materiales. Como podemos observar, ambas muestras presentan un comportamiento muy similar al tratar de regresar a su estado inicial una vez apagada la lámpara, es decir, a los 180 segundos. En este caso, se aprecia un poco de mayor rapidez para la muestra de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  en comparación con la muestra de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , lo que nos indicaría que la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  tendría una mayor recombinación de cargas para reacciones de oxidación en procesos fotocatalíticos.

#### 3.1.5.4 Cronoamperometría de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

La Figura 16 muestra las pruebas On-Off de cronoamperometría, realizadas para cada uno de los compuestos ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ), donde fue posible establecer la cantidad de corriente que producen al momento de irradiarlos con luz.

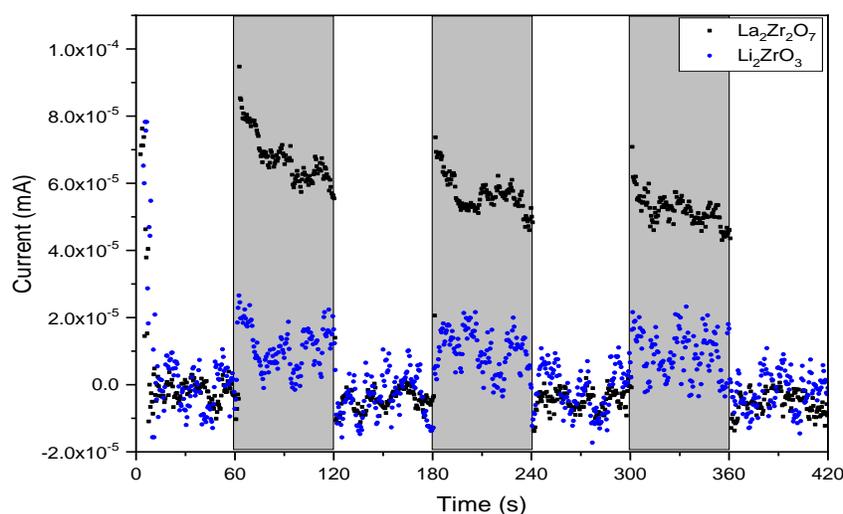


Figura 16. Cronoamperometría de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

En esta figura se puede observar, que la muestra de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  presenta un mayor paso de fotocorriente generada cuando es iluminado con luz visible. Sin

embargo, con el transcurso del tiempo, la muestra de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  disminuye la cantidad de fotocorriente generada en relación con el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , lo que nos indica que el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presenta una mayor estabilidad. Es necesario recalcar que, de acuerdo con la prueba realizada de voltamperometría lineal en donde se encontró que la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presenta una mayor fotocorriente que  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  a medida que se le impone un potencial cada vez más alto, en efecto, esto podría variar los resultados obtenidos en la presente prueba, en donde el potencial aplicado en este caso fue un valor fijo. Este resultado corrobora el hecho de que la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  puede presentar una mayor fotocorriente al incrementar el voltaje aplicado como consecuencia de la presencia del Litio.

#### **3.1.5.5 Mott-Schottky de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$**

Para determinar el posicionamiento de las bandas energéticas de los materiales y posteriormente construir el diagrama de bandas, se realizó la prueba de Mott-Schootky, la cual se puede apreciar en la Figura 17. Ambos presentan pendiente positiva, lo que nos indica y confirma de nuevo que ambos materiales son semiconductores tipo n, es decir, son materiales donadores de electrones.

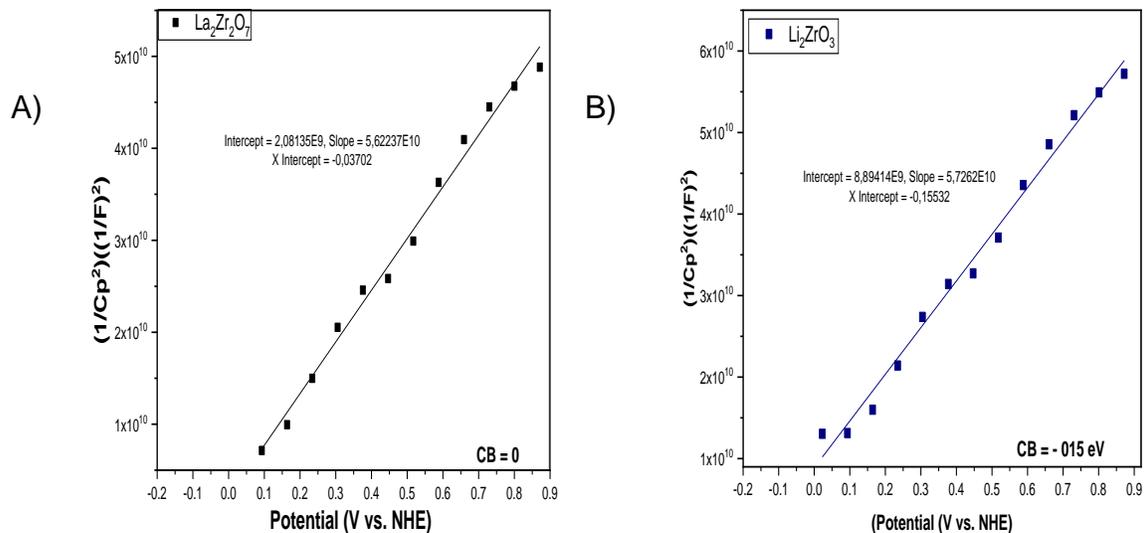


Figura 17. Mott-Schottky de a)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y b)  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

Como ambos materiales son de tipo n, el intercepto de la pendiente en el eje de las x nos indica el valor de la banda de valencia de los materiales, por lo tanto, para el caso de la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  su valor es 0 eV y para  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es -0.15 eV. Esta información será de gran relevancia para establecer el diagrama de bandas y relacionar estos valores con la actividad fotocatalítica que presentan los materiales.

### 3.1.5.6 Diagrama de bandas entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

Luego de conocer los valores de la energía de banda prohibida de los materiales obtenidos por medio de la prueba realizada mediante la espectrofotometría de UV-Vis (Ver tabla 5), así como también, del posicionamiento de la banda de valencia mediante la prueba de Mott-Schottky (Ver Figura 17), se procedió a realizar el diagrama de bandas, el cual se puede apreciar en la Figura 18. Aquí, podemos observar que ambos materiales presentan habilidad para llevar a cabo el proceso de oxidación del agua más fácilmente, tal y como se había determinado en las pruebas de voltametría cíclica,

mientras que, para la reducción, se encuentran en el límite, destacando que el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  es quien mostrará la actividad más alta para producir Hidrógeno en comparación al  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

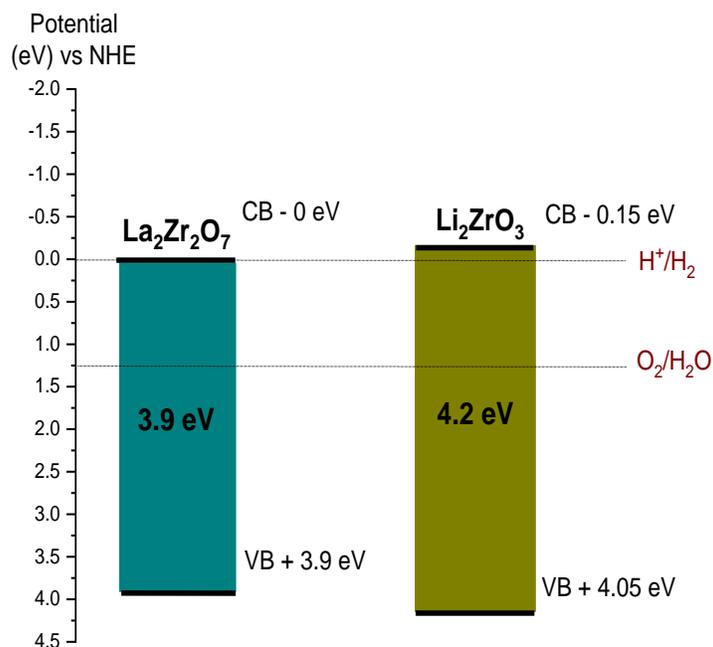


Figura 18. Diagrama de bandas energéticas de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

Como se puede observar en la figura que muestra el posicionamiento energético de las bandas de ambos materiales, la banda de conducción y de valencia de la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  son respectivamente superior e inferior, a diferencia de la estructura de bandas de la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Este resultado nos está indicando que se está formando una heterounión de tipo 1, es decir que, el posicionamiento de las bandas de una de las dos fases se encuentra posicionada al interior de las bandas de la otra fase. Como se indicó anteriormente, el tipo de heterounión que podría ayudar a optimar aún más los procesos fotocatalíticos, son los de tipo 2, el cual es aquella que, en teoría el posicionamiento de las bandas energéticas de los materiales se ubica de manera escalonada. Sin

embargo, para una heterounión de tipo 1 de acuerdo con Jingxiang Low et al, lo que ocurre es que, una vez que a la heterounión se le irradia luz, los electrones y los huecos de la fase, en este caso de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se dirigen hacia la banda de conducción y banda de valencia de la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , respectivamente, promoviendo un efecto sinérgico que favorezca la actividad fotocatalítica. Sin embargo, como los electrones y huecos se acumulan en el mismo semiconductor, en ocasiones no se puede llevar a cabo una separación tan efectiva del par hueco-electrón. Esto nos indica que, la eficiencia de la actividad fotocatalítica en ocasiones podría disminuir o aumentar.

### **3.1.6 Desempeño fotocatalítico para la degradación de contaminantes orgánicos**

En este ítem, se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de degradación de los contaminantes orgánicos Índigo Carmín, Rodamina b y Tetraciclina empleando lámpara de UV y de Xenón, utilizando como fotocatalizadores las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y las heterouniones formadas entre las fases mencionadas.

La Figura 19 muestra el momento en donde se lleva a cabo una reacción fotocatalítica para la degradación de Índigo Carmín empleando la fase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  como fotocatalizador con una lámpara introducida en su interior de Xenón de 35 W.



Figura 19. Reacción fotocatalítica para la degradación de Índigo Carmín empleando la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  con lámpara de Xenón de 35 W.

### **3.1.6.1 Degradación de Índigo Carmín**

Inicialmente se evaluó el desempeño fotocatalítico utilizando el contaminante orgánico Índigo Carmín. En la figura 20 se muestra el espectro de absorción del contaminante a una concentración inicial de 20 ppm, en donde se puede observar que la banda máxima de absorción de la molécula problema se encuentra en un valor de 610 nm. Esto nos sirve como dato de partida para cuantificar las diferentes muestras tomadas durante la reacción fotocatalítica.

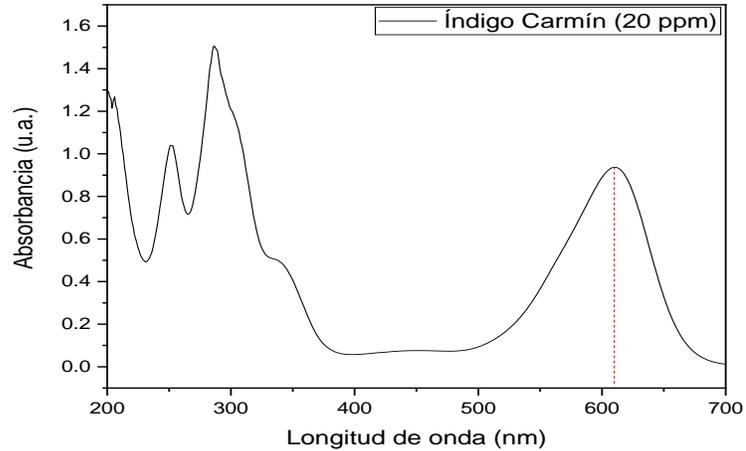


Figura 20. Espectro de absorción para la solución de Índigo Carmín a concentración inicial de 20 ppm.

Como se mencionó, inicialmente se realizó la reacción puramente con la irradiación de la luz directamente a la solución de Índigo Carmín y luego, se procedió a evaluar la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  como fotocatalizadores empleando una lámpara de UV de 254 nm. En la figura 21 se muestra la cinética de la reacción al finalizar las 6 horas de reacción incluida la fotólisis.

Es importante aclarar, que previo a encender la lámpara para iniciar con la reacción fotocatalítica, la solución del contaminante Índigo Carmín permaneció durante 1 hora bajo condiciones de oscuridad. Esto con la finalidad de alcanzar en la reacción el equilibrio de adsorción-desorción con el fotocatalizador.

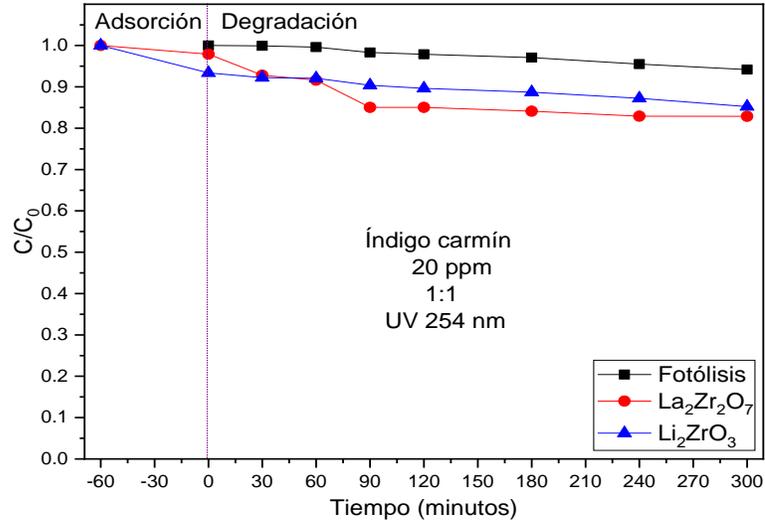


Figura 21. Cinética de degradación de Índigo Carmín empleando La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> mediante lámpara de UV de 254 nm.

En la gráfica podemos observar que de acuerdo con el comportamiento de la cinética correspondiente a la fotólisis luego de los 300 minutos de reacción, la disminución de la concentración fue de 6% bajo la lámpara de UV de 254 nm. Esto nos indica que, la actividad fotocatalítica presentada se le atribuye directamente a la presencia de las fases de La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>. De acuerdo con lo observado en la figura, en esta prueba, ambos materiales presentaron un comportamiento similar en la degradación del Índigo Carmín, la fase de La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> presentó una degradación fotocatalítica de 18%, mientras que, la fase de Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> arrojó una degradación de 16%. Lo anterior, está en concordancia con los resultados de área superficial específica y valores de  $E_g$  que son similares, ya que ambos semiconductores fueron obtenidos por estado sólido a altas temperaturas.

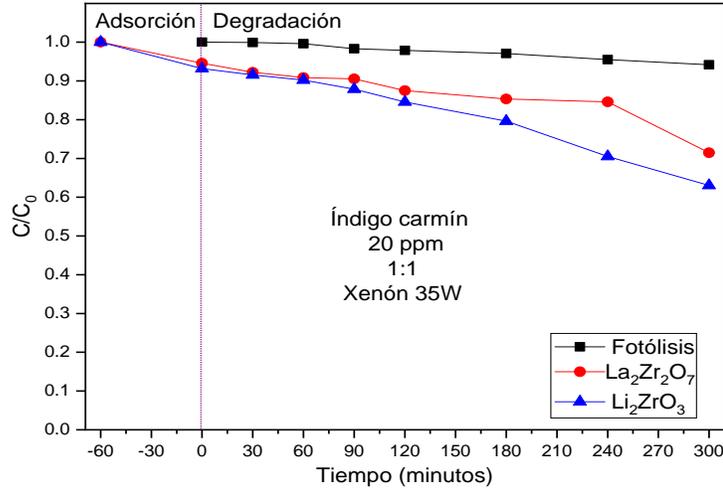


Figura 22. Cinética de degradación de Índigo Carmín empleando La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> mediante luz de Xenón de 35 W

Por otro lado, con la finalidad de determinar el comportamiento fotocatalítico en la degradación de Índigo Carmín al utilizar una lámpara de menor intensidad, se llevó a cabo la prueba con una lámpara de Xenón de 35 W, empleando las fases de La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> como fotocatalizadores. En la figura 22, se observa que la eficiencia de degradación aumentó en relación con la prueba que se realizó utilizando la lámpara de UV de 254 nm, arrojando un porcentaje de degradación de 29 y 37%, para las fases de La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, respetivamente. Como es sabido, el utilizar una lámpara de UV de 254 nm y una de Xenón, se esperaba que la de UV 254 nm presentaría un mayor porcentaje de degradación debido a que esta emite mayor energía, y que de acuerdo con los valores de  $E_g$  de estos materiales, deberían de tener una mejor respuesta a este tipo de irradiación. Sin embargo, en la presente prueba realizada con la lámpara de Xenón, se presentó una actividad mayor a la obtenida con la lámpara de luz UV. Este resultado lo atribuimos posiblemente a que se está presentando una mayor recombinación de

cargas producto de un exceso de energía producido por la alta intensidad de energía emitida por la lámpara de UV de 254 nm.

Considerando que el resultado obtenido con la lámpara de Xe de 35 W, se procedió a evaluar las heterouniones formadas entre las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ .

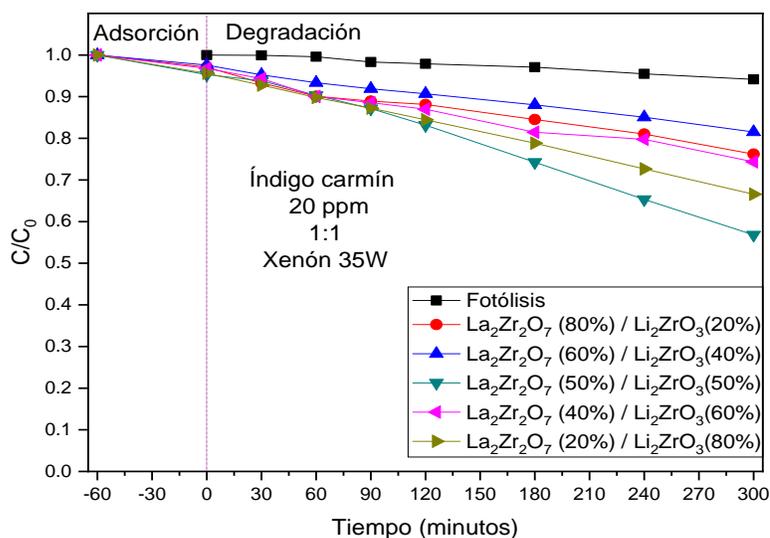


Figura 23. Cinética de degradación de Índigo Carmín empleando las heterouniones formada entre las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  mediante luz de Xenón de 35 W.

De acuerdo con la Figura 23, las heterouniones entre los dos semiconductores favoreció la actividad fotocatalítica en la degradación de Índigo Carmín, ya que, de acuerdo con lo observado en la figura, la heterounión que obtuvo el mejor resultado fue la que contenía un 50% de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y 50% de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  con un porcentaje de degradación de 44% para índigo carmín, indicándonos que fue 2.3 veces mayor que las otras heterouniones, a lo cual se le atribuye principalmente a un mejoramiento en la transferencia de cargas producto del acoplamiento de bandas que ocurrió entre los dos compuestos, lo que ocasiona una separación más efectiva del par hueco-electrón, permitiendo un mejor aprovechamiento de

los huecos para provocar la oxidación. Incluso, al emplear la heterounión 50-50, se obtuvo una mejor fotodegradación de 13 y 16%, en comparación al porcentaje de degradación mostrado por el  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , respectivamente.

Para poner a prueba la heterounión que arrojó la eficiencia fotocatalítica más alta, que fue la mezcla que contenía 50% de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y 50%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se procedió a realizar una prueba de reproducibilidad a 3 ciclos, para determinar si la heterounión evaluada sigue presentando actividad fotocatalítica al terminar una reacción.

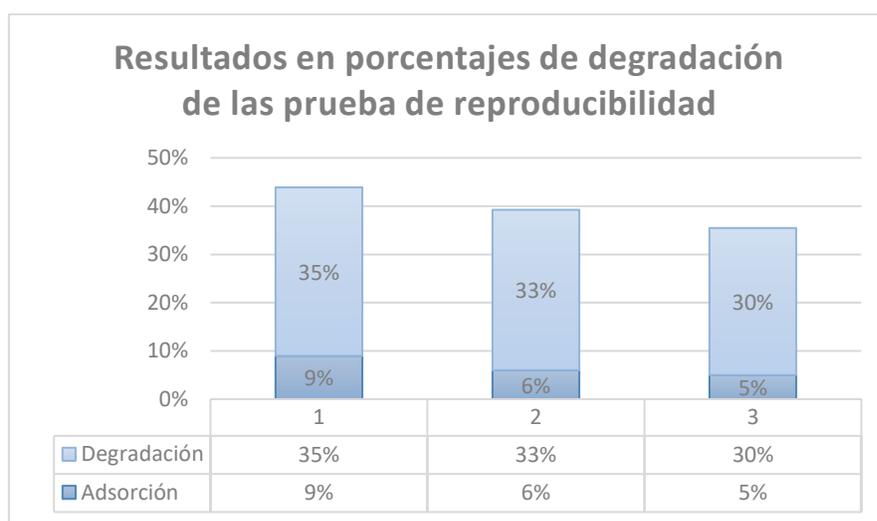


Figura 24. Resultados prueba de reproducibilidad de degradación de Índigo Carmín empleando 50%  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y 50%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  mediante luz de Xenón de 35 W a 3 ciclos.

En la Figura 24, se observa que la heterounión 50 – 50 siguió presentando actividad fotocatalítica para la degradación de Índigo Carmín luego de 3 ciclos de reacción, arrojando un porcentaje de 35, 33 y 30% respectivamente. Esto significa que el material sigue activo, de igual manera, hay que tener presente que la eficiencia fotocatalítica fue disminuyendo paulatinamente de un ciclo a

otro, para lo que es válido decir que dicha muestra presenta una buena estabilidad.

### 3.1.6.2 Degradación de Rodamina B

Por otra parte, se evaluó el desempeño fotocatalítico utilizando el contaminante orgánico Rodamina b. En la Figura 25 se muestra el espectro de absorción del contaminante a una concentración inicial de 5 ppm, en donde se puede observar que la banda máxima de absorción de la molécula problema se encuentra en un valor de 553 nm.

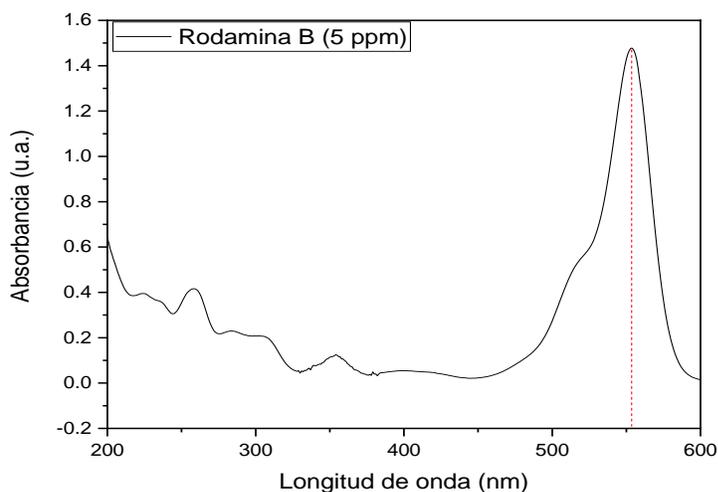


Figura 25. Espectro de absorción para la solución de Rodamina B a concentración inicial de 20 ppm.

Inicialmente, se realizó la evaluación fotocatalítica de las fases  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  empleando una lámpara de UV de 254 nm.

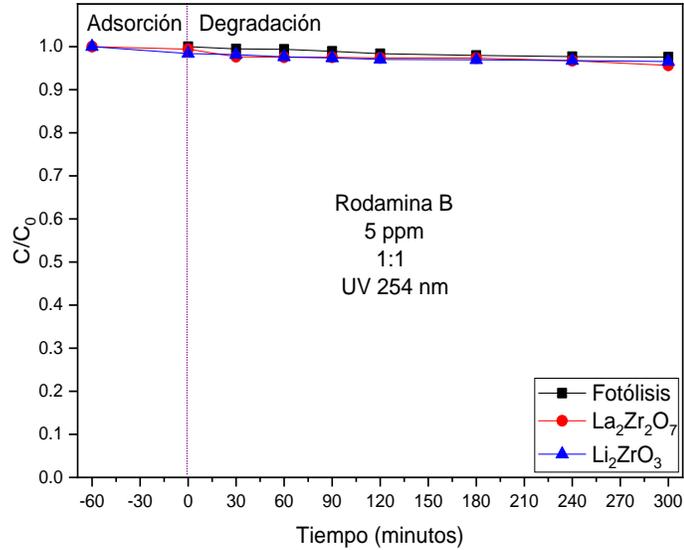


Figura 26. Cinética de degradación de Rodamina b empleando  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  mediante lámpara de UV de 254 nm.

En la Figura 26, se presenta la evaluación fotocatalítica para la degradación de Rodamina b mediante luz de UV de 254 nm empleando las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  como fotocatalizadores. Los resultados obtenidos, como se muestran en la figura, indican que el porcentaje de degradación fue de 8 y 9% para las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , respectivamente. Es decir, en este caso, se aprecia que en la reacción de degradación de la Rodamina b, se acentúa mucho más el efecto del proceso de recombinación ocasionado por el exceso de energía irradiada al emplear la lámpara de luz UV.

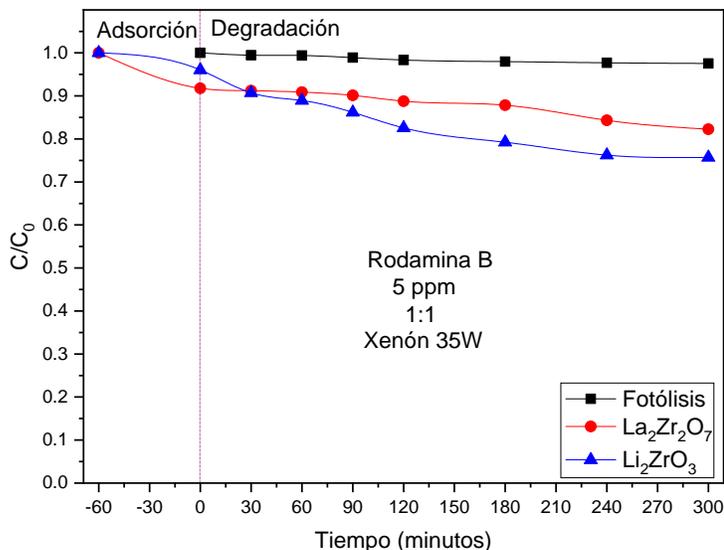


Figura 27. Cinética de degradación de Rodamina b empleando La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> mediante luz de Xenón de 35W.

La recombinación se vio disminuida al utilizar una lámpara de menor intensidad como es la lámpara de Xenón de 35 W, ya que de acuerdo con el comportamiento presentado por las curvas fotocatalíticas mostradas en la Figura 27, se aprecia un incremento en el porcentaje de degradación en relación con la prueba realizada con la lámpara de UV de 254 nm, obteniendo un 29 y 37% de degradación para las fases de La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, respectivamente, es decir la actividad aumentó casi 4 veces más al utilizar la lámpara de menor intensidad.

### 3.1.6.3 Degradación de Tetraciclina

Con la finalidad de determinar el comportamiento de los fotocatalizadores en otro sistema, se evaluó el desempeño fotocatalítico utilizando como contaminante una solución de tetraciclina. En la Figura 27 se muestra el espectro de absorción del contaminante a una concentración inicial de 30 ppm, en donde se puede observar que la banda máxima de absorción de la molécula problema se encuentra en un valor de 360 nm.

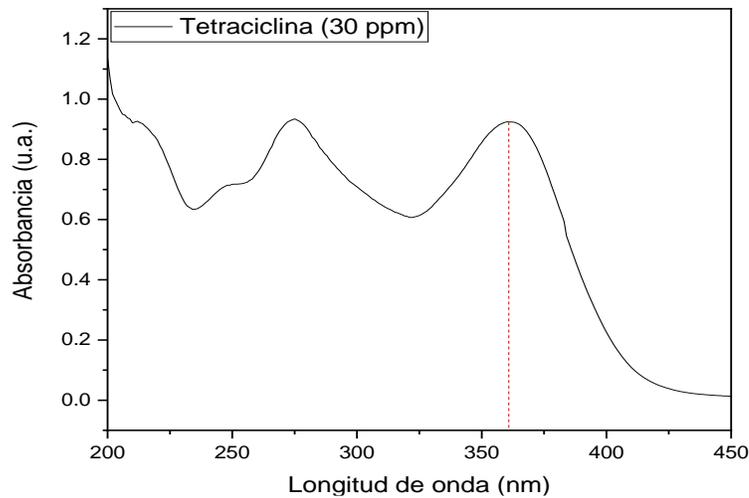


Figura 28. Espectro de absorción para la solución de Tetraciclina a concentración inicial de 30 ppm.

En este caso, se utilizó directamente la lámpara de luz de Xenón de 35 W, bajo la cual los materiales  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presentaron los mejores resultados fotocatalíticos. A continuación, se presenta en la Figura 29 la cinética de degradación fotocatalítica, donde se observa que la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  obtuvo un porcentaje de degradación fotocatalítica de 72%.

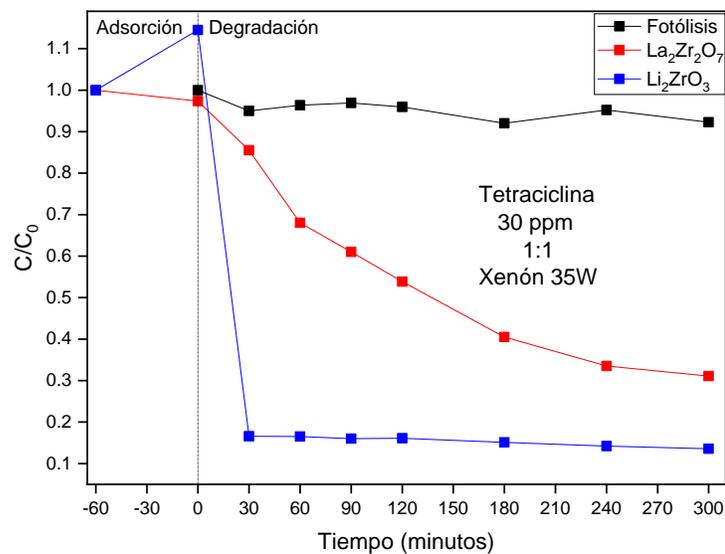


Figura 29. Cinética de degradación de tetraciclina empleando  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  mediante luz de Xenón de 35 W.

En la Figura 29 se muestra un comportamiento inusual de degradación, ya que no es común que incremente la concentración al estar en contacto solamente con agua, además, que se presente una caída tan drástica en su concentración. La explicación probable es que, en este caso, la tetraciclina haya sufrido una reacción de descomposición que probablemente fue acelerada por una reacción con la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . Sin embargo, esta reacción no ha podido ser evidenciada.

Por lo anterior, se puede concluir que la fase de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  presentó la mejor actividad como catalizador en la degradación de la tetraciclina, que fue 2.5 veces mayor que la actividad mostrada en la degradación de colorantes.

### **3.1.7 Producción fotocatalítica de Hidrógeno**

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de evolución de Hidrógeno utilizando como fotocatalizadores las fases de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , así como también de las heterouniones formadas entre estas fases.

#### **3.1.7.1 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$**

En la figura 30 se muestran las curvas de evolución de Hidrógeno utilizando como fotocatalizador el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  mediante el empleo de dos tipos de lámparas con longitudes de onda de 254 y 365 nm.

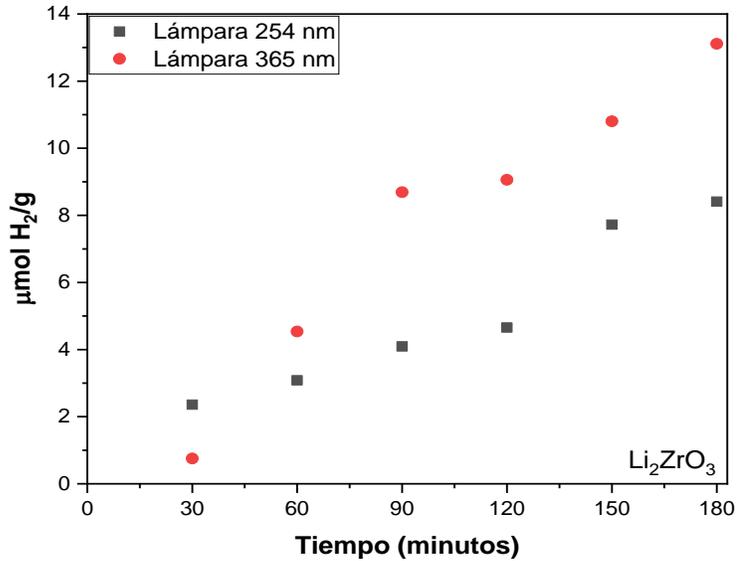


Figura 30. Producción de Hidrógeno vía fotocatalisis empleando  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  como fotocatalizador utilizando lámpara de UV de 254 y 365 nm.

De acuerdo con lo observado en la figura 30, la prueba que obtuvo un mejor resultado fue el experimento en donde se utilizó la lámpara con una longitud de onda de 365 nm. La prueba con la lámpara de 365 nm obtuvo una producción de 13.1  $\mu\text{moles/g}$ , mientras que, en la que se utilizó la de 254 nm, arrojó una producción de 8.41  $\mu\text{moles/g}$ . Esto quiere decir que la lámpara de 365 nm obtuvo una evolución de Hidrógeno de hasta 1.5 veces mayor que la lámpara de 254 nm. Debido a que la lámpara de 254 nm presenta un mayor rango de absorción de luz en el espectro electromagnético, es decir, emite una mayor cantidad de energía, se asume que la disminución en la producción de hidrógeno con respecto a la lámpara de 365 nm se debe probablemente a una recombinación de cargas. Este comportamiento ya había sido observado previamente al utilizar los fotocatalizadores bajo luz UV de 254 nm en las pruebas de degradación de los colorantes Índigo Carmín y Rodamina b, donde se mencionó que con este tipo de irradiación se favorece la recombinación del par hueco-electrón.

Posteriormente, se evaluaron los compuestos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  empleando la lámpara de UV con una longitud de onda de 365 nm.

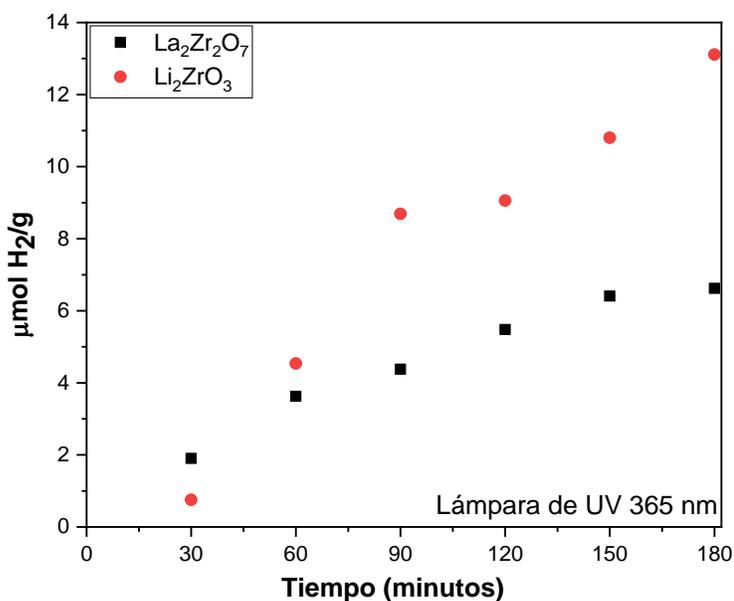


Figura 31. Producción de Hidrógeno vía fotocatalisis empleando  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  como fotocatalizadores con lámpara de UV de 365 nm.

Como se puede observar en la figura 31, la curva correspondiente al  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presenta una mayor actividad logrando alcanzar una evolución de Hidrógeno de 13.1  $\mu\text{moles/g}$  a las 3 horas de reacción. Mientras que, el compuesto  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  obtuvo una producción de 6.62  $\mu\text{moles/g}$ . Esto quiere decir que el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  arrojó una producción de Hidrógeno de hasta 1.9 veces mayor que la muestra de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  con la lámpara de UV de 365 nm durante 3 horas de reacción. Lo anterior, es debido a que los compuestos que contienen litio al ser irradiados tienen una mayor facilidad para generar una mayor cantidad de pares hueco-electrón que serán aprovechados en las reacciones redox involucradas.

### 3.1.7.2 Heterouniones entre $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$

Luego, se procedió a evaluar las heterouniones formadas entre las fases  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ . En la figura 32, se muestran los resultados obtenidos de las heterouniones empleando lámpara de UV de 365 nm.

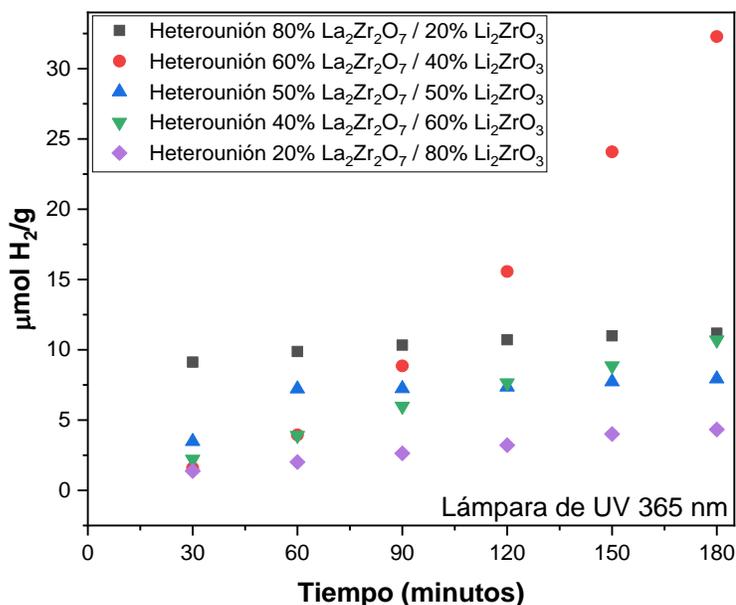


Figura 32. Producción de Hidrógeno vía fotocatalisis empleando heterouniones entre los compuestos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  utilizando lámpara de UV y 365 nm.

De acuerdo con la Figura 32, se puede encontrar que heterounión con 60% de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y 40% de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presentó la mayor producción de Hidrógeno con una actividad de 32.28  $\mu\text{moles H}_2/\text{g}$ , y la mezcla con 20%  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  de 80%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presentó la menor actividad con 4.5  $\mu\text{moles H}_2/\text{g}$ , esto nos indica que, la heterounión formada en proporción de 60:40 presentó una actividad de hasta 2.7 veces mayor que las otras mezclas, bajo luz UV de 365 nm. Incluso, la producción obtenida por la heterounión 60-40 es aproximadamente 4 veces mayor que la presentada por los materiales individuales. Lo anterior, es debido a que tal vez la fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  esté actuando como un co-catalizador, contribuyendo a la

actividad presentada por la actividad de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en esta reacción. Mientras que, en el caso de la heterounión 20-80, tal parece que la actuación del  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  como co-catalizador, no es favorable. Sin embargo, los resultados obtenidos en producción de Hidrógeno por las heterouniones son superiores a los obtenidos por los compuestos individuales, lo que nos lleva a concluir que la formación de heterouniones favorece la actividad fotocatalítica ya que se presenta una sinergia entre ambos semiconductores, pues al ser tipo n proveen una gran cantidad de electrones para llevar a cabo la reducción del ion Hidrógeno para formar la molécula de  $\text{H}_2$ .

### **3.2 MATERIAL: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$**

Con la finalidad de llevar a cabo la comparación de la fase  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  y las heterouniones formadas entre las fases  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  se llevó a cabo la síntesis y caracterización del material  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  mediante las condiciones y técnicas descritas en la sección experimental. Con el objetivo de optimizar la síntesis de este material, se tomaron dos muestras de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  a las cuales, se les adicionó KCl, y  $\text{BiCl}_3$ . Los resultados se muestran a continuación.

#### ***3.2.1 Caracterización Estructural Mediante Difracción de rayos X***

En la figura 33, se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos de la síntesis del compuesto  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  sintetizado por reacción en estado sólido a una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  con ayuda de molienda mecánica de alta energía durante 15 minutos a 300 RPM. Adicionalmente, se probó la síntesis del mismo compuesto agregando un 5% de KCl y 5% de  $\text{BiCl}_3$  como sales fundentes para ayudar a optimizar la síntesis del compuesto  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

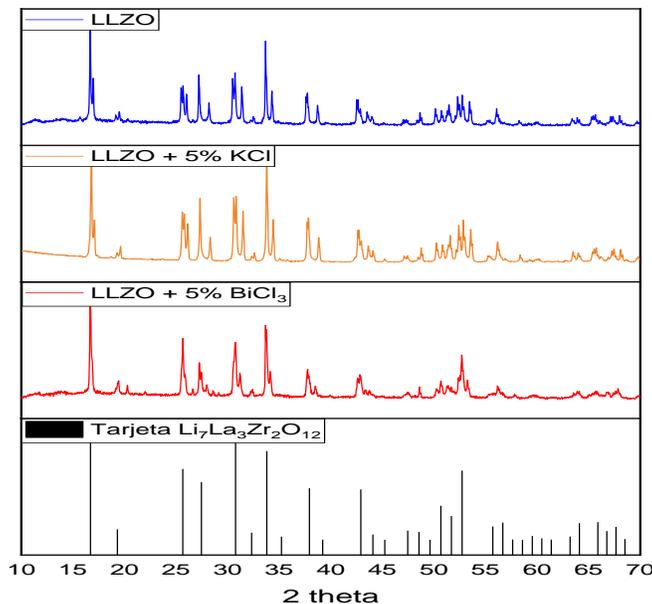


Figura 33. Síntesis de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  empleando KCl y  $\text{BiCl}_3$  como sales fundentes por reacción en estado sólido a  $1200^\circ\text{C}$  con ayuda de molienda mecánica de alta energía durante 15 minutos a 300 RPM.

Como se puede observar, se logró obtener el compuesto  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  de acuerdo con la tarjeta de referencia sin presencia de las sales fundentes utilizadas. Sin embargo, se puede apreciar que el compuesto presenta pequeñas impurezas de sus precursores como lo son el  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ . Mientras que, con las sales fundentes se observa la presencia de reflexiones adicionales, indicando que no se consiguió obtener la fase en estado puro.

### 3.2.2 *Análisis de la Morfología por Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

A continuación, se muestran las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido del compuesto  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . Asimismo, se muestran las micrografías del mismo compuesto a los que se le agregaron 5% de KCl y 5% de  $\text{BiCl}_3$  como sales fundentes.

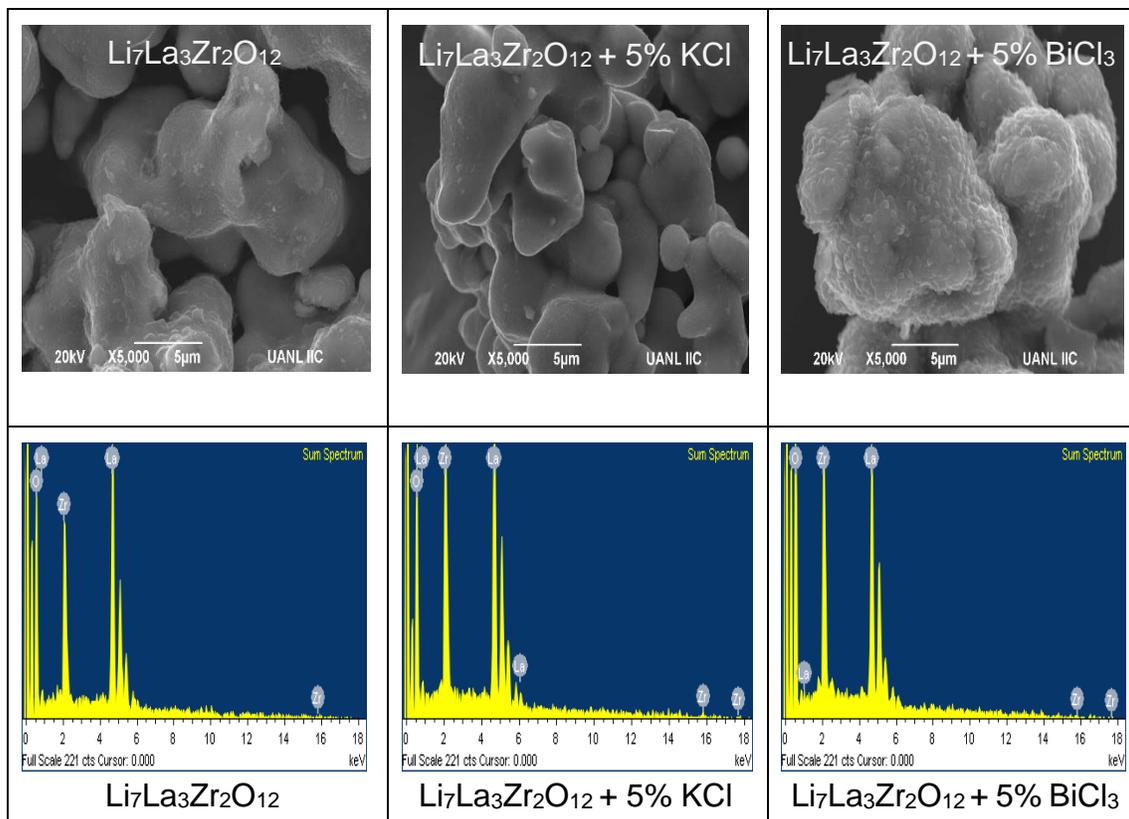


Figura 34 Micrografías de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  empleando 5% de KCl y  $\text{BiCl}_3$  como sales fundentes.

Como se puede observar en la figura 34, el compuesto  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  presenta una morfología irregular con aglomerados, tanto para las muestras que contienen KCl y  $\text{BiCl}_3$  como para la muestra en donde no se añadió sales. Se puede apreciar en promedio un tamaño de partícula aproximado un poco mayor a las 5 micras. De acuerdo con el analizador EDS, existe presencia de lantano, zirconio y oxígeno. El litio, como se mencionó previamente, no es detectado por esta técnica de análisis, por lo que, no se aprecia en la figura de EDS.

### 3.2.3 Valores de Área Superficial Específica Obtenidos por el Método

#### **BET**

Asimismo, se procedió a realizar el cálculo del área superficial activa del material. En la siguiente tabla, se puede apreciar que la muestra de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

presenta un área superficial de 1 m<sup>2</sup>/g. En efecto, era un resultado esperado puesto debido a que estas presentan un tamaño de partícula considerablemente grande, gran aglomeración y sinterización por el método de síntesis utilizado.

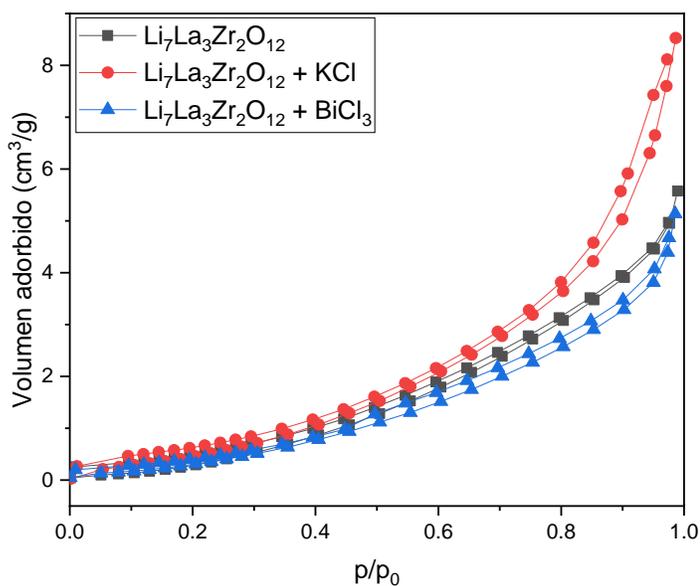


Figura 35. Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

### 3.2.4 Producción fotocatalítica de Hidrógeno

En la figura 36 se muestran los resultados obtenidos del  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  para la evolución de Hidrógeno con lámpara de UV de 365 nm. Asimismo, se evaluaron las muestras que se le agregaron 5% de  $\text{KCl}$  y 5% de  $\text{BiCl}_3$  como sales fundentes.

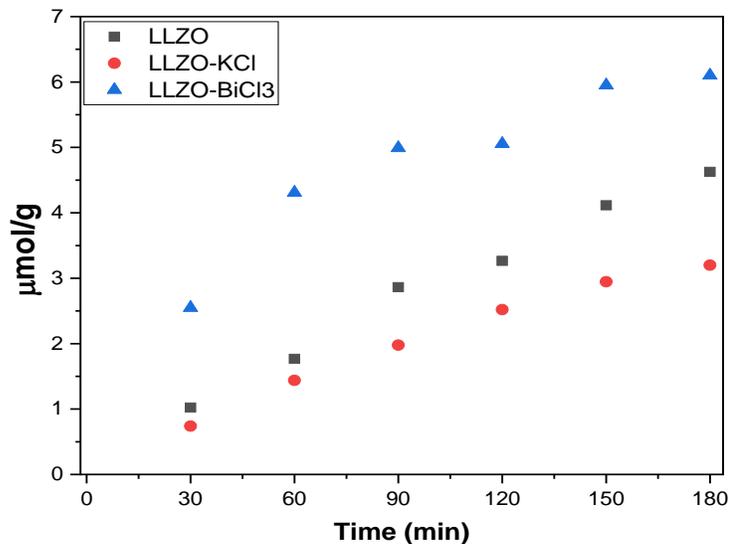


Figura 36. Producción de Hidrógeno vía fotocatalisis empleando  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  como fotocatalizador utilizando luz de UV de 365 nm.

De acuerdo con los resultados, la muestra de LLZO que se sintetizó con  $\text{BiCl}_3$  presenta la mayor actividad para la evolución de Hidrógeno. Esta arrojó una actividad de 6.1  $\mu\text{moles/g}$  a las 3 horas de reacción, mientras que, la sintetizada sin sal fundente y con KCl mostraron una actividad de 4.8 y 3.5  $\mu\text{moles/g}$  respectivamente. Cabe mencionar que la diferencia en resultado entre la muestra que mayor producción arrojó, en relación con la de menor producción es mínima. En este caso, la presencia del  $\text{BiCl}_3$  favorece la actividad fotocatalítica en comparación con el KCl, esto es debido a su estado de oxidación, ya que el bismuto pierde 3 electrones al disociarse y estos son aprovechados para llevar a cabo las reacciones redox, mientras que el potasio solamente pierde un electrón. Sin embargo, el resultado sigue siendo mucho menor al obtenido por las heterouniones formadas entre  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , lo que lleva a resaltar la importancia de obtener los materiales por separado y después mediante la sinergia presentada favorecer la actividad fotocatalítica.

### 3.3 MATERIAL: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ con Óxido de Tántalo

#### 3.3.1 Caracterización Estructural Mediante Difracción de rayos X

En la figura 37 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos de la síntesis del compuesto  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  con adición del 10% de Óxido de Tántalo sintetizado por reacción en estado sólido a una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$  con ayuda de molienda mecánica de alta energía durante 15 minutos a 300 RPM. Asimismo, se probó la síntesis del mismo compuesto agregando un 5% de  $\text{KCl}$  y 5% de  $\text{BiCl}_3$  como sales fundentes que ayuden a optimizar la síntesis del compuesto  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

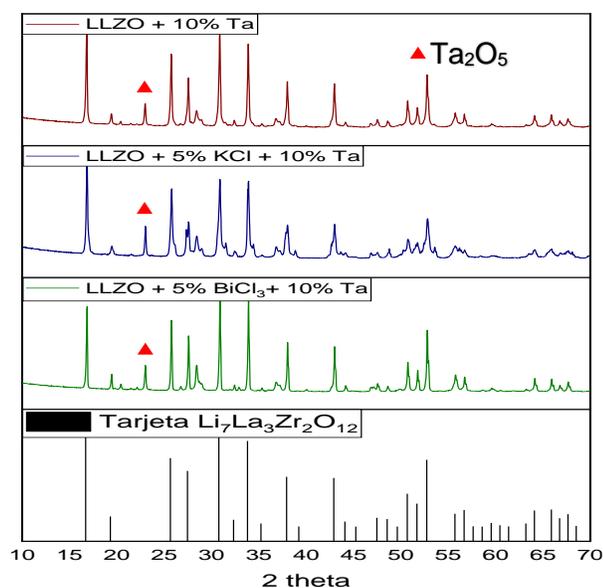


Figura 37. Síntesis de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  con Óxido de Tántalo empleando  $\text{KCl}$  y  $\text{BiCl}_3$  como sales fundentes por reacción en estado sólido a  $1200^\circ\text{C}$  con ayuda de molienda mecánica de alta energía durante 15 minutos a 300 RPM.

Tal y como se muestra en la figura, se logró obtener el compuesto  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  de acuerdo con la tarjeta de referencia sin presencia de las sales fundentes utilizadas. Sin embargo, el compuesto sigue conservando las mismas impurezas presentadas en el ítem anterior del experimento de la síntesis del  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,

no obstante, se puede observar una mejora notoria en los patrones de difracción en cuanto a la cristalinidad, lo que nos indica que la adición del Óxido de Tántalo favoreció a la síntesis del compuesto  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  de una forma más pura.

### 3.3.2 Morfología por Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 38, se muestran las micrografías obtenidas del compuesto  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  que se le adicionó 10% de Óxido de Tántalo. Asimismo, se muestran las micrografías del mismo compuesto a los que se le agregaron 5% de KCl y 5% de  $\text{BiCl}_3$  como sales fundentes.

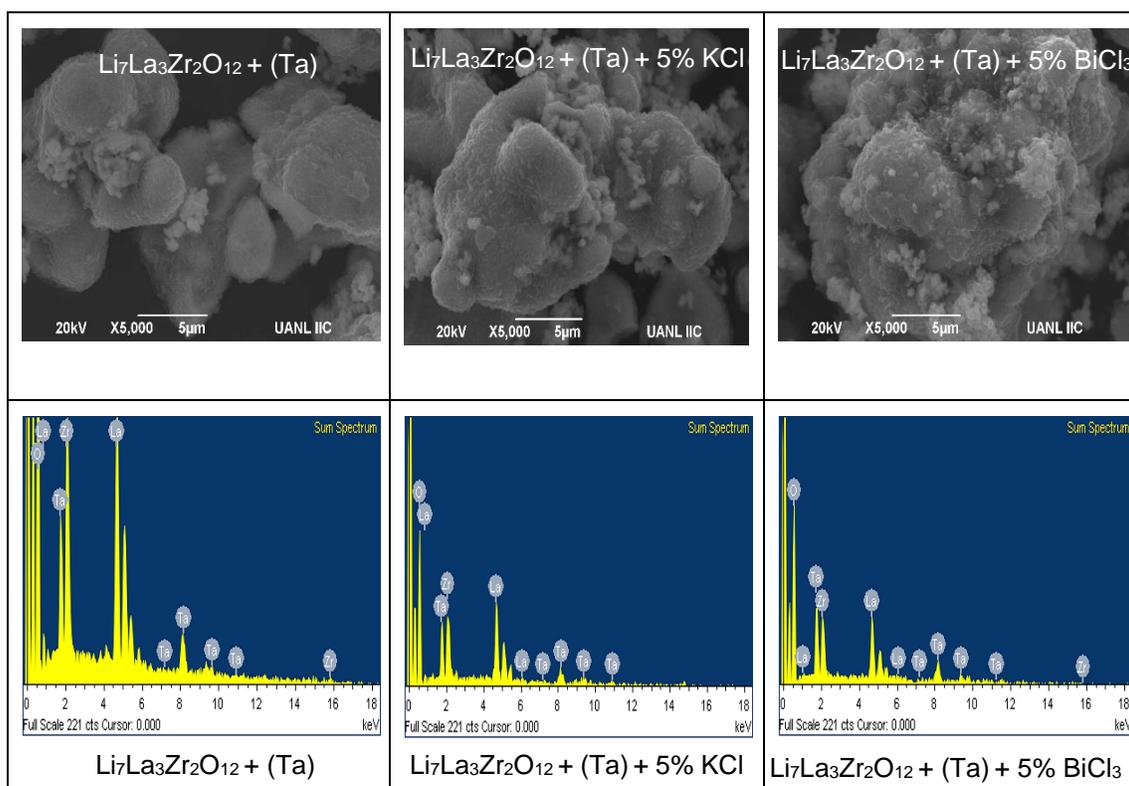


Figura 38. Micrografías de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  con adición del 10% de Óxido de Tántalo empleando 5% de KCl y  $\text{BiCl}_3$  como sales fundentes.

Como se puede observar en la figura el material presenta una morfología similar a la que no se le agregó el Óxido de Tántalo, morfología irregular con aglomerados, tanto para las muestras que contienen KCl y  $\text{BiCl}_3$  como para la

muestra en donde no se añadió sales. Se puede apreciar en promedio un tamaño de partícula aproximado un poco mayor a las 5 micras. De acuerdo con el analizador EDS, existe presencia de Tántalo, Lantano, Zirconio y Oxígeno. El Litio, no es detectado por el equipo, por lo que, no se aprecia en la figura de EDS.

### 3.3.3 Valores de Área Superficial Específica por el Método BET

Asimismo, se llevó a cabo el cálculo del área superficial activa del material. En la siguiente figura, se puede apreciar que la muestra de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  con adición del 10% de Óxido de Tántalo no logra incrementar el área superficial, manteniéndose en un valor de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ .

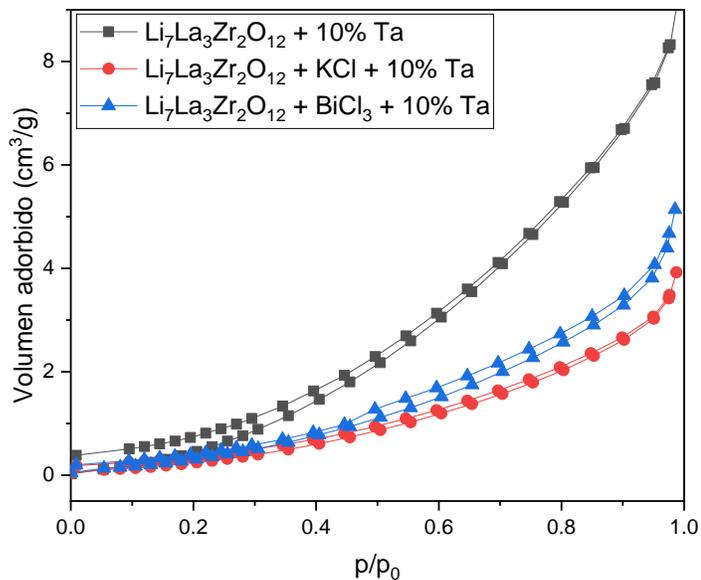


Figura 39. Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} + 10\%$  de Óxido de Tántalo.

### 3.3.4 Producción fotocatalítica de Hidrógeno

En la figura 40, se muestran los resultados obtenidos del  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  con óxido de tántalo para la evolución de Hidrógeno con lámpara de UV de 365 nm.

Asimismo, se evaluaron las muestras que se le agregaron 5% de KCl y 5% de BiCl<sub>3</sub> como sales fundentes.

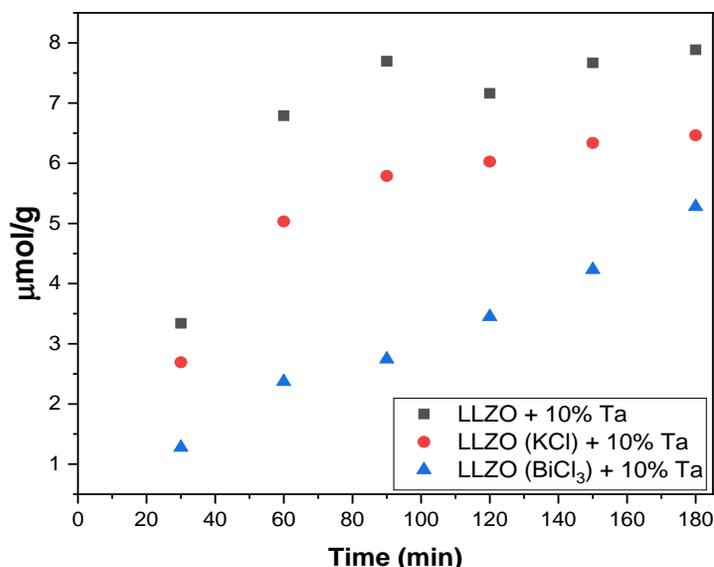


Figura 40. Producción de Hidrógeno vía fotocatalisis empleando Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> con adición del 10% de Óxido de Tántalo como fotocatalizador utilizando luz de UV de 365 nm.

De acuerdo con los resultados, la muestra que se sintetizó sin la adición de sales fundentes obtuvo la mejor producción de Hidrógeno a las 3 horas de reacción con 7.9 μmoles/g. Esto es debido a que se presenta una competencia entre los electrones disponibles por parte de la sal fundente y el óxido de tántalo. De esta forma, queda claro que al agregar Óxido de Tántalo a la muestra de Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>, se provoca un incremento en la actividad de este material para la producción de Hidrógeno. Si bien, se logró incrementar la producción de Hidrógeno con el Óxido de Tántalo, esta sigue siendo menor a la obtenida por las heterouniones entre los materiales La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, con lo cual se reafirma que al emplear heterouniones entre materiales semiconductores, aun y cuando presenten valores de  $E_g$  muy similares, favorecerán la actividad fotocatalítica. Lo anterior, es debido al acoplamiento de bandas que se presenta entre materiales

de naturaleza similar como es el caso del  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , producto de su formación in-situ a altas temperaturas, mientras que, en el caso del LLZO con óxido de tántalo, éste fue obtenido mediante mezcla física a temperatura ambiente.

# **CAPÍTULO 4**

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 4.1 CONCLUSIONES

- Mediante el método de estado sólido se obtuvieron las fases  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  a temperaturas inferiores a lo reportado en literatura sin presencia de impurezas, estas muestras presentaron morfología irregular con partículas de gran tamaño de alrededor de 5 micras y con área superficial de aproximadamente  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- Se determinó que los compuestos  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ , presentaron valores de  $E_g$  de 3.9 y 4.2 eV respectivamente, lo cual indican que estos materiales son activos bajo luz UV. De igual manera, para las heterouniones se obtuvieron valores cercanos a 4.0 eV para cada una de ellas.
- Se realizó la caracterización electroquímica de las fases  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  donde se observó que ambos materiales son fotoánodos y semiconductores de tipo n, es decir, donadores de electrones.
- Se determinaron los valores de banda de valencia y banda de conducción para  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  mediante técnicas electroquímicas, y se construyó el diagrama de bandas de cada una.
- Se encontró que las fases sintetizadas y las mezclas preparadas mostraron actividad fotocatalítica para la degradación de índigo carmín, rodamina B y tetraciclina, así como también para la producción de hidrógeno.
- La fase  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presentó una actividad 1.5 veces mayor que la mostrada por la fase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  para la degradación de contaminantes orgánicos, mientras que la heterounión 50%  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y 50%  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presentó una actividad hasta 2.3 veces mayor que las otras mezclas.

- La fase de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  presentó una actividad mayor que  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  para la evolución de hidrógeno, mientras que la heterounión que contiene 60% de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y 40% de  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  obtuvo una actividad de hasta 3 veces mayor que las otras mezclas.
- Mediante el método de estado sólido se obtuvieron los compuestos  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  y  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  con 10% de Óxido de Tántalo a temperaturas inferiores a lo reportado en literatura con pequeñas trazas de impurezas, estas muestras presentaron morfología irregular con partículas lisas de gran tamaño de alrededor de 10 micras.
- Se encontró que las muestras de  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  y  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  con 10% de Óxido de Tántalo presentan actividad fotocatalítica para la evolución de Hidrógeno.

#### **4.2 RECOMENDACIONES**

- Se recomienda formar otras heterouniones entre las fases  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  en proporciones diferentes a las desarrolladas en el presente estudio.
- Se sugiere identificar mediante HPLC u otras técnicas de análisis los compuestos generados durante la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos.
- Sería conveniente realizar pruebas de degradación de contaminantes orgánicos y de producción de hidrógeno con lámparas de menor intensidad, así como también con lámparas de mayor potencia.
- Se recomienda evaluar las heterouniones en la degradación de otros medicamentos.
- Sería interesante investigar la aplicación de los materiales del presente estudio en pruebas de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ .

## REFERENCIAS

- A.Gadhi, T., Agileo Hernández-Gordillo, Monserrat Bizarro, Pravin Jagdale, Alberto Tagliaferro, & Sandra E. Rodil. (2016). Efficient  $\alpha/\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture. *Ceramics International*, 13065-13073.
- Abdennouri, M., Baâlala, M., Galadi, A., Makhfouk, M. E., Bensitel, M., Nohair, K., . . . Barka, N. (2016). Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays. *Arabian Journal of Chemistry*, S313-S318.
- Ali M. Huerta-Flores. (2018). Extended visible light harvesting and boosted charge carrier dynamics in heterostructured zirconate–FeS<sub>2</sub> photocatalysts for efficient solar water splitting. *Materials in Electronics* .
- BEDOYA, A., CASTRILLÓN, J. C., RAMÍREZ, J. E., VÁSQUEZ, J. E., & ZABALA, M. A. (2007). PRODUCCIÓN BIOLÓGICA DE HIDRÓGENO: UNA APROXIMACIÓN AL ESTADO DEL ARTE. *Dyna*, 137-157.
- Caballero, M., Lozano, S., & Ortega, B. (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. *Revista Digital Universitaria*, ISSN: 1067-6079.
- Cruz, A. M.-d., Martínez, D. S., & Cuéllar, E. L. (2010). Synthesis and characterization of WO<sub>3</sub> nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation. *Solid State Sciences*, 88–94.

Deviannapoorani, C. (2015). Synthesis of lithium garnets from La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore. *Solid State Ionics*.

Duan, Y. (2011). Electronic structural and electrochemical properties of lithium zirconates and their capabilities of CO<sub>2</sub> capture: A first-principles density-functional theory and phonon dynamics approach . *J. Renewable Sustainable Energy* .

Energy Efficiency and Renewable Energy.  
(<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-processes>).

*Hydrogen Production Processes*. Obtenido de U.S Department Of Energy:  
<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-processes>

Fernández, M. B., & Monteverde, P. R. (2018). Fotocatálisis y su capacidad descontaminante Aplicación en Gran Vía.

Fernández-Bolaños, C. (s.f.). *Energética del hidrógeno. Contexto, Estado Actual y Perspectivas de Futuro*. Obtenido de <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/3823/fichero/3.1+Producci%C3%B3n+de+Hidr%C3%B3geno.pdf>

Fu, X., Tang, W., Ji, L., & Chen, S. (2012). V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite photocatalyst: Preparation, characterization, and the role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 170-177.

G.L.Chiarello, M.V.Dozzi, & E.Selli. (2017). TiO<sub>2</sub>-based materials for photocatalytic hydrogen production. *Journal of Energy Chemistry*, 250-258.

- Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 52 - 73.
- GilPavas, E., Rojas, V., & Casas, D. (2011). Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de Ingeniería de Procesos. Medellín: Universidad EAFIT.
- Gómez, K. V., & Pérez., J. P. (2013). Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea . Barcelona: Universidad Autónoma de Barcelona .
- Guzman, V. (2009). *ZIRCONATO DE LITIO PROMOVIDO CON SODIO COMO ABSORBENTE DE CO2 A ALTA TEMPERATURA*. Chihuahua.
- Han, S.-K., & Shin, H.-S. (2004). Biohydrogen production by anaerobic fermentation of food waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 569 – 577.
- Herrmann, J. M. (s.f.). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. *solar safe water*.
- Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía. (1999). Impactos ambientales de la producción de electricidad. Madrid.
- Instituto Tecnológico de Canarias S.A. (2008). Energías renovables y eficiencia energética. ISBN 978-84-69093-86-3.
- Issarapanacheewin, S., Wetchakun, K., Phanichphant, S., Kangwansupamonkon, W., & Wetchakun, N. (2016). Photodegradation of organic dyes by

- CeO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanocomposite and its physicochemical properties investigation. *Ceramics International*, 16007-16016.
- J.D.Holladay, J.Hu, D.L.King, & Y.Wang. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 244-260.
- Jia, X., Cao, J., Lin, H., Zhang, M., Guo, X., & Chen, S. (2017). Transforming type-I to type-II heterostructure photocatalyst via energy band engineering: A case study of I-BiOCl/I-BiOBr. *Applied Catalysis B: Environmental*, 505-514.
- Jia, X., Cao, J., Lin, H., Zhang, M., Guo, X., & Chen, S. (2017). Transforming type-I to type-II heterostructure photocatalyst via energy band engineering: A case study of I-BiOCl/I-BiOBr. *Applied Catalysis B: Environmental*, 505-514.
- Jingxiang Low, Jiaguo Yu, Mietek Jaroniec, Swelm Wageh, & Ahmed A. Al-Ghamdi. (2017). *Heterojunction Photocatalysts*. *Adv. Mater* 29, 1601694.
- Kalinkin, A. M., Usoltsev, A. V., Kalinkina, E. V., Nevedomskii, V. N., & Zalkind, O. F. (2017). Solid-Phase Synthesis of Nanocrystalline Lanthanum Zirconate. *Russian Journal of General Chemistry - Vol. 87, No. 10*, 2258–2264.
- Kong, L., Karatchevtseva, I., Gregg, D. J., Blackford, M. G., Holmes, R., & Triani, G. (2012). A Novel Chemical Route to Prepare La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Pyrochlore. *The American Ceramic Society*, 935-941.
- Kubacka, A., Fernández-García, M., & Colón, G. (2012). Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chem. Rev.*, 1555–1614.

- Kudo, A., & Misekia, Y. (2009). Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*, 253-278.
- KUHAD, R. C., N. S., TRIPATHI, K. K., SINGH, A., & WARD, O. P. (2004). Developments in Microbial Methods for the Treatment of Dye Effluents. *ADVANCES IN APPLIED MICROBIOLOGY, VOLUME 56*.
- Lerici, L., Femanelli, C., Diguilio, E., Pierella, L., & Saux, C. (2018). Synthesis and characterization of iron photocatalysts supported on microporous zeolites. *Matéria (Rio de Janeiro)*.
- Liu, Z., Wu, J., Wang, J., Wang, R., Liu, G., Qi, Y., . . . Xu, M. (2020). The effect of different morphology of fluoride-mediated TiO<sub>2</sub> based on. *Colloids and Surfaces A*.
- López-Vásquez, A., Almanza, O., Acosta, M. F., & Suárez-Escobar, A. (2016). Degradación Fotocatalítica de Contaminantes Orgánicos Presentes en Agua Residual de la Industria Litográfica mediante Oxido de Bismuto(III)/Oxido de Titanio (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>). *Información Tecnológica*, 147-158.
- Meng, A., & Yu, J. (2020). Surface heterojunction of photocatalysts. *Interface Science and Technology*, 161 - 191.
- Naciones Unidas. (s.f.). *Asamblea General de las Naciones Unidas*. Recuperado el 2020, de <https://www.un.org/es/ga/president/65/issues/sustdev.shtml>
- Natalia, V., Rahmawati, F., & Purwanto, A. (2018). Crystal Structure Analysis of Lithium Zirconate Prepared from Local Sand at a various ratio of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> to ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 1152-1158.

- Osterloh, F. E. (2008). Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. *Chemistry of Materials*, 35–54.
- PATIL, P. D., S. P., DESAI, P. D., BHUJBAL, Y. D., & PATIL, V. P. (2019). Extraction and Characterisation of Betacyanin as a Dye Pigment from Dragon fruit: A review. *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*.
- PNUMA. (2017). Prevención y reducción de la generación de aguas residuales y de las cargas de contaminación en la fuente.
- Preethi, V., & Kanmani, S. (2013). Photocatalytic hydrogen production. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 561-575.
- Reddy, C. V., Babu, B., Reddy, I. N., & Shim, J. (2018). Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Ceramics International*, 6940-6948.
- Restrepo, N. Z., Galvis, M. L., & Montes, E. F. (s.f.). TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES. Manizales: Universidad de Manizales.
- Sánchez-Martínez, D., Juárez-Ramírez, I., Torres-Martínez, L. M., & León-Abarte, I. d. (2016). Photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders obtained. *Ceramics International*, 2013-2020.
- Santos, A. D., J.Cervantes, F., & Lier, J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*.
- Sarkar, S., Chakraborty, S., & Bhattacharjee, C. (2015). Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles in packed

- bed photo reactor (PBPR). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 263-270.
- Sing, K., Everett, D. H., Haul, R., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., & Siemieniowska, T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure y App. Chem. Vol 57*, 603 - 619.
- Terki, R., Feraoun, H., Bertrand, G., & Aourag, H. (2004). Full potential linearized augmented plane wave investigations of structural and electronic properties of pyrochlore systems. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, VOLUME 96, NUMBER 11.
- Tian, G., Fu, H., Jing, L., Xin, B., & Pan, K. (2008). Preparation and Characterization of Stable Biphase TiO<sub>2</sub> Photocatalyst with High. *J. Phys. Chem.* , 3083-3089.
- Tong, Y., Wang, Y., Yu, Z., Wang, X., Yang, X., & Lu, L. (2008). Preparation and characterization of pyrochlore La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanocrystals by stearic acid method. *Materials Letters*, 889–891.
- Uno, M., Kosuga, A., Okui, M., Horisaka, K., Muta, H., Kurosakí, K., & Yamanaka, S. (2006). Photoelectrochemical study of lanthanide zirconium oxides, Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Ce, Nd and Sm). *Journal of Alloys and Compounds*, 291–297.
- Vinodgopal, K., & Kamat, P. V. (1995). Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coupled Semiconductor Thin Films. *Environmental Science & Technology*, 29, 3, 841–845.

- Wan, Y., Wang, S., Luo, W., & Zhao, L. (2012). Impact of Preparative pH on the Morphology and Photocatalytic Activity of BiVO<sub>4</sub>. *International Journal of Photoenergy*, Article ID 392865, 7 pages.
- Xiao, H., Weber, W., Zhang, Y., & Zu, X. (2015). Ab initio molecular dynamics simulations of ion-solid interactions in zirconate pyrochlores. *Acta Materialia*, ISSN 1359-6454.
- Yang, J., Shahid, M., Zhao, M., Feng, J., Wan, C., & Pan, W. (2016). Physical properties of La<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(B)Zr, Sn, Hf and Ge) pyrochlore: First-principles calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 834 - 841.
- Zaleska, A. (2008). Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review. *Recent Patents on Engineering*, 157 - 164.
- Zheng, X., Streimikiene, D., Balezentis, T., Mardani, A., Cavallaro, F., & Liao, H. (2019). A review of greenhouse gas emission profiles, dynamics, and climate change mitigation efforts across the key climate change players. *Journal of Cleaner Production*, 1113-1133.

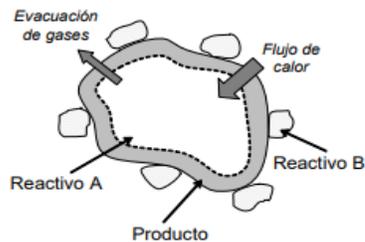
## PRODUCTOS ACADÉMICOS DE LA TESIS

- Reconocimiento por su participación en el concurso de poster y video corto organizado por los Cuerpos académicos en conmemoración del Día Mundial del Agua 2021: La Valoración del Agua. 19 de marzo de 2021 - Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua de la UAEMex y la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL.
- Reconocimiento por la valiosa participación como ponente en la plática: “La ingeniería ambiental: un camino hacia un desarrollo basado en la sustentabilidad” otorgado por el Tecnológico Nacional de México el 8 de diciembre de 2020.
- Reconocimiento por su participación como expositor del trabajo científico “Efecto de la formación de heterouniones entre  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  y  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  en su desempeño fotocatalítico para degradación de compuestos orgánicos y generación de hidrógeno” en modalidad de Poster en el 2do Congreso Internacional de NanoBioIngeniería del 24 al 30 de octubre de 2020, Facultad de Ciencias Químicas – UANL.
- Reconocimiento por haber impartido la ponencia: “Aplicación de la heterounión entre  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en procesos fotocatalítico”, en el 1er. Encuentro de Ciencia y Tecnología de Estudiantes de Posgrado los días 13 y 14 de octubre de 2020, Facultad de Ingeniería Civil - UANL.
- Reconocimiento por haber impartido la Conferencia: “Aplicación de la heterounión entre  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en procesos fotocatalítico”, en el marco de ciclos de SEMINARIOS DE INVESTIGACIÓN enero-julio 2020, el 14 de mayo de 2020, Facultad de Ingeniería Civil – UANL.

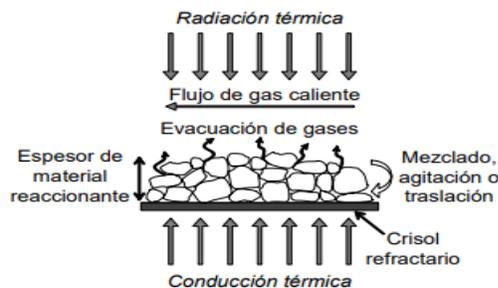
## ANEXOS

### Fundamento teórico Reacción Por Estado Sólido

Las reacciones de estado sólido son aquellas que se producen entre reactivos en estado sólido mediante la aplicación de un tratamiento térmico sin que ninguno de los reactivos llegue a fundir. Los reactivos (A y B) deben mezclarse en la proporción correcta para obtener el producto con la estequiometría deseada. Para ello, la pesada debe realizarse con gran precisión. Para que tenga lugar la reacción en estado sólido las especies a reaccionar deben estar en contacto íntimo mientras el tratamiento térmico las descompone o transforma. La temperatura del ciclo térmico ha de ser adecuada para que se produzcan las transformaciones oportunas, y el tiempo de aplicación ha de ser suficiente para que todo el material reaccione. La reacción avanza mediante procesos difusivos en estado sólido.



Otras variables importantes que afectan a las reacciones de estado sólido son la homogeneidad de la mezcla de reactivos, los efectos exotérmicos y endotérmicos que se produzcan por la propia reacción química, la composición y el flujo de gases durante la calcinación, los gases que se desprendan de las reacciones químicas y la cantidad total de material que se prepare (a mayor cantidad más difícil es mantener la temperatura homogénea en todo el volumen de material). Los hornos rotatorios son los mejores para este tipo de reacciones porque facilitan los flujos de gases y de calor que se indican en el siguiente dibujo:



Si las condiciones no son las óptimas, se forman fases no deseadas con distinta estructura cristalina y/o composición química.

**Fuente:** Dr. María Jesús Ariza, Departamento de Física Aplicada, CITE II-A, 2.12 Materiales Industriales, Ingeniería Técnica Industrial – Mecánica