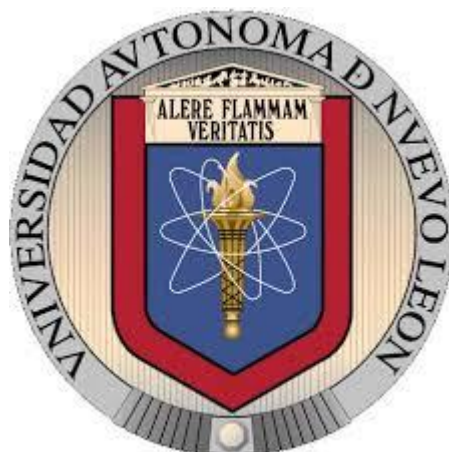


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**

**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



**“Caracterización de  $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3$  impregnado sobre  $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$  (Donde  $X=0, 0.1$  y  $0.5$ ) para la producción electroquímica de hidrógeno”**

**Tesis**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS con Orientación en Ingeniería Ambiental**

**Presenta**

**Ing. Carlos Alberto Ramos Rivera**

**Noviembre 2021**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**

**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



**“Caracterización de  $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3$  impregnado sobre  $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$  (donde  $X=0, 0.1$  y  $0.5$ ) para la producción electroquímica de hidrógeno”**

**Tesis**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS con Orientación en Ingeniería Ambiental**

**Presenta**

**Ing. Carlos Alberto Ramos Rivera**

**Director de Tesis**

**Dr. Arquímedes Cruz López**

**Co-Director**

**Dr. Santiago Iván Suárez Vázquez**

**Noviembre 2021**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

FECHA: 2021/11/08

**DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL**  
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es "**CARACTERIZACIÓN DE RuO<sub>2</sub>-Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IMPREGNADO SOBRE Ag<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> (DONDE X= 0, 0.1 Y 0.5) PARA LA PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO**", que presenta el **ING. CARLOS ALBERTO RAMOS RIVERA**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

**Dr. Arquímedes Cruz López**

Evaluador



FECHA: 2021/11/02

**DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL**  
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

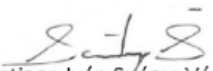
Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **"CARACTERIZACIÓN DE  $RuO_2-Rh_2O_3$  IMPREGNADO SOBRE  $Ag_{1-x}NbO_3$  (DONDE  $x= 0, 0.1$  Y  $0.5$ ) PARA LA PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO"**, que presenta el **ING. CARLOS ALBERTO RAMOS RIVERA**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictaminó que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,



**Dr. Santiago Iván Suárez Vázquez**  
Evaluador y Co-Director





**DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL**

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **"CARACTERIZACIÓN DE RuO<sub>2</sub>-Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IMPREGNADO SOBRE Ag<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> (DONDE X= 0, 0.1 Y 0.5) PARA LA PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO"**, que presenta el **ING. CARLOS ALBERTO RAMOS RIVERA**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRO EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**. Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica®*  
*"Excelencia tecnológica con participación humana"*



**DR. ODILÓN VÁZQUEZ CUCHILLO**  
**PROFESOR DE TIEMPO COMPLETO**  
**DEPARTAMENTO DE METAL-MECANICA**



Av. Tecnológico 420 Col. Maravillas. Puebla, Pue.  
C.P.72220  
Tel. (222) 229-8810, 11, 12. 89 y 69.  
[www.puebla.tecnm.mx](http://www.puebla.tecnm.mx)





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

### Comprobante de corrección de escritos

ESTUDIANTE  PROFESOR

NOMBRE: CARLOS ALBERTO RAMOS RIVERA

TIPO DE DOCUMENTO: ARTÍCULO  TESIS  PI  OTRO

TÍTULO DEL DOCUMENTO A REVISAR:  
CARACTERIZACIÓN DE  $RuO_2-Rh_2O_3$  IMPREGNADO  
SOBRE  $Ag_{1-x}NbO_3$  (DONDE  $x=0, 0.1$  y  $0.5$ ) PARA LA  
PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO

RECOMENDACIONES ADICIONALES:  
REALIZAR LAS CORRECCIONES QUE APAREZCAN  
EN LA TESIS IMPRESA

**\*Este documento certifica la corrección DEFINITIVA del trabajo arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.**

Nombre y firma de quien corrigió:

Arq. Ramón Longoria Ramírez  
Asesor Profesional de Apoyo

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación  
Ciudad Universitaria, 13 de Octubre de 2021



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P.P. 66455  
Tels. (81) 14424400 ext. 4448 | 83294000 ext. 7216, 7234  
correo electrónico: spi.fic@uanl.mx

## RESUMEN

**TESISTA:** Carlos Alberto Ramos Rivera  
**Universidad Autónoma de Nuevo León**  
**Facultad de Ingeniería Civil**

**Fecha de Graduación:** Noviembre, 2021

**Título del estudio:** “Caracterización de  $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3$  impregnado sobre  $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$  (Donde  $x=0, 0.1$  y  $0.5$ ) para la producción electroquímica de hidrógeno”

**Número de páginas:** 121

**Candidato para el grado de Maestría en Ciencias  
con orientación en Ingeniería Ambiental**

**Área de estudio:** Ingeniería Ambiental.

**Propósito y Método del Estudio:** El presente trabajo se sintetizó Niobato de plata ( $\text{AgNbO}_3$ ) con diferentes relaciones estequiométricas  $\text{Ag/Nb}$ , por medio de la síntesis de estado sólido. La caracterización se llevó a cabo mediante las técnicas de difractograma de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis textural BET y espectroscopía UV-visible. Los resultados demostraron la formación de  $\text{AgNbO}_3$  con estructura perovskita a  $\text{Ag/Nb} = 1$ . Sin embargo, al cambiar esta relación se observó un cambio en su estructura cristalina. Los análisis llevados a cabo mediante TEM confirman la formación de materiales cristalinos cuando  $\text{Ag/Nb} = 1$ , además de la presencia de aglomerados de nanopartículas. Los análisis de UV-Vis demostraron que al mantener la relación  $\text{Ag/Nb}$  cercano a 1 los valores de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se encuentran dentro de la región de luz visible. Debido a lo anterior, los materiales sintetizados en este trabajo pueden ser considerados con potencial aplicación para la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  utilizando luz visible.

**Contribuciones y Conclusiones:** En este trabajo se obtuvo de manera exitosa la síntesis y el estrechamiento del ancho de banda. Por otra parte, mediante la caracterización se identificaron los materiales cerámicos de  $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  y  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ , partiendo de plata de grado electrolítico e impregnados posteriormente con óxidos de metales nobles de  $\text{RuO}_2$  y  $\text{RhO}_3$  como sitios promotores en la evolución de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ , en la superficie del material fotocatalizador ( $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  y  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ ). La comparación de los niobatos en las diferentes proporciones estequiométricas, temperaturas y rampas de temperaturas afectan en la actividad fotocatalítica presente en los materiales. Dichos materiales son activos, tanto en la región visible, como en las regiones UV, siendo más favorable la actividad y evolución de  $\text{H}_2$  en esta última región.

## **DEDICATORIA**

### **A Dios**

Por protegerme durante todo mi camino y darme fuerzas para superar los obstáculos a lo largo de mi vida y no dejarme perder mi esencia ante la adversidad.

### **A mis padres**

José Manuel Ramos y María del Carmen Rivera, por su apoyo, confianza y cariño incondicional que me han brindado durante toda mi vida.

### **A mi esposa**

Dulce Cruz, por acompañarme en este camino a mi lado, por su apoyo en los momentos más difíciles, por ser mi muralla cuando las jaras volaban hacia mí, por su amistad y comprensión en mis momentos de soledad.  
Pero, sobre todo, por su paciencia, por impulsarme a ser mejor cada día y por creer en mí.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León, así como a la Facultad de Ingeniería Civil, por haberme permitido ser parte del programa de Maestría en Ciencias con orientación en Ingeniería Ambiental.

Agradezco el apoyo económico No. CVU: 634519, otorgado por CONACyT, para solventar mis estudios de Maestría y poder culminarlos con este trabajo de investigación.

Al Dr. Arquímedes Cruz López, mi director de tesis, por el apoyo brindado durante el desarrollo de la tesis, sus consejos, y paciencia durante mi formación, pero, sobre todo, sus consejos en lo personal los cuales me han sido bastantes útiles en mi desarrollo profesional.

Al Dr. Santiago Iván Suarez Vázquez, mi codirector de tesis, por su apoyo durante esta investigación y agradecerle sus consejos.

Al Dr. Odilón Vázquez Cuchillo, por el apoyo en la revisión de este trabajo y sus apreciables comentarios para enriquecer el mismo.

Al personal administrativo de la Subdirección de Estudios de Posgrado e Investigación, así como al Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel, por su servicio y finas atenciones.

A todas las personas que de alguna forma contribuyeron en mi formación y al desarrollo de este proyecto.

**¡A todos, gracias!**

# ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN .....	vii
DEDICATORIA.....	viii
AGRADECIMIENTOS .....	ix
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiv
ÍNDICE DE TABLAS .....	xviii
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 INTRODUCCIÓN A LA ENERGÍA.....	2
1.2 HIPÓTESIS .....	6
1.3 OBJETIVOS: .....	6
1.3.1 Objetivo General .....	6
1.3.2 Objetivo Específicos.....	6
1.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	7
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>10</b>
<b>ANTECEDENTES</b> .....	<b>10</b>
2.1 SEMICONDUCTORES.....	11
2.1.1 Dióxido de Titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	20

2.1.2 Estructuras .....	23
2.1.3 Semiconductores del tipo “n” y “p”.....	27
2.2 MECANISMOS DE ACTIVACIÓN .....	31
2.2.1 Esquema Z.....	31
2.3 ENERGÍA RENOVABLE .....	34
2.3.1 En el mundo .....	34
2.3.2 En México .....	40
2.4 DISOCIACIÓN DE LA MOLÉCULA DE AGUA.....	44
2.4.1 Termodinámica de la reacción .....	45
2.4.2 Fotocatálisis .....	46
2.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	48
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>54</b>
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>54</b>
3.1 FUNDAMENTOS DEL ESTADO SÓLIDO.....	55
3.2 SÍNTESIS DE SOPORTES Y CATALIZADORES.....	56
3.2.1 Síntesis de Materiales.....	56
3.2.2 Síntesis de $Ag_{1-x}NbO_3$ .....	57
3.2.3 Impregnación de Rutenio (Ru) sobre niobatos de plata .....	57
3.2.4 Impregnación de Rodio (Rh) como fase bimetálica.....	59
3.2.5 Preparación de películas .....	59



3. 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	61
3.3.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	61
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB). .....	62
3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET). .....	63
3.3.4 Espectroscopía UV-Vis (cálculo de $E_g$ ).....	64
3.3.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).....	65
3.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....	68
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	70
4.1 ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	71
4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SOPORTE $AgNbO_3$ .....	71
4.2.1 Difracción de rayos X. ....	71
4.2.2. Efecto de la rampa de temperatura. ....	72
4.2.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) .....	77
4.2.4 Efecto de la estequiometría.....	78
4.3 IMPREGNACIÓN DE RUTENIO-RODIO (Ru-Rh).....	85
4.3.1 Difracción de rayos X (DRX). ....	85
4.3.2 Espectroscopia electrónica de transmisión (TEM). ....	86
4.4 ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA.....	92
4.4.1 Voltamperometría lineal de soportes ( $AgNbO_3$ , $Ag_{0.9}NbO_3$ y $Ag_{0.5}NbO_3$ )..	92

4.4.2 Voltamperometría lineal de catalizadores de niobio impregnados ( $\text{RuO}_2$ - $\text{RhO}_3/\text{Ag}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ ).....	94
4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	97
<b>CONCLUSIONES</b> .....	99
5.1 CONCLUSIONES.....	100
5.2 RECOMENDACIONES. ....	101

## ÍNDICE DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2 – ANTECEDENTES

Fig. 2.2 Excitación del electrón para provocar el salto a un nivel vacío de energía [2]. .....	13
Fig. 2.3 Localización de Silicio y Germanio en la tabla periódica [ <a href="https://concepto.de/tabla-periodica/">https://concepto.de/tabla-periodica/</a> ].....	14
Fig. 2.4 Estructura electrónica de banda (band gap) de semiconductores que tienen la misma estructura cristalina del diamante Si, Ge y Sn. ....	14
Fig. 2.5 Representación esquemática del mecanismo de la ruptura de la molécula de agua en un material semiconductor de un sistema heterogéneo para la obtención de hidrógeno fotocatalítico [autoría propia]. ....	18
Fig. 2.6 Esquema representando el diagrama de energía en la generación del par hueco( $h^+$ )-electrón ( $e^-$ ) salto del portador de carga y la respectiva recombinación en un material semiconductor aplicado en la escisión de la molécula de agua [autoría propia]. .....	19
Fig. 2.7 Sistema de 2 pasos (también llamado esquema-Z o en tándem) basado en $TiO_2$ para obtención de hidrógeno [14].....	22
Fig. 2.8 Las tres fases más conocidas del $TiO_2$ (P25 o Degusa P25) [17]. ....	24
Fig. 2.9 Esquema representativo de una perovskita ideal. ....	27
Fig. 2.10 Representación esquemática del modelo esquema-Z propuesto por Kudo et al del sistema de $SrTiO_3/Rh$ y $BiVO_4$ aplicado en la escisión de la molécula de agua para obtener $H_2$ en este puede observarse la función del Rh como un nivel donador de electrones para interactuar con el par redox $Fe^{+2} / Fe^{+3}$ y evitar la reacción hacia atrás,	

el cocatalizador empleado en este sistema permite sensibilizar el SrTiO<sub>3</sub> en la región de la luz visible para la formación de H<sub>2</sub> a partir del H<sup>+</sup> desprendido de la molécula de agua. .... 32

Fig. 2.11 Sistema de heteroestructura esquema-Z propuestos por Junging Yang y colaboradores [45]..... 33

Fig. 2.12 Cambio global anual en la producción energética por generación de combustibles, en dicha gráfica (\*) representa turba bituminosa con carbón y (\*\*) incluye energía geotérmica, solar fotovoltaica y eólica [48]..... 35

Fig. 2.13 Suministro total de energía primaria (STEP) desde 1971 hasta 2014, en estos gráficos las turbas bituminosas son agregados con carbón. .... 35

Fig. 2.14 Muestra el suministro total de energía primaria por región según la agencia internacional de energía. .... 36

Fig. 2.15 Relación del suministro total de energía primaria (STEP)-población-producto interno bruto (PIB) y la producción total en el año 2014 [48]..... 37

Fig. 2.16 Consumo energético en Btu (British thermal Unit) de energías renovables en el transcurso de los años 2000 hasta el 2016 [48]. .... 38

Fig. 2.17 Nuevas inversiones a nivel mundial en energía y combustibles renovables, en países desarrollados, países emergentes y en desarrollo [50]..... 39

Fig. 2.18 Representación esquemática de una molécula de agua, a) molécula de agua con sus cargas parciales y b) efecto electrostático (formación del puente de hidrógeno) de las moléculas de agua entre las cargas parciales y el hidrógeno de una molécula adyacente. .... 45

### **CAPÍTULO 3- DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Fig. 3.1 Diagrama esquemático de la síntesis de niobato de Plata estequiométrico.	56
Fig. 3.2 Diagrama esquemático del método de impregnación por mojado insipiente de $\text{AgNbO}_3$ , $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ y $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$ .....	58
Fig. 3.3 Diagrama de impregnación del complejo de $\text{RuO}_2 + \text{Ag}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ con $\text{Rh}[\text{acac}]_3$ para su posterior tratamiento térmico a $400^\circ\text{C}$ durante 1h.....	59
Fig. 3.4 Diagrama de síntesis de tinta y vertido sobre la película de ITO.....	60
Fig. 3.5 Fenómeno de difracción de rayos X.....	61
Fig. 3.6 Proceso de la espectroscopia de electrones para análisis químico (ESCA o XPS).....	65

### **CAPÍTULO 4 – ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Fig. 4.1 Difracción de rayos X de las muestras de $\text{AgNbO}_3$ sintetizadas por la ruta del estado sólido, utilizando $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_8$ como disolvente para homogenizar la pasta obtenida por molienda.....	73
Fig. 4.2 Sistema de $\text{AgNbO}_3$ temperaturas de $1000$ y $900^\circ\text{C}$ con rampas de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	74
Fig. 4.5 Espectros UV-Visibles de la serie $\text{AgNbO}_3$ a temperaturas de $1100, 1000$ y $900^\circ\text{C}$ . .....	78
Fig. 4.10 Espectroscopía electrónica de transmisión del $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$ sintetizado a $900^\circ\text{C}$ , donde a) escala a $50\text{nm}$ , b) histograma de distribución de tamaño de partícula, c) escala a $20\text{nm}$ y d) Espectroscopía de emisión de fotoelectrones por emisión de rayos X (XPS). .....	83

Fig. 4.14 Micrografías TEM de $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3/\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ 1a) 1%Ru, 1b) 3%Ru y 1c) 5%Ru todas con 0.3% de $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .....	87
Fig. 4.19 Voltagrama lineal de la serie de niobatos a $900^\circ\text{C}$ con relaciones de estequiométricas de Ag $x = 0, 0.9$ y $0.5$ . .....	93
Fig. 4.20 Voltametría lineal de óxidos de rutenio y rodio soportados en niobato de plata ( $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{AgNbO}_3$ ).....	94
Fig. 4.21 Voltagrama comparativo del sistema $\text{AgNbO}_3$ y $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ con impregnaciones porcentuales iguales de Ru-Rh.....	95
Fig. 4.22 Voltametría lineal del sistema $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ impregnados al 1,3 y 5% $\text{RuO}_2$ .	96

## ÍNDICE DE TABLAS

### **CAPÍTULO 2 – ANTECEDENTES**

Tabla II. 1 Permisos otorgados a particulares para la generación de energías renovables,1] capacidad menor a 30MW, 2] fuentes renovables de origen fósil, elaborado con datos de la CRE (www.cre.gob.mx ) [52].	41
---	----

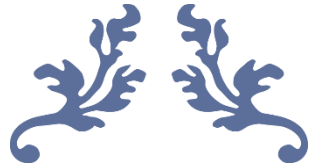
### **CAPÍTULO 3- DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Tabla 3.1 Distribución de impregnaciones correspondientes a las series de niobatos en relación Ag, Ag <sub>0.5</sub> , Ag <sub>0.9</sub> / %RuO <sub>2</sub> .	58
--	----

### **CAPÍTULO 4 – ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

Tabla 4.1 Composición elemental de AgNbO <sub>3</sub> a tratamientos térmicos de 900,1000 y 1100°C.	77
---	----





---

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUCCIÓN**

---



## 1 INTRODUCCIÓN.

### 1.1 INTRODUCCIÓN A LA ENERGÍA

En la actualidad, la sociedad en el mundo se encuentra frente a la problemática de terminar con la dependencia energética fósil, dada la disminución de éstos y los problemas ambientales asociados con su uso, requiriendo para ello del desarrollo de nuevas alternativas que sustituyan a estos energéticos. Dichas alternativas deben ser respetuosas con el medio ambiente; lo anterior ha impulsado y detonado en la actualidad una carrera por la generación de energías limpias y renovables que permitan una sociedad limpia y sustentable, energéticamente hablando [1].

Para ello se espera que el desarrollo de energías verdes que sean sostenibles pueda remplazar las tecnologías y los energéticos tradicionales, que son los causantes de la contaminación del ambiente actualmente, para de esta manera poder cubrir la demanda energética que el mundo requiere [2]. En la actualidad, en el mundo, son los combustibles fósiles los protagonistas, ya que siguen siendo la fuente principal de energéticos con los que se pueden cubrir los requerimientos industriales y de movilidad de personas que esto conlleva; por lo tanto es una forma rápida de enfrentar dicha demanda; sin embargo, su naturaleza irreversible le da la categoría de ser un recurso finito y por ende de agotamiento en cuanto a su disponibilidad, elevando el costo y la disponibilidad de estos portadores energéticos [3].

En el mundo, el 80% de la demanda de energía mundial se abastece con combustibles fósiles, esto, sólo en el año 2010. Las emisiones de CO<sub>2</sub> (*Dióxido de carbono*) en el mundo se han incrementado en una tasa anual compuesta de crecimiento (TACC) del 2% desde 1990, en México, el 20% del CO<sub>2</sub> emanado es producto de la generación de energía eléctrica, siendo este sector, el de mayores posibilidades de abatimiento en cuanto a la emisión de CO<sub>2</sub> [4].

De los contaminantes atmosféricos, sobre el que se centra más la atención es sobre el CO<sub>2</sub>; ya que éste es el responsable del desequilibrio térmico ambiental, así como lo son también la disponibilidad de sus precursores energéticos (petróleo, turbosina, gasolina, Diesel y otros derivados [5].

Según la NOAA (Administración Nacional Oceánica y Atmosférica) las emisiones de CO<sub>2</sub> desde la década de los 50's hasta el año 2019 a nivel mundial, pasaron de 315.98 ppm a 411.43 ppm anuales respectivamente [6,7]. Es decir que, durante los últimos años, el incremento del

CO<sub>2</sub> por año se ha dado, en promedio, desde la década de los 60's hasta el año 2019, en 7.87 ppm de CO<sub>2</sub>; generando un aumento de temperatura, cotejado de enero de 1998 a enero de 2015 con un aumento de 0.6°C a 0.8°C, respectivamente. Este aumento es preocupante, dado que lo anterior causa anomalías en el comportamiento estacional y, por ende, en las temporadas de lluvias y estiaje, a nivel mundial [6-8].

En México, tan sólo durante el período del 2016 al 2018, el consumo energético pasó de 9140 petajoules a 9236 petajoules; es decir, se observó un consumo per cápita de 74.75 a 74.05 Gj/hab, siendo el año 2017 de mayor consumo (74.88 Gj/hab), comprendidos sólo entre 2016 y 2018, decayendo a 74.05 Gj/hab. Por otra parte; la producción en este mismo periodo fué de 7714.133 petajoules a 6484.842 petajoules [9]. Dichas caídas de consumo nacional, por habitante, y de producción, pueden deberse más que nada, ya sea a falta de disponibilidad del energético, a la volatilidad del mercado petrolero, así como a la falta de tecnologías disponibles para la extracción y explotación de éstos entre otros factores políticos y sociales.

Dado lo anterior, puede observarse que los niveles de consumo energético de México no corresponden a su desarrollo económico sustentable, por lo que es necesario evaluar los requerimientos energéticos actuales; ya que éstos impactan directamente sobre el medio ambiente, así como las alternativas para nuevos portadores energéticos y su futura disponibilidad [10]. En la actualidad, en México se lleva a cabo el desarrollo de investigación de frontera, dada la necesidad de echar mano de energías alternativas y de fuentes renovables; esto desde el año 2008, mediante la iniciativa de la Reforma Energética donde el Consejo Consultivo de Ciencias de la presidencia de la república (CCC) expresa su visión referente al desarrollo energético donde se observa que están estrechamente relacionados el impacto ambiental y social de las energías alternativas en las que se toman a consideración los siguientes puntos [11].:

- La diversificación de fuentes energéticas.
- La implementación de políticas en el ahorro de energía.
- La reducción del impacto ecológico en la producción o generación energética, enfocada en el mecanismo de obtención limpia de ésta.
- La intensificación del uso de las **energías solar** y eólicas.

Las alternativas propuestas para resolver dicho desabasto energético en el futuro se han enfocado en encontrar portadores energéticos limpios. Actualmente se ha identificado que el portador energético como candidato ideal para sustituir los combustibles fósiles es el hidrógeno ( $H_2$ ), debido a sus propiedades limpias y de origen renovable, ya que éste se encuentra en abundancia en la molécula de agua [1,12].

Sin embargo, aunque se ha identificado a el  $H_2$  como el energético del futuro y que éste se encuentra en grandes cantidades, sólo son tecnologías consolidadas en su obtención el reformado catalítico del gas natural, la hidrólisis química del hidruro, la gasificación del carbón, la pirólisis de la biomasa, la gasificación, y la división electrolítica y fotocatalítica del agua [12-21].

De las metodologías anteriores, sólo se considera que la división de molécula del agua es el método más respetuoso con el medio ambiente, ya que éste no genera emisiones de dióxido de carbono ( $CO_2$ ), por otra parte, presenta la ventaja de una temperatura operativa o de funcionamiento relativamente baja, ya que puede obtenerse mediante una fuente abundante como se mencionó en el párrafo principal. Dicho método de obtención de hidrógeno, en la actualidad, se lleva a cabo mediante la electrocatálisis o mediante la fotocatalisis, siendo más conveniente esta última, ya que sólo requiere de un fotocatalizador que lleve a cabo el mecanismo de disociación del agua, utilizando cómo fuente de energía abundante e ilimitada la luz solar [22].

Uno de los problemas a los que se enfrenta esta nuevo método de obtención de energéticos, como es el caso de los materiales semiconductores; es la eficiencia de disociación de la molécula de agua, ya que en dicha reacción se presentan inconvenientes como la recombinación de los huecos-electrón, al ser éste el mecanismo que influye en la reacción inversa (*Back reaction*) que no permite que se realice la disociación de la molécula en  $H_2$  y  $O_2$  de manera eficiente; es decir, al crearse los pares hueco electrón, los “huecos” son los responsables de la oxidación de la sustancia fotodegradable (en este caso el agua) ya sea directamente o mediante “intermediarios” (soluciones de sacrificio). Con ello, se persigue la liberación de iones hidrógeno ( $H^+$ ), que son reducidos mediante los electrones fotogenerados para la obtención de hidrógeno molecular ( $H_2$ ) [23].

Lo anterior se ha venido desarrollando desde la década de los 70's mediante un sistema de disociación fotoelectroquímico (Efecto Honda-Fujishima); es decir, la disociación de la molécula de agua se llevó a cabo mediante un método electroquímico (el sistema está conformado por un electrodo semiconductor y un contraelectrodo asistido por tensión de polarización) [24 & [abe](#)]. Por otra parte, se ha desarrollado la obtención del H<sub>2</sub> mediante la fotocatalisis, método de obtención de H<sub>2</sub> que es más amigable con el medio ambiente, pues se basa en semiconductores particulados a escalas micrométricas, considerándose como de mayor eficiencia de reacción debido su área superficial [25].

Expuesto lo anterior, y debido a la naturaleza del recurso renovable (el agua es transparente por lo que se requiere de semiconductores que sean activos bajo la luz visible), las investigaciones se han enfocado en el desarrollo de sistemas y semiconductores que disocien la molécula de agua en O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, aprovechando la energía solar de manera eficiente. Actualmente, muchos de los semiconductores fotocatalizadores son activos bajo irradiación UV ( $\lambda < 400$  nm), por lo que, para aprovechar la irradiación solar como productor eficiente de H<sub>2</sub>, es necesario utilizar dicho recurso ( $400 \text{ nm} < \lambda < 800 \text{ nm}$ ), para lo cual se recurre a la denominada ingeniería de bandas, ello con el objetivo de hacer activos dichos materiales bajo irradiación de la luz visible, ya que los inconvenientes que se presentan, aparte de la ingeniería de banda, es la estructura morfológica del semiconductor, el cual aporta igualmente propiedades, así como el co-dopado de metales u óxidos metálicos. Una de las estructuras novedosas y muy prometedoras es la estructura de perovskita [26,27].

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis por el método del estado sólido, a diversas temperaturas, así como el análisis del efecto de la fase metálica sobre el ancho de banda de la perovskita de niobato de plata (AgNbO<sub>3</sub>), aplicado a la generación de hidrógeno a partir del agua, mediante la fotocatalisis. El estudio se centró en el análisis de su actividad fotocatalítica, así como en la relación temperatura-estructura de este material y su interrelación fisicoquímica en la evolución fotocatalítica de hidrógeno.

## 1.2 HIPÓTESIS

La interacción de un co-catalizador bimetálico de Ru-Rh (Rutenio-Rodio, respectivamente) sobre soportes de óxidos mixtos de tipo  $\text{Ag}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  ( $x=0, 0.1$  y  $0.5$ ) favorecerá la disminución del ancho de banda, promoviendo la producción de hidrógeno.

## 1.3 OBJETIVOS:

### 1.3.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de un cocatalizador bimetálico de Ru-Rh, soportado sobre óxidos mixtos del tipo  $\text{Ag}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ , en la producción de hidrógeno, mediante la vía electroquímica.

### 1.3.2 Objetivo Específicos

- Implementar por la ruta de estado sólido la síntesis de  $\text{AgNbO}_3$ , a diferentes temperaturas, para seleccionar las condiciones térmicas más adecuadas en la obtención del material óxido semiconductor.
- Determinar, a partir de la temperatura seleccionada y sintetizar por la ruta de estado sólido, los soportes de óxidos mixtos, con diferentes relaciones estequiométricas Ag/Nb, con la finalidad de seleccionar el soporte con mayor actividad.
- Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los óxidos obtenidos por DRX, MEB, TEM y Eg.
- Impregnar los soportes con mayor actividad con metales de transición Rh-Ru, con diferentes relaciones ( $\text{RuO}_2=1, 3$  y  $5\%$  peso;  $\text{RhO}_3=0.3\%$  peso).
- Evaluar las actividades electrocatalíticas de los co-catalizadores en la producción de hidrógeno.

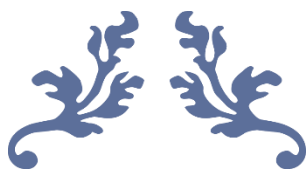
## 1.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Jiawen Liu, Tao Ding, Zhonghua Li, Jingxiang Zhao, Shuying Li, Jihong Liu. Photocatalytic hydrogen production over  $\text{In}_2\text{S}_3\text{-Pt-Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotubes films under visible light irradiation. *Ceramics international*, 39(2013)8059-8063.
- [2] Aparna Sajeev, Vimal Kumar Mariappan, Dhanasekar Kesavan, Karthikeyan, Krishnamoorthy, Sang-Jae Kim. Efficient electrochemical water splitting using copper molybdenum sulfide anchored Ni foam as a high-performance bifunctional Catalyst. *Materials Advances*, 1(2021) 2-445.
- [3] Kim Hoong Ng, Sin Yuan Lai, Chin Kui Cheng, Yoke Wang Cheng, Chi Cheng Chong. Photocatalytic water splitting for solving energy crisis: Myth, fact or busted? *Chemical Engineering Journal*, 417(2021) 128847.
- [4] Iniciativa para el desarrollo de las energías renovables en México: Energía de la biomasa. (Noviembre2012). [iniciativa-renovable.pdf](https://rembio.org.mx/wp-content/uploads/2014/10/iniciativa-renovable-sener.pdf). <https://rembio.org.mx/wp-content/uploads/2014/10/iniciativa-renovable-sener.pdf>.
- [5] Sahib Farhani, Muhammad Shabaz. The role of renewable electricity consumption of non-renewable and measures needed to mitigate  $\text{CO}_2$  emissions. *Energy reviews*, 40(2014) 80-90.
- [6] Cambio climatico.org tu punto de partida sobre cambio climático. (2019-2021). Recuperado de: <https://www.cambioclimatico.org/contenido/concentración-atmosferica-de-co2>.
- [7] Laboratorio de monitoreo global laboratorios de investigación terrestre (co2\_annmean\_mlo.txt). Recuperado de: <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/data.html>.
- [8] Centros nacionales de información ambiental. Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (NOAA). Recuperado de: <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/2015/9/supplemental/page-2>.
- [9] Sistema de información energética, dirección general de planeación e información energéticas, SENER., Archivo (dynqezojkf\_IE0C01\_04122020\_11\_45), recuperado de: <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=IE0C01>.



- 
- [10] K. Caballero Güendolain, L. Miguel Galindo Paliza. El consumo de energía en México y sus efectos en el producto y los precios. 38 (2007) 3-26. Recuperado de: [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0301-70362007000100006](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0301-70362007000100006).
- [11] Jorge Flores Valdés. Panorama energético de México. Secretaría ejecutiva del consejo consultivo de ciencias. 1era ed. ISBN 978-607-9138-06-6. (2011) 38-42. Recuperado de: <https://www.ccciencias.mx/libroshdvcn/Panoramaenergetico.pdf>.
- [12] Jawad Nisar, Baochang Wang, Carlos Moyses Araujo, Antonio Ferreira da Silva, Tae Won Kang, Rajeev Ahuja. Band gap engineering by anion doping in the photocatalyst BiTaO<sub>4</sub>: First principle calculations. *International journal of hydrogen energy*, 37(2012) 3014-3018.
- [13] A. Tanksale, Y. Wong, J.N. Beltramini, G. Q. Lu. Hydrogen generation from liquid phase catalytic reforming of sugar solutions using metal-supported catalysts. *International journal of hydrogen energy*, 32(2007)717-724.
- [14] S. Hiroi, S. Hosokai, T. Akiyama. Ultrasonic irradiation on hydrolysis of magnesium hydride to enhance hydrogen generation. *International journal of hydrogen energy*, 36(2011)1442-1447.
- [15] M. S. Herdem, S. Farhad, I. Dincer, F. Hamdullahpu. Thermodynamic modeling and assessment of a combined coal gasification and alkaline water electrolysis system for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 39(2014)3061-3071.
- [16] B. F. Zhao, X. D. Zhang, L. Sun, G. F. Meng, L. Chen, X. L. Yi. Hydrogen production from biomass combining pyrolysis and the secondary decomposition. *International journal of hydrogen energy*, 35(2010)2606-2611.
- [17] A. Abuadala, I. Dincer. Investigation of a multi-generation system using a hybrid steam biomass gasification for hydrogen, power and heat. *International journal of hydrogen energy*. 35(2010)13146-13157.
- [18] M. F. Simpson, S.D. Herrman, B.D. Boyle. A hybrid thermochemical electrolytic process for hydrogen production based on the reverse deacon reaction. *International journal of hydrogen energy*, 31(2006)1241-1246.
-

- [19] J. Liu, J.W. Liu, Z.H. Li. Preparation and photocatalytic activity for water splitting of Pt-Na<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanotube arrays. *Journal solid state chemistry*, 198(2013)192-196.
- [20] S. Yousefzadeh, A. Reyhani, N. Naseri, A.Z. Moshfegh. MWCNT/WO<sub>3</sub> nanocomposite photoanode for visible light induced water splitting. *Journal solid state chemistry*, 204(2013)341-347.
- [21] J. Liu, Y. Liu, N.Y. Liu, Y.Z. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Liftshiz, S.T. Lee, J. Zhong, Z.H. Kang. Metal-free efficient photocatalyst for stable visible water splitting via a two-electron pathway. *Science*, 347(2015)970-974.
- [22] Zhen Zu, Cheng-Tse Kao, Bing-Hong Tang, Wei-Cheng Chang, Reng-Jang Wu. Efficient hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Pt-doped TiO<sub>2</sub> hollow spheres under visible light. *Ceramics international*, 42(2016) 6749-6754.
- [23] Panagiotis Lianos. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the photofuelcell: A review of a re-emerging research field. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2011) 575-590.
- [24] A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(1972)37-38.
- [25] B.A. Pinaud et al. Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photo electrochemistry. *Energy & Environment Science, Sci*, 6(2013)1983.
- [26] Tsuyoshi Takata, Chengsi Pan & Kazunari Domen. Recent progress in oxinitride photocatalysts for visible-light-driven water splitting. *Science and technology of advanced materials*, 16(2015)033506(18pp).
- [27] V. Sydoruk, S. Khalameida, J. Skubiszewska-Zieba, R. Leboda, V. Starchevskii, V. Zazhigalov, O. Zakutevskii. Synthesis and photocatalytic properties of silver niobate. *Proceedings of the international conference nanomaterials: Applications and properties*, 2(2013) (3pp).



---

## **CAPÍTULO 2**

# **ANTECEDENTES**

---



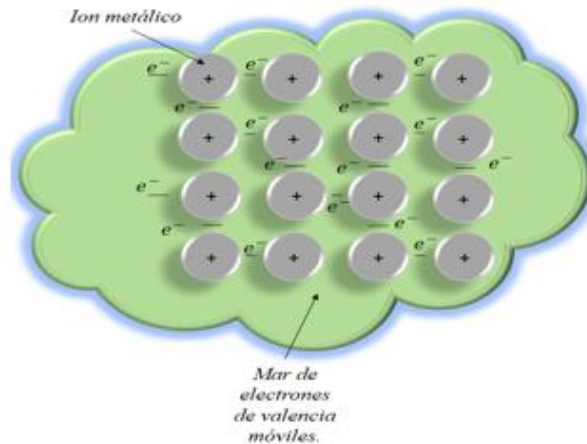
## 2.1 SEMICONDUCTORES

Durante los últimos años, debido a que el avance de la ciencia es vertiginoso y, al mismo tiempo, la tecnología demanda la utilización de nuevos componentes y materiales sólidos para su fabricación, se ha tornado urgente y necesario el obtener nuevos materiales para la elaboración de constituyentes o aditamentos entre otros, para proporcionar soluciones a los diferentes problemas ambientales, como la eliminación de contaminación en aire y el suelo, el desarrollo de energías alternas y su almacenamiento.

Los materiales semiconductores, como el Silicio (Si), son la materia que han permitido desarrollar todos los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos actuales. Gracias a éstos existen diodos, transformadores, chips, celdas solares etc.

Las características más importantes de los semiconductores y que los hace atractivos, desde el punto de vista tecnológico, es el requerimiento de una energía mínima para excitar un electrón por encima de la banda prohibida, que es donde se hace posible la conducción de electricidad. Cuando la dimensión de los semiconductores se reduce a escala nanométrica, éstos pasan a gobernar las reglas del mundo cuántico, lo que les permite sintonizar la banda prohibida de estos nanomateriales, lo que servirá para el diseño de nuevos dispositivos electrónicos [1,2].

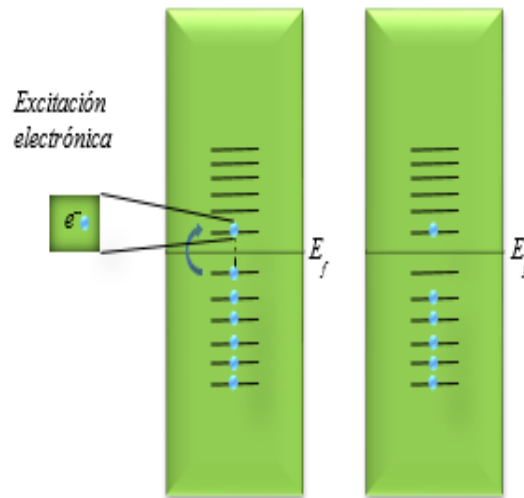
La facilidad que tienen estos materiales para conducir la electricidad (resistividad u coeficiente de resistencia a el flujo de electrones a través la estructura del material) es denominada como conductividad eléctrica, la cual determina si un material en específico es *conductor*, *semiconductor* o *aislante*. Partiendo de esta clasificación se pueden estudiar fisicoquímicamente los materiales. En el caso de los *métales*, la conductividad eléctrica se atribuye a la nube electrónica que poseen, como se muestra en la Fig. 1. Se tienen informes de que algunos tienen dos o, en algunos casos, pueden llegar a poseer hasta tres electrones de valencia, los cuales se encuentran distribuidos en torno a los iones metálicos. Estos electrones influyen en el tipo de enlace que es el que se presenta en los metales (*enlaces metálicos*); debido a esto, los metales son excelentes conductores de electricidad y calor (conductividad que es del orden de  $10^7$  ( $\Omega - \text{m}$ )<sup>-1</sup>) [1,2].



**Fig. 2.1** Representación de los enlaces metálicos de un sólido.

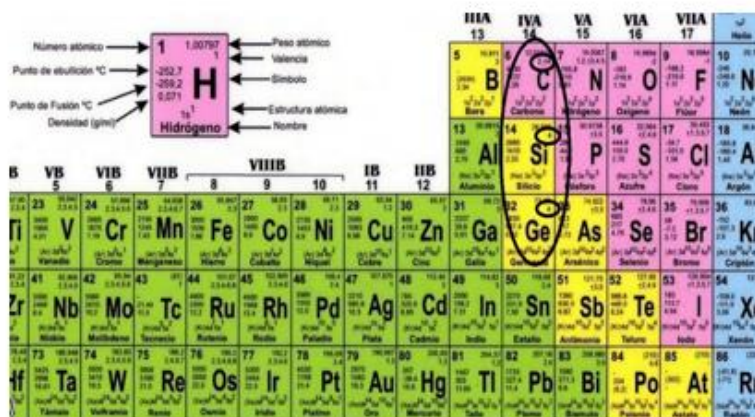
Sin embargo, existen los antagónicos de estos materiales, los cuales cuentan con muy mala conductividad, conductividad que va del orden de  $10^{-10}$  hasta  $10^{-20} (\Omega\text{-m})^{-1}$ . Estos materiales son denominados *aislantes eléctricos*. Por otra parte, también existen materiales cuya conductividad tampoco es excelente, pero sin caer en el extremo opuesto, dado que también presentan cierta conductividad eléctrica (*conductividades intermedias*) las que rondan el orden de  $10^{-6}$  y  $10^4 (\Omega\text{-m})^{-1}$ , que son denominados *semiconductores*. La mayoría de los materiales, ya sean conductores o semiconductores y en muchos materiales aislantes, como se mencionó anteriormente, sólo existe la *conducción electrónica*, debido a ello la conductividad está estrechamente relacionada y depende en gran manera de la cantidad de electrones capaces de participar en la conducción; sin embargo, a pesar de lo anterior, no todos los electrones del átomo o de cada átomo son influenciados por un campo eléctrico; es decir, el número de electrones que puede participar en la conducción está relacionado con los niveles energéticos, y por ende, con la distribución de dichos estados energéticos (*mecánica cuántica*). Aplicando lo anterior a un sólido, el cual está conformado por diversos átomos enlazados para formar una disposición atómica ordenada, conjuntada por la nube electrónica. Para más simplicidad, en el caso de un material sólido, se dice que la propiedad eléctrica de este depende, en gran manera, de su *estructura electrónica de banda*. En este punto, la distribución de las bandas electrónicas y el llenado de éstas dependen, en gran forma, en cómo los electrones hacen esto, ya que la banda que contiene electrones ( $e^-$ ) de mayor energía; es decir, los electrones de valencia, se denomina *banda de valencia*, la cual está seguida de la *Banda de conducción o de conductividad*. La Fig. 2.2 muestra una representación esquemática de la relación de la conductividad de dicho modelo en un sólido

metálico, en la que se observa que, para que un electrón pueda ser liberado, tiene que ser excitado o promovido a un estado de energía vacío, por encima del denominado nivel de Fermi ( $E_f$ ). De esta manera el electrón necesita tener un valor mayor de energía que el que posee el  $E_f$  para vencer este espacio y poder saltar el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ), como es en el caso del cobre [1-3].



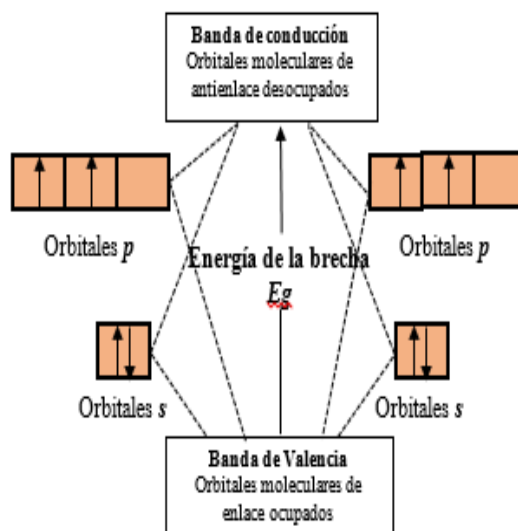
**Fig. 2.1** Excitación del electrón para provocar el salto a un nivel vacío de energía [2].

Un caso muy curioso en los materiales semiconductores queda de manifiesto con el Silicio (Si) y el germanio (Ge). En la tabla periódica; como muestra la Fig 2.3, se puede observar que ambos elementos quedan en la parte inferior del carbono (C), en el grupo IV A y, al igual que éste, el Germanio y el silicio poseen cuatro electrones de valencia, por lo cual es la cantidad requerida para cumplir la regla del octeto y formar de esta manera los enlaces covalentes con cuatro vecinos correspondientes. De aquí se deduce que, tanto el Silicio como el Germanio y el Estaño, en su forma gris, cristalizan con la misma red de enlaces infinitos, como es el caso del diamante; es decir; cuando los orbitales atómicos  $s$  y  $p$  se traslapan, se forman orbitales de enlaces moleculares, como también orbitales de antienlace. De manera gráfica esto



**Fig. 2.2** Localización de Silicio y Germanio en la tabla periódica [<https://concepto.de/tabla-periodica/>].

se representaría con la estructura electrónica del diamante (Fig 2.4). Cuando los orbitales atómicos se traslapan, éstos se suman y forman un enlace u orbital molecular de enlace y uno de antienlace; de la misma forma los enlaces *p* se traslapan y suman, dando tres enlaces u orbitales moleculares y tres antienlaces. Las extensas redes de enlaces forman un tipo de bandas, que se forman a partir de los orbitales moleculares de enlace, mejor conocidas como *Bandas de valencia* [2,3].



**Fig. 2.3** Estructura electrónica de banda (band gap) de semiconductores que tienen la misma estructura cristalina del diamante Si, Ge y Sn.



Juán A. Anta, en años recientes, estudió la influencia del comportamiento electrónico de los materiales sólidos semiconductores, en el que somete a estudios el ZnO y el TiO<sub>2</sub> así como el comportamiento de estos dos óxidos, referente a los mecanismo de transporte de los electrones en estos materiales semiconductores nano estructurados; demostrando la importancia que juega la nano-estructura de estos materiales en el transporte eficiente de electrones, para así lograr una *eficiencia cuántica* en la relación fotón-electrón. J. Anta destaca la influencia de la energía y las deformaciones morfológicas en la eficacia semiconductor o de transporte de electrones ( $e^-$ ), para la aplicación en celdas solares y aplicaciones *fotocatalíticas*. Dicho análisis se basa en estudios anteriormente realizados sobre películas nanocristalinas de TiO<sub>2</sub>, empleadas en celdas solares fotosensibilizadas por colorantes, donde se analizó una proporción de nanopartículas en fase brookita y rutilo en la cual se muestra que la densidad de los defectos en la fase anatasa (AN) es inferior, en comparación con las películas de brookita/rutilo, así como sus correspondientes influencias en el transporte de los electrones. Dichos defectos en las estructuras de las nanopartículas fueron evaluadas y comparadas; se observó que las películas (AN-brookita/rutilo), debido a su estado sin defectos, influye en la disminución en la eficacia del transporte de electrones; sin embargo, al modificar su estructura, los defectos causados funcionan como una especie de trampa de electrones que permite el retardo del transporte de éstos y así aumenta el tiempo de traslado para evitar la recombinación. Dicho de otra manera, la eficiencia y el buen comportamiento de los materiales semiconductores y opto electrónicos dependen en gran manera de la eficiente separación de cargas. Se citan dos ejemplos, una celda solar, con un comportamiento eficiente requiere llevar a cabo la generación de excitones en el semiconductor o en el interfaz semiconductor/sensibilizador el cual se relaciona con la eficiencia de la recolección de cargas con la interfaz externa. En el caso de *los materiales semiconductores*, los electrones (huecos), deben ser transferidos rápidamente a los agentes oxidantes (reductores) externos, para garantizar que el proceso fotoquímico se lleve a cabo de manera eficiente [3,4].

Según lo reportado por Thomas F. Kuech, los materiales semiconductores sintetizados a partir de elementos formados por los aniones del grupo III y IV y obtenidos por medio de técnicas de crecimiento epitaxial presentan una estructura de esfalerita (blenda-zinc), a excepción de los materiales basados en nitruros, los cuales presentan estructuras del tipo Wurtzita. De estos materiales se puede mencionar que algunos compuestos binarios abarcan gran variedad de

estructuras electrónicas que son útiles en la tecnología actual, tales como: GaAs, InAs, InP, GaN, AlSb, etc. Hay muchas propiedades interesantes, importantes e inherentes de los materiales antes mencionados; resumiendo que las características claves de éstos les son otorgadas por la síntesis y las propiedades de los materiales precursores, que los hace distinguirse, como es el caso de los semiconductores obtenidos a partir de los elementos del grupo III-V mediante el crecimiento epitaxial (*Crecimiento ordenado de capa monocristalina que mantiene una relación definida respecto al sustrato inferior*), ya que éstos difieren en gran medida de los semiconductores elementales, dado que su termodinámica se complica, ya que están presentes dos o más elementos que pueden tener diferentes propiedades químicas o físicas, como es el caso de los cationes metálicos, los cuales generalmente presentan bajas presiones de vapor, presentes en las temperaturas de síntesis. En contraposición, los aniones pueden presentar presiones de vapor altas, en particular, durante la aproximación de su punto de fusión, durante la síntesis o proceso [5].

Más recientemente, el equipo conformado por Zhenxing Li, Minliang Hu, et al, han observado y realizado un análisis en el que un catalizador con un sistema de heterouniones, ya que consideran que el sistema de división de agua de forma electrocatalítica se debería hacer más eficiente (los sistemas actuales tienen una eficiencia en la práctica que van del 56 hasta el 73%) mediante semiconductores con heterouniones en los que se ha observado un alto rendimiento. En dichas heterouniones de los catalizadores, los electrones se pueden reagrupar u organizar y de esta manera modificar los sitios activos, lo que promueve la cinética de la reacción en la disociación de la molécula de agua; es decir, dado que el crecimiento de cristales mediante el método de estado sólido permite de manera relativamente fácil el control de la morfología y el tamaño de partícula de la heterounión, sobre todo si se forma de metales nobles [6].

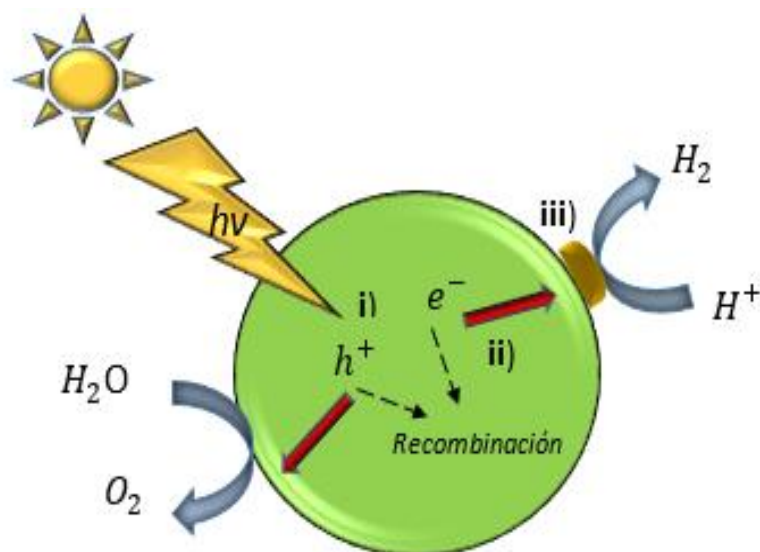
Sin embargo, aun expuesto lo anterior, en las últimas décadas una de las estructuras que más ha generado interés es la estructura de Perovskita y los compuestos que las forman, que son las más intensamente estudiadas en la química del estado sólido y la física [7].

Las perovskitas exhiben varias propiedades interesantes, pero una de las que más llaman poderosamente la atención son las estructuras electrónicas que les proporcionan propiedades, ya sean aislantes o con conductividad eléctrica polarizada, ordenamientos magnéticos del tipo ferromagnético y anti ferromagnético, conductividad iónica y propiedades catalíticas que son

empleadas para aplicarlas como componentes en celdas solares o como materiales para electrodos en pilas de combustible de hidrógeno [8].

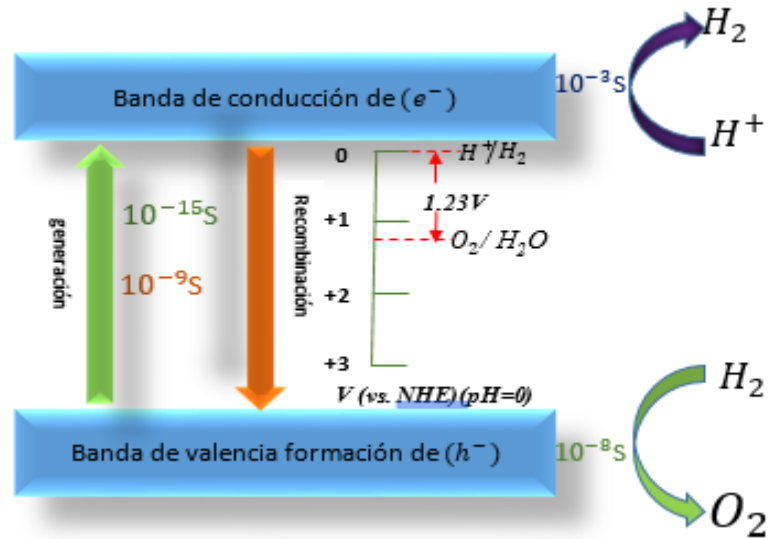
Según estudios y análisis realizados por Patrick Rozier y Olivier Szajwaj, en los que llevaron a cabo la determinación de la estructura de  $\text{AgNbO}_3$ , en la cual se confirma la cristalización en una estructura ortorrómbica, en la que se presenta y mantienen estructuras con túneles triangulares, las estructuras cuadradas de la perovskita están totalmente ocupadas por iones de plata ( $\text{Ag}^+$ ), mientras que las estructuras pentagonales presentan una mezcla de iones de ( $\text{Ag}^+$ ) y iones niobatos ( $\text{NbO}^{+3}$ ) [9].

A partir de lo reportado por Fujishima y Honda en 1969-1972, muchos investigadores han dirigido sus objetivos hacia la investigación de materiales semiconductores, con aplicación enfocada en la obtención de un portador energético como es el caso del hidrógeno. En el transcurso de estas investigaciones se han observado diversos materiales que pueden ser aprovechados como semiconductores y sus propiedades fisicoquímicas, las cuales son aplicadas en la obtención fotocatalítica de dicho energético; por lo cual, el desafío en la obtención de un material adecuado para su empleo en la fotocatalisis radica principalmente, como se vio en la información anterior, en las propiedades estructurales y electrónicas, ya que éstas determinan en gran medida el carácter fotocatalítico del material. Tales caracteres se resumen como: 1) la absorción de los fotones, 2) la separación de la carga y posterior migración de esta y 3) las reacciones superficiales, como se muestra en la Fig 2.5, donde se esquematizan los pasos del mecanismo iniciando en: i) la absorción de fotones (empaques de luz) con niveles de energía superior al band gap del material semiconductor provocando la generación del par hueco ( $\text{h}^+$ ) - electrón ( $\text{e}^-$ ) en el material semiconductor, ii) la separación y migración de las cargas fotogeneradas en la partícula semiconductor, iii) las reacciones en la superficie, entre estos portadores con varios compuestos como por ejemplo el  $\text{H}_2\text{O}$ . Cabe mencionar que los electrones y los agujeros pueden recombinarse entre sí o participar en otras reacciones químicas [10,11].



**Fig. 2.4** Representación esquemática del mecanismo de la ruptura de la molécula de agua en un material semiconductor de un sistema heterogéneo para la obtención de hidrógeno fotocatalítico [autoría propia].

Los electrones ( $e^-$ ) y los agujeros ( $h^+$ ) que viajan a la superficie del material semiconductor, antes de recombinarse pueden efectuar reacciones de reducción (*formación de  $H_2$* ) y oxidación (*formación de  $O_2$* ). En el caso de la formación de hidrógeno molecular, como muestra la Fig 2.6, para que esta reacción se lleve a cabo es necesario que la banda de conducción ( $BC$ ) sea más negativa que el potencial de reducción del protón hidrógeno ( $H^+$ ) a hidrógeno molecular ( $H_2$ ); es decir, que el potencial hidrógeno a un  $pH = 0$  debe ser de  $0V$ , en comparación con el potencial del electrodo de hidrógeno normal ( $NHE$ ) ( $E_{H^+/H_2} = 0V$  vs  $NHE$  a  $pH = 0$ ), mientras que la banda de valencia ( $BV$ ) debe ser más positiva que el potencial de oxidación del agua ( $H_2O$ ) a oxígeno molecular ( $O_2$ ) ( $EO_2/H_2O = 1,23V$  vs  $NHE$  a un  $pH = 0$ ) [11].



**Fig. 2.5** Esquema representando el diagrama de energía en la generación del par hueco( $h^+$ )-electrón ( $e^-$ ) salto del portador de carga y la respectiva recombinación en un material semiconductor aplicado en la escisión de la molécula de agua [autoría propia].

Además, un material semiconductor ideal debe cumplir otros criterios muy importantes, de los cuales, los más sobresalientes son el ancho de banda prohibida y ser resistente a la corrosión. Se sabe que el intervalo mínimo del ancho de banda en materiales semiconductores, para la disociación de la molécula de agua, es de 1.23 eV que corresponde a una longitud de onda  $\lambda = 1008$  nm; sin embargo, existen materiales fotocatalizadores eficaces que presentan bandas prohibidas de más de 2 eV, correspondiente a una longitud de onda de  $\lambda \leq 620$  nm. El fotocatalizador ideal que se persigue debe ser activo en un intervalo de longitudes de onda de 2 y 3 eV. También es necesario tomar en cuenta, aparte del requisito termodinámico, las ventajas cinéticas del material, la cual debe de ser una alta actividad fotocatalítica, sin que se vea comprometida la estabilidad o la corrosión del material [12].

### 2.1.1 Dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>)

La obtención de un material semiconductor que posea todas estas características ha abierto un inmenso abanico de posibilidades, mediante la investigación de diversos materiales óxidos, no óxidos, compósitos entre otros, de los cuales algunos cumplen ciertos requisitos y criterios. Típicamente, los fotocatalizadores se obtienen de los óxidos metálicos, sulfuros metálicos, oxisulfuros, oxinitruros y compuestos o compósitos de los mismos [11].

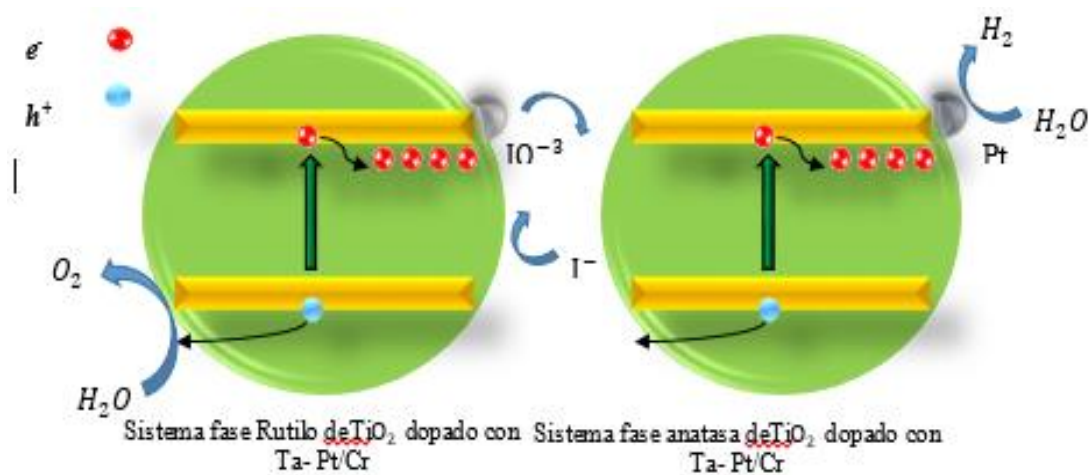
Desde sus inicios, el dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>) es el material por excelencia, al que más atención se le ha prestado, debido a las ventajas que presenta. Se sabe que es un material sumamente estable y resistente a la corrosión, no es tóxico, es abundante y barato; sin embargo, existen dos factores que limitan la aplicación práctica de este fotocatalizador en la obtención de H<sub>2</sub>: la primera es que la eficacia de absorción de fotones para la generación de H<sub>2</sub> fotocatalítico es demasiado baja, ya que se lleva a cabo la recombinación de los electrones fotogenerados con los huecos (h<sup>+</sup>) y, por ende, esto es favorable en la reacción opuesta, también conocida como *back-reaction* ( Se lleva a cabo la reacción inversa, la cual es indeseable ya que el hidrógeno se vuelve a unir con el O<sub>2</sub> formando nuevamente la molécula de agua:  $H_2 + O_2 \leftrightarrow H_2O$  ) además de presentar inactividad bajo la irradiación de la luz visible, debido a su amplio band gap (ancho de banda); sin embargo, además del TiO<sub>2</sub> existen otros óxidos tradicionales que también presentan ventajas y desventajas específicas; los más representativos, que también han sido investigados, son el óxido de Zinc (ZnO), el óxido de Hierro ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y el WO<sub>3</sub>, los óxidos metálicos ternarios y cuaternarios. Dichos materiales son óxidos complejos de tres u más elementos, como ejemplo se puede citar el niobato de Potasio (K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>), los tantalatos (ATaO<sub>3</sub>) donde A puede ser Litio (Li), Sodio (Na) o Potasio (K); los sulfuros metálicos que poseen una banda de valencia más negativa y una banda más estrecha, como el sulfuro de Cadmio (CdS), el sulfuro de Zinc (ZnS) entre otros. De éstos se observó que se oxidan fácilmente por los agujeros fotogenerados. Tal fotocorrosión es un problema común en la mayoría de estos semiconductores; en el caso de los nitruros, oxinitruros y oxisulfuros difieren en demasía con los comentados anteriormente, ya que estos contienen metales de configuración d<sup>0</sup>, donde la banda de valencia se compone principalmente de un orbital híbrido 2p N (3p S) y orbitales 2p O y la banda de conducción se compone de orbitales d vacíos del metal [11].

En la sección anterior se menciona que en la década de los 70's Fujishima-Honda llevaron a cabo un estudio y reportaron la ruptura de la molécula del agua, para llevar a cabo la obtención de hidrógeno a partir de ésta, usando un electrodo de  $\text{TiO}_2$  en una celda fotoelectroquímica. El equipo de Yang-Ron He y colaboradores proponen y analizan un sistema de celdas fotoelectroquímicas microbianas, empleando papel carbón y  $\text{TiO}_2$  en la fabricación de un fotocátodo aplicado en la obtención de hidrógeno bajo irradiación ultravioleta (UV) (electrólisis microbiana denominada por sus siglas en inglés (MEC), como una prometedora conversión de la materia orgánica en hidrógeno, por medio de la electrolisis microbiana, obteniendo una tasa de producción muy respetable de hidrógeno. Mediante este proceso, se lleva a cabo la degradación de materia orgánica (ánodo) y de manera simultánea la obtención de hidrógeno. En la cámara contigua (cátodo) se genera el  $\text{H}_2$  cuando los protones en la solución reaccionan con los electrones liberados desde el ánodo. Aquí el  $\text{TiO}_2$  se integra al sistema como fotocátodo semiconductor, de aquí los electrones son transferidos desde el ánodo, llenando los agujeros en el catalizador, supliendo así la necesidad de algún reactivo de sacrificio, para llevar a cabo la reacción, y reprimiendo de esta manera la reoxidación del  $\text{H}_2$ . Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) caracterizaron la morfología del  $\text{TiO}_2$  y observaron que el material obtenido presentaba una estructura semejante al barro agrietado y obteniendo un área superficial relativamente grande, mediante difractogramas de rayos X (DRX). La estructura del fotocátodo de  $\text{TiO}_2$  presenta dos fases anatasa y rutilo, demostrando así que la estructura, y por tanto, la actividad del catalizador no se ve afectada después de recubrir el cátodo [12].

Jiajun Wang y colaboradores investigaron la actividad del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, codopado con azufre y metales del grupo IIB como aceptores en la disociación de la molécula de agua. El análisis está enfocado al efecto de los metales aceptores Zinc (Zn) o cadmio (Cd) y el codopado y la influencia de éstos en la estructura electrónica del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa. Observan que el acoplamiento del dopante (azufre) así como el respectivo acoplamiento del metal aceptor correspondiente. No pudiendo llegar a reducir el ancho de banda, ellos explican de manera teórica que el sistema se ve afectado debido a que los metales aceptores conducen a bandas intermedias totalmente ocupadas y deslocalizadas, poniendo de manifiesto que cuando el complejo dopante en los oxígenos vecinos exhibe interacciones fuertes a través de la relajación significativa de la estructura de la celosía, resultando en la formación de bandas totalmente

llenas por encima de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ . Todo lo anterior mediante métodos computacionales [13].

Por otra parte, Satoshi Tanigawa e Hiroshi Irie proponen un nuevo sistema de división molecular del agua en dos pasos (Fig 2.7), basado en dos tipos de fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$ , los cuales presentan dos fases distintas, a saber: la fase rutilo y anatasa los cuales son dopados con Cromo (Cr) y Tántalo (Ta) para inducir su fotoactividad bajo luz visible. Reportan que mediante el dopado se obtuvo una producción en una relación molar 2:1. Dichos materiales fotocatalizadores fueron activados con mediadores redox ( $\text{I}^-/\text{IO}^-3$ ). Observaron mediante análisis elemental de fluorescencia, que las relaciones molares de Ta- $\text{TiO}_2$  no fueron consistentes con el material de partida, lo cual atribuyen a la diferencia de solubilidad del Ta. De igual manera sucede con el Cr y el Ta en soluciones acuosas. Finalmente, concluyeron que los niveles de producción de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  se incrementan cuando éstos se encuentran sometidos a radiación de luz visible durante un tiempo considerable de 500 h. En resumen, los materiales tenían una producción de  $\text{H}_2$  no muy considerable; dando pauta para seguir mejorando el material a ser fotoquímicamente activo bajo luz visible, sin embargo, el objetivo perseguido por el equipo fue logrado, ya que se buscaba la obtención del material de dos pasos que permitiera la fotocatalisis [14].



**Fig. 2.6** Sistema de 2 pasos (también llamado esquema-Z o en tándem) basado en  $\text{TiO}_2$  para obtención de hidrógeno [14].

Además de ello, el desempeño fotocatalítico del  $\text{TiO}_2$  también ha dejado ver sus capacidades de degradación de materia orgánica, como se ha podido ver en párrafos anteriores, lo que permite



observar que los materiales semiconductores también pueden aplicarse a el tratamiento de aguas residuales. Según M.E Borges, M. Sierra y colaboradores, las microesferas de  $\text{TiO}_2$  soportadas en material natural (en este caso ellos emplean ceniza volcánica) pueden desempeñar una importante función en cuanto a tratamientos de agua residuales se refiere. En esta investigación, el material fue aplicado para llevar a cabo una oxidación avanzada en un ambiente de aguas residuales, con el fin de eliminar contaminantes acuosos y gaseosos, empleando como medio de activación la energía de la luz solar. Ellos utilizan el azul de metileno como modelo de contaminante de aguas, donde el intervalo de ancho de banda del material obtenido les permitía tener actividad fotocatalica en la región de luz visible (2.8eV y 3.0 eV) [15].

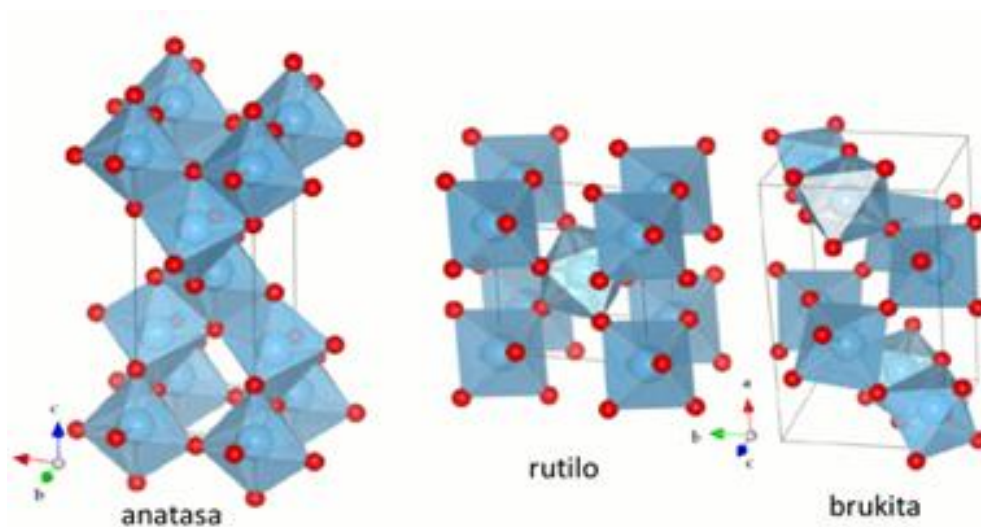
### 2.1.2 Estructuras

Las aplicaciones del  $\text{TiO}_2$  son variadas y están presentes en todos los campos, ya sea científicos, médico, ambiental, de alimentos o industrial. S. Asal, M. Saif y et al. realiza la síntesis de  $\text{TiO}_2$  y realizaron el dopado con Lantánidos ( $\text{Eu}^{+3}$  y  $\text{Sm}^{+3}$ ), donde se identificaron la obtención de metano ( $\text{CH}_4$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ); además de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y pequeñas cantidades de  $\text{C}_3\text{H}_8$ , a partir de la descomposición de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . En lo anterior se observa que dichas concentraciones de los productos obtenidos están estrechamente relacionadas con el tipo de fotocatalizador empleado y el tiempo de exposición a la radiación [16].

De lo anterior, la reacción que más causó interés dentro de lo reportado fue la obtención del gas  $\text{H}_2$  como parte de los productos de la reacción; ya que, al adicionar un agente reductor o secuestrador de huecos presente en la solución, éste favorece el enriquecimiento de los fotocatalizadores en electrones, siendo de esta manera benéfico en la producción de  $\text{H}_2$  [16].

Es de importancia mencionar que el  $\text{TiO}_2$  muestra tres distintas morfologías: fase rutilo, anatasa y brookita (véase Fig. 2.8), de donde la fase más estable de este fotocatalizador es la de rutilo, siempre y cuando las partículas de éste se encuentren por encima de 35nm de tamaño. Para las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de fase anatasa es necesario contar con partículas por debajo de 11nm para que ésta sea estable; sin embargo, para la fase brookita el tamaño de partícula debe rondar entre 11 y 35 nm, para que conserve su estabilidad, de nueva cuenta, queda patente la importancia de la geometría del material, para explicar sus propiedades fotoquímicas y su capacidad en la conducción de los portadores fotoinducidos ( $e^-$ ). En el caso del rutilo, éste posee

tres caras principales en el cristal, de las cuales dos son demasiado bajas en energía. Estas caras presentes en este tipo de estructuras están definidas por (110) y (100) la mayor parte de (110) es térmicamente estable. Esta cara tiene filas de puentes de oxígeno conectados a sólo dos átomos de Titanio, con coordinación de 6. En contraste, existen átomos de Ti con una coordinación 5 que están paralelos a las filas de reducción de oxígenos y alternados con éstos, los átomos de Titanio expuestos son de baja densidad de electrones, actuando como sitios ácidos de Lewis [17].



**Fig. 2.7** Las tres fases más conocidas del  $\text{TiO}_2$  (P25 o Degusa P25) [17].

Por otro parte, la fase Anatasa del  $\text{TiO}_2$ , tiene dos superficies de baja energía, (101) y (001) que son comunes en los cristales naturales. La superficie (001), que es la cara más frecuente para los nanocristales de fase anatasa, es corrugada con alternancia de 5 filas coordinadas de Ti y de puente de oxígeno que están presentes en los bordes de las ondulaciones. También se sabe que los  $\text{TiO}_2$  de fase rutilo y de anatasa son semiconductores de tipo n y que la conductividad disminuye con la presión parcial del  $\text{O}_2$ , a temperaturas superiores a  $600^\circ\text{C}$  [17].

El efecto del  $\text{O}_2$  se explica sobre la base de un equilibrio asociado a la liberación térmica del  $\text{O}_2$  en la celda unitaria, creando de esta forma, sitios  $\text{Ti}^{+3}$ , los que son los responsables de la conductividad electrónica, por lo que la creación de los sitios  $\text{Ti}^{+3}$  es el resultado de las pérdidas de oxígeno, lo que produce las vacantes de  $\text{O}_2$  en la estructura. Se ha propuesto que estas

vacantes (de valencia 2) pueden tener 0, 1 u 2 electrones asociados con ellos. Además, se debe tomar en cuenta que la superficie del  $\text{TiO}_2$  puede sufrir cambios estructurales significativos cuando es expuesto a el  $\text{H}_2\text{O}$ , ya que la superficie del cristal al ser expuesto con el electrolito puede erosionar y volverse áspero, siendo este problema resuelto al estabilizar los cristales de  $\text{TiO}_2$  con ácido fluorhídrico (HF), para su posterior recocido a  $600^\circ\text{C}$  [17].

Michael A. Anderson aporta y enriquece el enfoque anterior en cuanto a la ciencia superficial del semiconductor, que va desde la absorción de los fotones, el transporte de la carga fotogenerada y su captura, la dinámica de la transferencia de electrones, el estado de adsorción, los venenos y los promotores, la fase y forma del cristal [18].

Anderson hace énfasis en la absorción de los fotones ya que ésta se lleva a cabo debajo de la superficie del material; sin embargo, dos problemas enfocan este punto en la superficie, la primera es que las estructuras de la superficie son diferentes a la del interior, además de que los estados de excitación únicos surgen en la superficie, de igual manera que la transferencia de carga superficial [18].

En segundo lugar, los procesos de absorción de los fotones en la superficie contribuyen significativamente a la capacidad total de absorción en la nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ . Para citar un ejemplo, la relación superficial de una nanopartícula de  $\text{TiO}_2$ , con un radio nominal de  $\sim 3\text{-}4$  nm está en el orden de 1 en 10; es decir, en esta situación, la región de la superficie de esta partícula es responsable de aproximadamente 10% o un poco más de la capacidad óptica del material.

También es común alterar la capacidad de absorción de la superficie del  $\text{TiO}_2$ , en mayor parte respecto a los cambios de energía de transición, mediante el truncamiento de la red másica. Esto se logra mediante reconstrucciones de superficie o enlaces de superficie, formando así nuevos estados electrónicos [18].

Lo anterior no es la única forma de obtener nuevos estados electrónicos, ya que también se puede incluir un átomo extraño en la estructura del  $\text{TiO}_2$  (dopaje) o, como es el caso de un desequilibrio estequiométrico en el que se pierde oxígeno y se reducen los sitios catiónicos en la red (autodopaje), esto implica la formación de defectos puntuales en la estructura llamados vacantes de oxígeno intersticiales del Titanio o formación de las redes con defectos puntuales. Este tipo de semiconductores es de tipo  $n$  [18].

En el caso del co-dopaje, se soporta un anión o catión en la retícula, para llevar a cabo la manipulación de las estructuras electrónicas y así lograr las actividades deseadas. Todo lo anterior con el fin de aumentar la capacidad de absorción de fotones y, por ende, la fotoactividad en la superficie del material. Los portadores de carga generados deberán llegar con alta probabilidad a la superficie y ser estabilizados los procesos de huecos-electrón ( $h^+/e^-$ ), evitando de esta manera la recombinación [18].

Según lo citado anteriormente mediante las implantaciones de iones metálicos que se usan con el fin de modificar las propiedades electrónicas de estos materiales, se puede activar la actividad fotoquímica del material. Al hacer esto, en el caso del  $TiO_2$  los iones metálicos suplen el espacio donde se encuentran los iones  $Ti^{+4}$  en la celdilla unidad del material, modificando la estructura de las bandas [18,19].

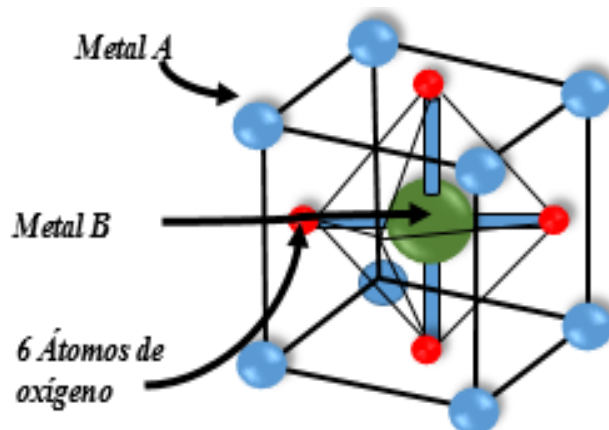
Como ejemplo, cuando las cantidades de Pt sobre el  $TiO_2$  aumentan, de igual manera se incrementa la velocidad de reacción, la cual se atribuye a la separación de la carga de los  $e^-$  (electrones) y los  $h^+$  (huecos) foto formados por la deposición de Pt [18,19].

Aunado a esto, se relaciona que la carga de Pt es eficaz para llevar a cabo la evolución fotocatalítica de  $H_2$  a partir de la molécula de  $H_2O$ , ya que la presencia de Pt reduce significativamente el potencial sobre la producción de  $H_2$ ; sin embargo, es necesario tomar en cuenta la reacción inversa de manera térmica, dado que el Pt se relaciona con este proceso [17,18].

De las estructuras mencionadas anteriormente, la más interesante de todas ellas es la estructura de perovskita, debido a su peculiar característica del embalaje del anión ya que éste es demasiado compacto y deja intersticios (Espacios pequeños entre dos cuerpos o entre dos partes de un mismo cuerpo). Para grandes cationes metálicos, dicho catión puede ser monovalente, divalente, trivalente, tetra, penta u hexavalente dando así una extraordinaria posibilidad de diferentes combinaciones o sustituciones parciales o totales permitiendo un gran número de compuestos [21, 22, 23].

Las propiedades físicas de los cationes dependen en gran manera de la naturaleza y de los estados de oxidación de estos. En la estequiometría aniónica y catiónica entre otros, en una perovskita ideal cada catión está rodeado por doce aniones en una coordinación cúbica

octaédrica, cada anión está rodeado por dos cationes de sitio -B y cuatro cationes de sitio-A como se representa en la Fig 2.9 [21,22,23].



*Fig. 2.8 Esquema representativo de una perovskita ideal.*

### 2.1.3 Semiconductores del tipo “n” y “p”

Dado que la naturaleza de los materiales semiconductores es netamente electrónica e influyen en gran manera ya que ésta es muy sensible, como puede verse en la información anterior; debido a que la presencia de impurezas o defectos cambia totalmente las propiedades fisicoquímicas de estos materiales, es necesario por ello conocer el comportamiento y la clasificación electrónica en dos tipos de semiconductores: semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Un semiconductor intrínseco es aquél cuyo comportamiento eléctrico está basado en su estructura electrónica, inherente al material puro; por el contrario, un semiconductor extrínseco es aquél cuyas características electrónicas están determinadas por átomos de impurezas. Un semiconductor intrínseco es característico, debido a su estructura en su banda de electrones, la banda de valencia está completamente llena y está separada por la banda de conducción vacía por el intervalo de energía generalmente estrecho, de aproximadamente 2 eV. Un ejemplo al que se es muy recurrido para comprender este concepto es el comportamiento de dos semiconductores elementales, como son el Silicio (Si) y el Germanio (Ge). Estos materiales semiconductores tienen un intervalo de energía de 1.1 y 0.7 eV, respectivamente y ambos poseen enlaces covalentes [24].

Además, también existen compuestos semiconductores con el mismo comportamiento intrínseco, como los conformados por elementos del grupo IIIA y VA; además de los del grupo IIB y VIA, en los cuales, de igual forma, se observa que presentan comportamiento semiconductor descrito lo anterior. Es claro observar que, a medida que los elementos que conforman un compuesto están más separados de sus respectivas posiciones en la tabla periódica, el enlace atómico se hace más iónico, por lo que la magnitud del intervalo prohibido aumenta y los materiales tienden a convertirse en aislantes [24].

Los iones metálicos y los materiales que estrechan dicho intervalo de banda prohibida, como el caso específico de la plata (Ag), en la que su comportamiento electroquímico presenta características interesantes muy particulares al ser intercaladas en capas de óxidos, una de estas características es apreciable en la nitidez y la claridad de los picos de la voltametría cíclica, lo que demuestra el comportamiento eficiente y rápido de la reacción redox entre las capas intermedias. Ugur Unal, Shintaro Ida et al, demostraron lo anterior al intercalar estos iones de  $\text{Ag}^+$  en capas de óxidos, mediante la síntesis con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Dichos iones de  $\text{Ag}^+$ , intercalados en las capas de óxidos de Titanio y Niobio ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) muestran, al conjugarse con Rh una respuesta fotoquímica bajo irradiación de luz visible [25].

Otros sistemas basados en niobatos de Aluminio y Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$ ) donde  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$  desempeñan la función de niveles de ancho de banda, los cuales se busca estrechar para que se lleve a cabo la actividad fotocatalítica [26].

Zhigang Zou e Hironori Arakawa llevaron a cabo la evaluación de los fotocatalizadores óxidos del tipo  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , como es el caso del  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ), los cuales presentan una estructura del tipo cristal- pirocloro. Dicha estructura consiste en una red tridimensional de  $\text{MO}_6$  octaédrica ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ , tierras raras, Fe y Nb), la cual les proporciona ciertas características fotoquímicas a los óxidos de niobatos de Aluminio, Galio e Indio [26]. La estructura obtenida de dichos materiales se ve directamente relacionada con la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos ya que presenta un desplazamiento de sus anchos de banda. Por otra parte, el fosfato de Niobio Potasio y el sulfuro de Niobio Bario presentan un comportamiento similar, debido a que se encuentra presente el Niobio en la estructura del fotocatalizador [26].

Los sistemas de tierras raras se ven estrechamente afectadas en su estructura por la influencia del tamaño de los iones; lo cual, a su vez, afecta a su ancho de banda y su actividad fotocatalítica, en el sistema  $\text{Bi}_2\text{MNbO}_7$  (donde M corresponde a las tierras raras). Zou, Jinhua Ye e Hinory encontraron la estrecha relación del tamaño del radio de los iones en el sistema citado anteriormente, observando que, al incrementar éste, de igual manera se incrementa su actividad fotocatalítica, como es el caso presente del radio R (denominado  $\text{R}^{+3}$ ) en el  $\text{Bi}_2\text{RNbO}_7$ , que al incrementarse se incrementa su actividad fotocatalítica en las longitudes de la luz visible [27].

Además de los citados anteriormente, existen otros materiales semiconductores óxidos de fórmula general  $\text{ABO}_3$  (A= es una tierra rara o metal alcalinotérreo y B un elemento de transición). Éstos, cristalizan en estructura perovskita, la cual les proporciona características que les permite ajustar su ancho de banda prohibida. Algunos de los óxidos perovskitas son de titanato, tantalatos, ferrita y perovskitas, basadas en Vanadio y Niobio [28].

Un aporte interesante sobre el comportamiento fotocatalítico de las Perovskitas es el efectuado por el equipo de N. Sata, H. Yugami et al: en él estudian la conducción de protones en óxidos mixtos de tipo perovskitas de Sr  $[\text{CeZr}]_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_3$ , dopados con cationes trivalentes ( $\text{C}^{+3}$ ). Ellos observaron que la posición entre dos iones de oxígeno promueve la migración de los cationes, donde la finalidad de estos movimientos es la distorsión de super redes [29].

Por otra parte, Dipankar Barpuzari et al, se auxilian en la modificación superficial mediante el aumento de esta área con la impregnación de nanocables con niveles energéticos 1d de sulfuro de Cadmio (CdS) soportado sobre alúmina y óxido de Zinc ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ); los cuales funcionan como núcleo. Las nanopartículas de CdS absorben los fotones y, mediante estos, generan una carga (fotogenerada) y, consecuentemente, la transfieren al núcleo del binomio  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [30].

Las perovskitas presentan un amplio bagaje en la formación de estructuras, las cuales pueden ser de alta simetría (cúbica) o de baja simetría (triclínicos). Dichas estructuras, dependen en gran manera, por su método de síntesis. La versatilidad de todo lo anterior, en la perovskita, es su fórmula  $\text{ABO}_3$ , ya que dicha fórmula permite en su estructura el acomodo de cationes metálicos (A y O), grandes o pequeños. En el caso del catión A, éste puede ser mono, di o trivalente, mientras que el catión B puede ser di, tri, tetra, penta o hexavalente, dando así una variedad de posibles combinaciones y sustituciones parciales o totales. Los números de oxidación presentes



de los cationes que conforman la estructura afectan en gran manera sus propiedades físicas y químicas [31].

Otro fotocatalizador con estructura Perovskita interesante es el niobato de Plata ( $\text{AgNbO}_3$ ). Recientemente, Antoni Kania et al observaron la homogeneidad en la formación de la fase Perovskita del semiconductor. El material presenta transiciones de fases en la formación, las cuales se ven influenciadas por la Plata adicionada y, como consecuencia en su comportamiento fotocatalítico. La aplicación de interés del  $\text{AgNbO}_3$  se enfoca en la aparición del desorden estructural relacionado con los iones de Nb/Ta y la dinámica desempeñada de éstos en la estructura molecular del  $\text{AgNbO}_3$  [91].

David Arney, Christopher Hardy et al obtuvieron estructuras rectangulares de  $\text{AgNbO}_3$ , con un ancho de banda reportado de 2.8 eV, mediante el método de síntesis de flujo de sales de óxido de Plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), óxido de Niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y la adición de un fundente salino de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El material obtenido presenta otras fases a temperaturas mayores que  $900^\circ\text{C}$  como es el caso del niobato de Sodio ( $\text{NaNbO}_3$ ) [32].

Guogiang Li et al estudiaron la estructura de banda y el comportamiento fotoelectroquímico de fotoelectrodos de solución sólida de  $\text{AgNbO}_3$  y  $\text{NaNbO}_3$ , depositados en sustratos de vidrio de FTO (vidrio de recubrimiento de óxido de Estaño dopado con Flúor), mediante la deposición de láser pulsado. En dicho estudio encontraron que el sistema de niobato de Sodio ( $\text{NaNbO}_3$ )<sub>0.5</sub>, con la estequiometría de 0.5 poseía una fotocorriente más positiva que los semiconductores de  $\text{NaNbO}_3$ , esto en comparación con los fotocatalizadores de  $\text{NaNbO}_3$  y ( $\text{NaNbO}_3$ )<sub>0.5</sub>, pero, comparando ambos con el  $\text{AgNbO}_3$ , este último muestra una mayor densidad de fotocorriente, debido a la mayor captación de luz que los anteriores, demostrando de esta manera que aún hay un extenso camino en el estudio de la ingeniería de bandas de materiales semiconductores [33].

Los fotocatalizadores de  $\text{AgNbO}_3$  muestran actividades interesantes en su microestructura, dando, por ende, un cambio en sus propiedades de transporte de electrones. Rakesh Muduli y et al observaron lo anterior al modificar dicha microestructura mediante el dopaje de  $\text{AgNbO}_3$ , con óxidos de Talio ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ), Antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ) y Vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Ellos encontraron que no existe relación alguna entre las nanopartículas de Plata precipitadas y el dominio de las temperaturas [34].



## 2.2 MECANISMOS DE ACTIVACIÓN

Para comprender el mecanismo de activación de un material semiconductor es necesario conocer los términos y las variables estrechamente relacionados en dicho proceso. Partiendo de antecedentes posteriores se puede relacionar el mecanismo de activación de un material semiconductor directamente con la reacción que se vaya a llevar a cabo en la interfaz de la superficie del semiconductor a estudiar, así como la reacción de síntesis de éste [35].

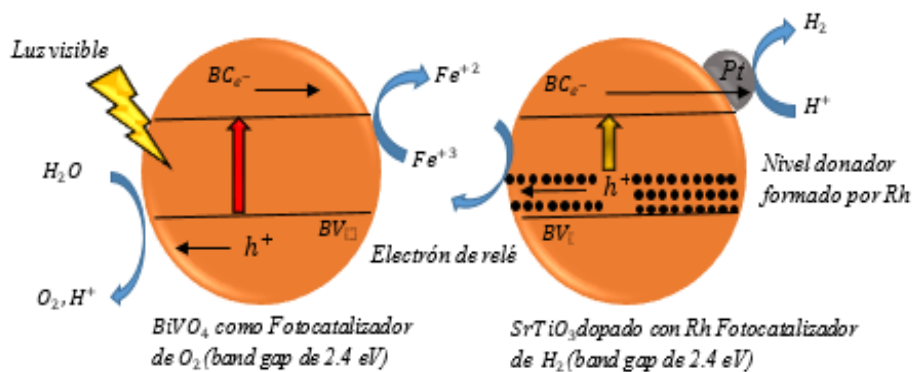
Primeramente, es necesario conocer y clasificar las reacciones químicas. La forma más útil es dividir las según el número de y tipos de fases implicadas en dicha reacción; de aquí se clasifican en dos grupos: sistemas homogéneos y sistemas heterogéneos. Una reacción es homogénea si ésta se realiza en una sola fase y heterogénea si se requiere de la presencia de al menos dos fases (ya sea sólido-líquido o sólido-gas); sin embargo, algunas reacciones pueden llevarse de manera espontánea o rápida, mientras que otras lo hacen de manera muy lenta y es aquí donde interviene la presencia de un catalizador para acelerar dicha reacción. La presencia de dichos materiales no es reactiva ni producto de la reacción, para que pueda denominarse como tal. Estas sustancias o materiales catalíticos son capaces de acelerar una reacción [36].

Sin embargo, los materiales semiconductores presentan un problema el cual ha sido siempre el objetivo a superar: el par hueco electrón ( $h^+ / e^-$ ), ya que estos tienden a recombinarse evitando de esta manera que puedan ser partícipes en cualquier tipo de reacción. En 1980, Scafié observó la dificultad que conlleva el desarrollar un material semiconductor que sea capaz de absorber la luz visible; es decir, que sea poseedor de un ancho de banda lo suficientemente estrecho que le permita ser activo en las regiones del intervalo de luz visible ( $< 3,0$  eV) [36,37,38].

### 2.2.1 Esquema Z

Sin embargo, a pesar de los dos modelos de ingeniería de bandas expuestos en los párrafos anteriores, existe una tercera técnica de activación denominada de “esquema-Z”, de dos pasos, o en tándem, la cual está inspirada en la fotosíntesis de las plantas. Dicho sistema se demostró por primera vez en 2001, usando un sistema fotocatalítico basado en titanato de Estroncio ( $SrTiO_3$ ) el cual, a su vez fue dopado con Cromo (Cr) y Tántalo (Ta) en presencia de iones yodatos ( $IO_3^-$ ) e yoduro ( $I^-$ ). Dichos iones se emplean en este modelo como un par de sacrificio redox, en la obtención de  $H_2$  [7,39,40]. Por otra parte, existen reportes de una combinación del

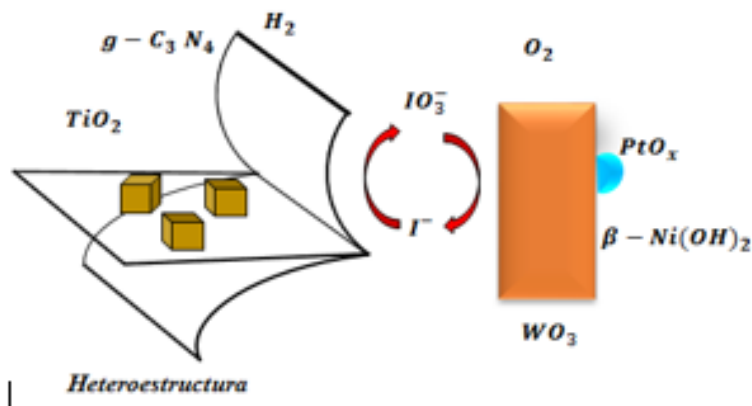
esquema-Z con fotocatalizadores cargados de  $\text{TiO}_2$ , en fase rutilo y anatasa, de los cuales se hace una comparación con un  $\text{TiO}_2$  cargado con Pt en la aplicación de disociación de la molécula de agua, de igual manera que el anterior, en presencia de iones yodato y yoduro. Cabe hacer mención que este modelo únicamente funciona bajo luz ultravioleta, según lo reportado por R. Abe y Domen lo cual se debe a su gran ancho de banda, por lo cual, esto se presenta como una desventaja en este sistema. Otro punto a tomar en cuenta en este sistema es que, en algunas combinaciones de fotocatalizadores en presencia de un mediador redox, dio lugar a evoluciones ya fuese de  $\text{O}_2$  u  $\text{H}_2$ , bajo irradiación de luz visible [7,40]. Por otra parte, en 2004 Kudo et al realizaron un sistema de disociación del agua, también basado en el sistema esquema-Z; con la diferencia que éste es activo bajo la irradiación de luz visible. Dicho sistema se basa en un Fotocatalizador de  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{BiVO}_4$ ; el  $\text{SrTiO}_3$  que fué dopado con Rutenio (Rh). El sistema  $\text{SrTiO}_3/\text{Rh}$  mostró actividad para la producción de  $\text{H}_2$  y el Fotocatalizador de  $\text{BiVO}_4$  muestra actividad para evolución de  $\text{O}_2$ . Todo ello en presencia un par redox de iones  $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+2}$ , que actuó como mediador de electrones véase (Fig. 2.10), Más recientemente, el mismo equipo de Kudo ha desarrollado otro sistema basado en el mismo Fotocatalizador de  $\text{SrTiO}_3$ , sin embargo, en contraposición con el modelo propuesto anteriormente por él, el nuevo sistema se diferencia del anterior, ya que esta nueva variante no necesita de mediadores redox (iones de  $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$  o  $\text{IO}^{-3}/\text{I}^-$ ) [7,41-43].



**Fig. 2.90** Representación esquemática del modelo esquema-Z propuesto por Kudo et al del sistema de  $\text{SrTiO}_3/\text{Rh}$  y  $\text{BiVO}_4$  aplicado en la escisión de la molécula de agua para obtener  $\text{H}_2$  en este puede observarse la función del Rh como un nivel donador de electrones para interactuar con el par redox  $\text{Fe}^{+2} / \text{Fe}^{+3}$  y evitar la reacción hacia atrás, el cocatalizador empleado en este sistema permite sensibilizar el  $\text{SrTiO}_3$  en la región de la luz visible para la formación de  $\text{H}_2$  a partir del  $\text{H}^+$  desprendido de la molécula de agua.

El equipo de trabajo de Qian Wang, Li Yanbo y colaboradores desarrolló un sistema prototipo de Fotocatalizador esquema-Z, en placas, como alternativa para la evolución de  $H_2$ . Este sistema consta de  $SrTiO_3: La, Rh/Au/BiVO_4$ , denominado por ellos como HEP/M/OEP (denominado Hydrogen Evolution Photocatalyst/ Metal / Oxygen Evolution Photocatalyst) respectivamente. Dicho sistema exhibe actividad fotocatalítica para la escisión de la molécula de agua, donde el contacto íntimo del Fotocatalizador y las capas de metal mejoran el contacto eléctrico, por lo que se muestra una menor resistencia y, en consecuencia, la fotocorriente de la disociación fotoelectroquímica, en las placas de este sistema se emplea el Au como conductor de electrones; es decir, la transferencia de electrones entre el HEP y OEP se logra por las capas metálicas (en este caso Au), que mantienen el contacto físico entre las partículas de Fotocatalizador, evitando de esta manera las reacciones secundarias[44].

Otra propuesta interesante es la hecha por Junging Yan et al, (Fig 2.11). Ellos proponen un sistema esquema-Z, basado en heterouniones de  $TiO_2$  con nanoláminas de  $C_3N_4$  y heterouniones de  $WO_3$  con  $BiVO_4$ . Mediante esta propuesta externalan que las heterouniones de semiconductor de  $TiO_2$  con caras expuestas (001) aseguran eficientemente la separación de portadores fotogenerados, evitando de esta manera el inconveniente de la recombinación, viéndose favorecido el desprendimiento de  $H_2$ . Cabe mencionar que todo ello es auxiliado por mediadores redox; en este caso de igual manera se recurre al  $I^-/IO_3^-$  o al  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ . Mencionado lo anterior, el esquema-Z propuesto por este equipo de trabajo se ve favorecido en gran medida [45].



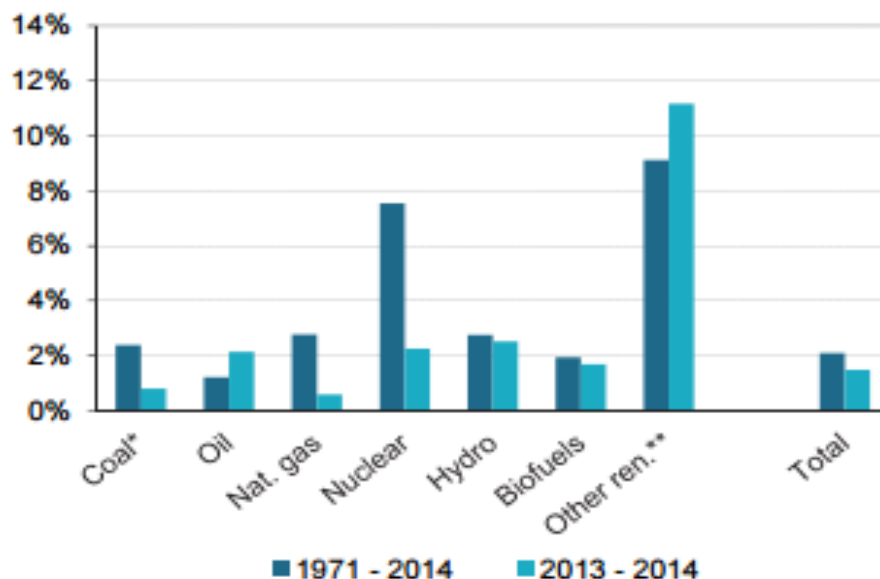
**Fig. 2.10** Sistema de heteroestructura esquema-Z propuestos por Junging Yang y colaboradores [45].

## 2.3 ENERGÍA RENOVABLE

### 2.3.1 En el mundo

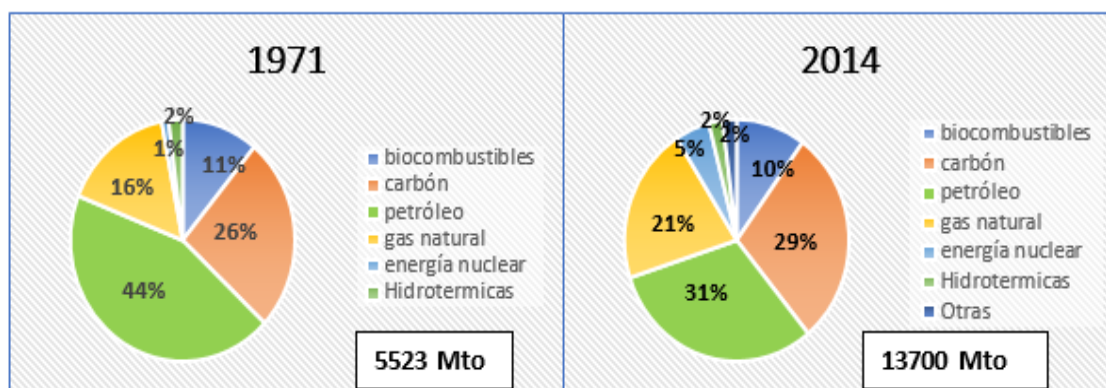
De acuerdo con el IRENA (*International Renewable Energy Agency*) el potencial despliegue masivo de las tecnologías de energía renovable es considerable en la actualidad, a nivel mundial, el que se aplica en el mundo en las regiones árabes, al igual que en todo el mundo, al rápido crecimiento demográfico y la necesidad de desarrollo económico para poder satisfacer la demanda energética y, al mismo tiempo, proteger al medio ambiente durante la generación de esta. El crecimiento de la energía renovable en el mercado actual (2014-2015) y la caída de los costos en la aplicación de estas tecnologías son indicadores positivos; ya que, aunado a esto las políticas mundiales se toman más en serio el potencial de las energías limpias y sostenibles [46,47].

Según la agencia internacional de energía (*International Energy Agency*, IEA) en un análisis estadístico mostrado en la Fig.2.12, elaborado por la misma, en lo que transcurre del año 2014, la demanda energética mundial se ha ido incrementando a un ritmo menor que en el 2013 (1.1% frente a 2.5%); sin embargo, en los países que no son miembros de la OCDE (Organización para la cooperación y el desarrollo económico), dicha demanda energética aumentó en un 2.3% mientras que en los países integrantes de la OCDE disminuyó en 0.7% manteniéndose estable dicha demanda hasta el 2015. Según el mismo estudio, la producción energética mundial fue de 13,800 Mtoe (millones de toneladas) en 2014; es decir, un 1.1% más que en el año 2013, donde los combustibles fósiles representan el 81.2% del total, con una disminución del 0.4% en comparación con el año 2013. Aún así, la producción del petróleo ha aumentado en más del 2.1%, seguida por las explotaciones del carbón y del gas natural (+0.8% y 0.6% respectivamente) todo ello aumentando la producción de estos tres combustibles fósiles en 1.3%. En dicha gráfica puede observarse claramente que la aportación energética de las fuentes no fósiles de los biocombustibles y residuos mantienen su aporte energético a nivel mundial, en el 2014. También puede observarse el crecimiento energético de las energías renovables, el cual está por encima del 11%, en comparación con el combustible y el carbón [48].



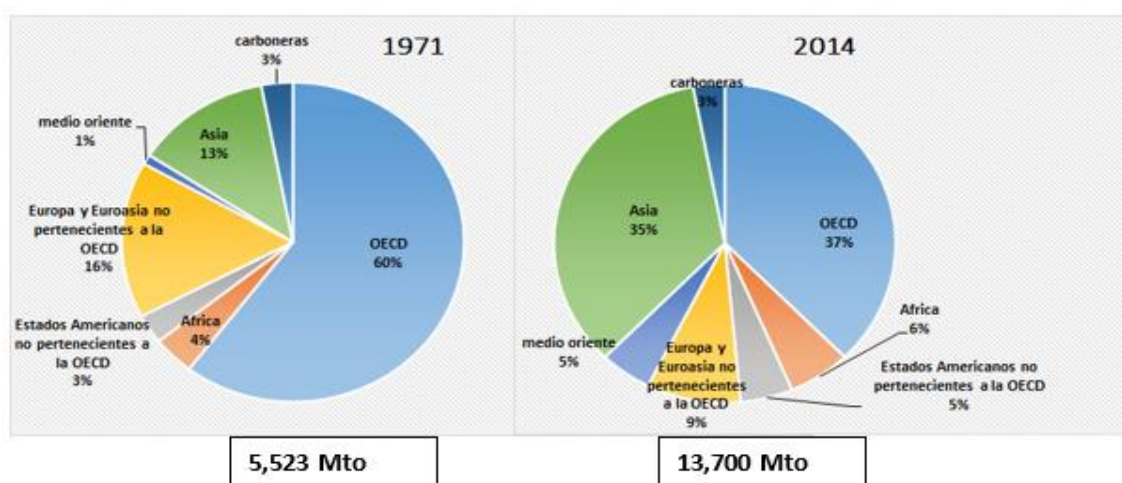
**Fig. 2.112** Cambio global anual en la producción energética por generación de combustibles, en dicha gráfica (\*) representa turba bituminosa con carbón y (\*\*) incluye energía geotérmica, solar fotovoltaica y eólica [48].

Entre 1971 y 2014, el suministro total de energéticos primarios se ha multiplicado en casi 2.5 veces, por lo que ha habido muy poco cambio en la estructura de consumo energética, véase Fig. 2.13, donde puede observarse que el petróleo sigue siendo el combustible predominante hasta el 2014, con una notable disminución del 44% al 31%. En contraparte, el carbón ha visto aumentada su demanda en los últimos años, debido a la influencia del consumo en china desde la década de 1970, con un crecimiento del 29% en el 2013 y 2014, mientras tanto, el gas natural presentó una creciente demanda, que pasó del 16% al 21% y la energía nuclear del 1% al 5%.



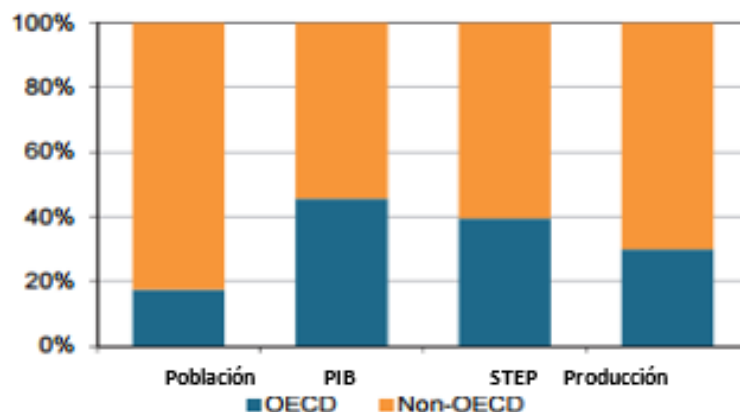
**Fig. 2.12** Suministro total de energía primaria (STEP) desde 1971 hasta 2014, en estos gráficos las turbas bituminosas son agregados con carbón.

Por otra parte, la demanda energética, a nivel global, ha aumentado de manera distinta en las diferentes regiones, desde la década de los 70's y del año 2014. La participación de los países pertenecientes a la OECD (Ing: Organization for Economic Co-operation and Development. Esp: Organización para la cooperación y el desarrollo Económico), en el suministro total de energía primaria por región, a nivel mundial (STEP) se ha visto reducida en manera que del 61% que aportaba en 1971 ha caído al 38% en 2014, como indica la Fig 2.14. Como puede observarse, de esta manera casi a la par con el continente asiático donde la demanda energética se multiplicó siete veces y cuya aportación de STEP casi se triplicó durante este período, aunque la demanda energética sólo aumentó menos de un tercio entre 1971 y 2014. Los países europeos que no pertenecen a la OECD y Euroasia eran la tercera región consumidora más grande de energéticos, con más de 1100 Mto de STEP, seguida por la región africana, donde la demanda energética en este mismo período se ha incrementado cuatro veces [48].



*Fig. 2.13 Muestra el suministro total de energía primaria por región según la agencia internacional de energía.*

Para el año 2014, lo concerniente a la OECD representó durante este periodo el 17% de la población mundial, el 46% del PIB (producto interno bruto). En el caso de los STEP (suministro total de energía primaria) el 40% y finalmente el 30% de la producción de energía. Los porcentajes anteriores muestran una disminución de un punto porcentual, en comparación con los porcentajes del 2013. Dichas acciones han mostrado un cambio significativo desde 1971, como se muestra en la Fig 2.15 [48].

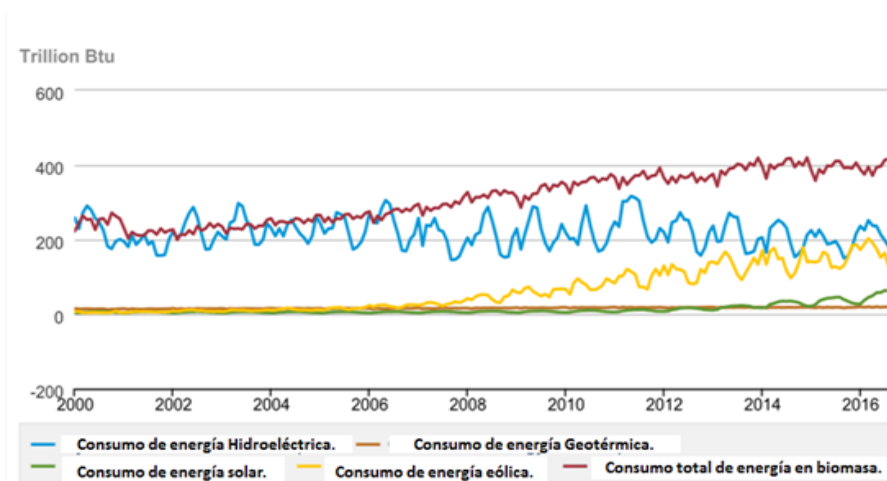


*Fig. 2.145 Relación del suministro total de energía primaria (STEP)-población-producto interno bruto (PIB) y la producción total en el año 2014 [48].*

Sin embargo, la tendencia de la intensidad energética va disminuyendo en los países miembros de la OECD, que está en un 22% menos en el 2015, respecto al año 2000. Otra perspectiva interesante es la del continente africano el que durante el 2014 produjo el 8.2% de la energía mundial siendo esta, una proporción similar a la de 1971 con un 7.8%. Dicha producción es liderada por la extracción de petróleo (36%), seguido por la biomasa (33%); sin embargo, la producción de petróleo en este mismo año tuvo una disminución con respecto al año 2013 (-5.1%), lo cual se puede deber a la producción y consumo de biocombustibles, que es significativamente alta en África (48% del total de STEP) ya que la presencia de bosques, agroindustria, una gran población rural y un PIB per cápita bajo tienen como resultado un extenso uso de biocombustibles para cocinar. A pesar de ello, la presencia de la biomasa para la generación de biocombustibles disminuyó considerablemente, lo cual se debe al aumento de la generación de electricidad a partir de gas natural. Los estados americanos no pertenecientes a la OECD (Venezuela, Brasil, Argentina, Ecuador, Colombia y Bolivia, entre otros), la producción energética en el 2014 tuvo un incremento del 2.6% mayor al periodo del 2013, que se debe a las energías renovables (térmica solar, solar fotovoltaica, eólica y geotérmica), las cuales no estaban a disposición en 1971 en comparación con su implementación en el año 2013, la tasa de los biocombustibles fue en aumento (3% en el 2014, frente al 2% desde 1971) como es el caso de los biocombustibles líquidos, en particular, en Brasil. En la Fig 2.16 se muestra la tendencia de consumo energético en el mundo [48].



Referente a los E.U de norte américa, la disminución del consumo de energéticos primarios se debe a la disminución del uso del carbón (15% menos en su consumo, en comparación con el 2014). Esto se ve reflejado más que nada, en el sector energético, ya que en este país se ha optado por la eficiencia energética, pues la generación eléctrica que se venía generando tradicionalmente por el carbón ha sido sustituida por el gas natural. Dicho cambio, aunado con la eficiencia del aprovechamiento energético se ha visto reflejado en la demanda carbonífera la cual ha decrecido en un 6%. Para lo que marcha del transcurso del 2015, los E.U representaban el 41% de STEP de la OECD. Dicho porcentaje es comparable al de los nueve países juntos que suministran STEP y que son miembros de la OECD, por lo que dicho cambio de la sustitución del carbón por gas se ve reflejado en la generación de la energía eléctrica [48].



**Fig. 2.15** Consumo energético en Btu (British thermal Unit) de energías renovables en el transcurso de los años 2000 hasta el 2016 [48].

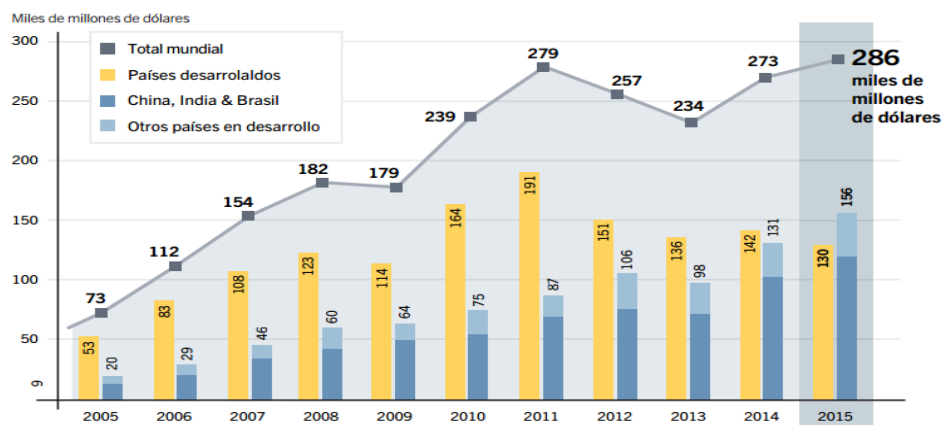
En lo anterior pueden observarse las marcadas tendencias mundiales en cuanto a la energía renovable se refiere, ya que la demanda energética ha contribuido a que las capacidades energéticas mundiales en este tipo de energías hayan crecido a pasos acelerados durante el 2015. De esta manera las políticas medio ambientales también se ven afectadas de manera positiva; por ejemplo, en el 2015 la república popular de China vio aumentada la generación de electricidad renovable, a nivel mundial, en un 5%, representando este porcentaje alrededor del 23% de la generación total, viéndose seguida por el 17% de la unión Europea y Estados Unidos, con un 11%. En el año 2014 la aportación de la electricidad renovable provino de la generación eólica, la que se estima en 130GW (gigavatios) en todo el mundo. Estas estimaciones iniciales indican que el crecimiento en el 2015 podría ser mayor. Durante el 2015 el aporte energético de



alrededor del 40% provino de fuentes de generación eólica, con un aporte de 60 GW (gigavatios). China ha sido el país que ha aportado más de la mitad de energía eléctrica generada eólicamente (33GW) [49].

Después de casi medio 2015, la energía eólica ha sido la fuente principal en la generación de electricidad en Europa y Estados Unidos, seguidos de China, con una producción récord de 63GW, sumando una aproximación total de 433GW, siendo los países fuera de la OCDE los responsables de la mayoría de las instalaciones generadoras. Este fenómeno se debe a que diversas compañías privadas se han inclinado por la energía eólica, como una fuente de energía confiable y de bajo costo [50].

Además, siendo considerada también la estabilidad de su rendimiento, dentro de este rubro está el sector costa afuera, con una generación estimada de 3.4GW en Europa, superando un total mundial de 12GW, por lo que se considera hasta el momento que la energía eólica está desempeñando un importante papel en el suministro y en cubrir la demanda de electricidad en un número cada vez más creciente de países. La inversión mundial en energía renovable y combustibles ascendieron rompiendo el record en inversión de 285.9 millones de dólares en el año 2015. Se puede concluir que las energías renovables, a nivel mundial, se están implementando como una medida para evitar la dependencia de los combustibles fósiles y observándose cada vez más conciencia ambiental en las políticas de los países, como puede observarse en la Fig 2.17 [50].



**Fig. 2.16** Nuevas inversiones a nivel mundial en energía y combustibles renovables, en países desarrollados, países emergentes y en desarrollo [50].

### 2.3.2 En México

Desde el 18 de mayo de 1994 México forma parte de la OCDE, como miembro de dicha organización. A partir de este año se decretó la promulgación de la declaración del gobierno de los Estados Unidos Mexicanos. En dicho decreto se compromete y acepta la obligación de promover como objetivos políticos destinados a llevar a cabo una expansión de la economía y empleo a un nivel de vida acorde con los países miembros, manteniendo la estabilidad económica, expandir de igual manera el comercio mundial de manera multilateral y no discriminatoria conforme a las obligaciones internacionales. Para lograr dichos objetivos, al ser miembro de la OECD, México, adquiere el compromiso de promover la utilización eficiente de los recursos económicos, promover el desarrollo de sus recursos mediante la ciencia y la tecnología, fomentando la investigación y favoreciendo la formación profesional, así como evitar que aparezcan situaciones que puedan poner en peligro su economía y de otros países mediante la estabilidad financiera interna y externa, entre otras [51].

De acuerdo con lo establecido en la OECD, desde el 2006 México ha apostado por el desarrollo sustentable, partiendo de las energías renovables. Dicho desarrollo sustentable lo definen las políticas públicas de México en el plan nacional de desarrollo (PND), proponiendo en este plan de manera específica las condiciones necesarias que deben crearse para el desarrollo sustentable mediante la actualización correspondiente a la gestión del medio ambiente y sus recursos naturales. El programa sectorial de energía implementado en el mismo periodo (comprendido en los años 2001-2006) en el que se establece que desde el 2006 debe de incorporar al menos 1000MW adicionales a la capacidad instalada de generación eléctrica, dicha cantidad energética deberá provenir de fuentes de energías renovables (se excluyen las grandes hidroeléctricas proyectadas por el gobierno federal a través de la comisión federal de electricidad); sin embargo, se considera también la participación del sector privado en la generación de energías renovables, incluyendo las tecnologías solar, eólica, geotérmica, mini hidráulica, de biomasa y biogás, entre otras [52] .

Los principales actores que están involucrados con las energías renovables en México son la Secretaría de Energía (SENER), la Comisión Reguladora de Energía (CRE), la Comisión Nacional del Agua (CONAE), La Secretaría de Medio Ambiente (SEMARNAT) la Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL). Todas estas instituciones son los principales involucrados en

las políticas energéticas, las regulaciones, permisos para la generación energética, así como la promoción del ahorro y eficiencia energético; pero, principalmente, en apoyar la investigación tecnológica vinculada con el uso de las energías renovables. A partir de la implementación de dichas políticas energéticas, a finales del año 2005 la CRE ha autorizado 54 permisos referentes a la generación de energía eléctrica proveniente de fuentes renovables, todo ello bajo la modalidad de cogeneración, autoabastecimiento y exportación. Durante el año 2007 se proyectó que entraran en operación los demás permisos referente a las ER (Energías renovables) para que se aportara 1,400MW de capacidad en energía renovables; así como una subsecuente generación de 5,000 GWh/año [52].

**Tabla II. 1 Permisos otorgados a particulares para la generación de energías renovables, 1] capacidad menor a 30MW, 2] fuentes renovables de origen fósil, elaborado con datos de la CRE ([www.cre.gob.mx](http://www.cre.gob.mx)) [52].**

Energético	Permisos	Capacidad (MW) en MegaWatts	Energía (GWh/a)
Viento	7	956.73	3,645.31
Agua <sup>1]</sup>	12	159.08	736.33
Bagazo de caña	4	70.85	205.30
Biogás	3	19.28	120.80
Híbridos <sup>2]</sup>	28	249.68	475.40
Total	54	1,454.62	5,183.14

En cuanto a el sector energético proveniente de irradiación solar, en México se aprovecha mediante dos tipos de tecnologías:

- Fotovoltaicas
- Termosolares

Mediante las celdas fotoeléctricas, que están fabricadas principalmente de Silicio (Si), se convierte la energía solar en energía eléctrica, mientras que mediante la tecnología termo solar se aprovecha la energía del sol mediante la implementación de colectores solares, los que alcanzan temperaturas de 40 a 100 °C, o mediante “concentradores” con los que se pueden

obtener hasta 500°C de temperatura. México debido a la insolación irradiada en el mundo posee un gran potencial, en el ámbito de la energía eólica, debido el gran potencial que México posee en este rubro (potencial que se estima superior a los 40,000MW, según estudios del *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) de los estados Unidos de América) se debe a que el estado de Oaxaca es poseedor de zonas donde el viento a 50m de altura son de 8.5 m.s-1, con su respectivo potencial de 6250MW, y otras zonas donde las velocidades del viento oscilan entre 7.7 y 8.5 m.s-1 con un potencial de 8,800MW, existen otras zonas geográficas de mayor potencial en el Istmo de Tehuantepec y las penínsulas de los estados de Yucatán y Baja California y en el sur de México, ubicándose en la Riviera maya y en la capital, con generaciones de 352MW y 157MW en la Riviera. Por otra parte, en el norte del país, en la Rumorosa y San Pedro Mártir con 274MW, respectivamente. En el año 2005 se llevó a cabo por la CFE la construcción de la primera planta eólica a gran escala, en la Venta, Oaxaca, con una capacidad de 83MW. Para los próximos años, la SENER tiene programada la construcción, y por ende, la generación de 505MW de capacidad eólica en la misma región, quedando aún 7 permisos otorgados por la CRE de proyectos privados de tecnología eólica que se espera que produzcan más de 950MW al sistema eléctrico nacional [52,53,54].

Otras fuentes de energía renovable que en la actualidad se están explotando en México, son las escorrentías de los ríos, de los cuales se aprovecha la energía cinética de las caídas de agua mediante centrales minihidráulicas para generación de energía eléctrica. Actualmente se encuentran en operación tres centrales minihidráulicas, con una capacidad de generación de 16MW, en los estados de Veracruz y Jalisco, con una generación energética total de 67GWh/año. Adicionalmente, están en operación tres centrales híbridas (minihidráulicas-gas natural) en los estados de Veracruz y Durango. Al igual que la generación de electricidad por medio del sistema eólico, existen proyectos en operación para su desarrollo por parte de la empresa Comexhidro que está dedicada al aprovechamiento energético de presas de riego agrícola ya existentes [52-54].

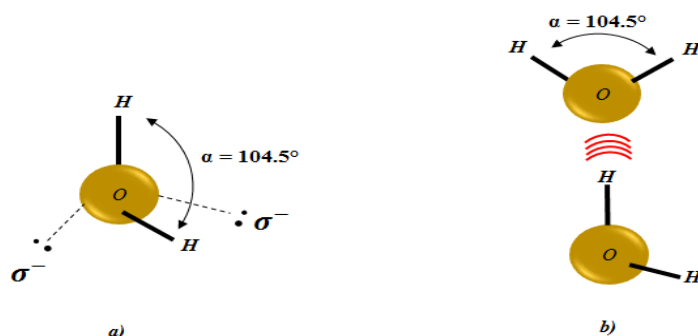
En el caso de la bioenergía, esta tecnología se basa en el empleo de materia orgánica como portador energético de combustión directa o mediante la conversión de ésta en combustibles gaseosos, como el biogás o líquidos como es el caso del biodiesel y el bioetanol. Actualmente la bioenergía representa el 8% del consumo de energía primaria, donde los principales

bioenergéticos utilizados son el bagazo de caña y la leña (El bagazo de caña se emplea en la generación eléctrica/térmica en la industria azucarera y la leña en la calefacción y cocción de alimentos) el bioetanol, que en la actualidad se usa en la industria química (por el momento no es empleado como combustible). El potencial técnico de bioenergía de México se estima entre 2635 y 3771 petajoules al año; sin embargo, el aprovechamiento en este rubro es 10 veces menor. Por ejemplo, tan sólo en Monterrey Nuevo León, el proyecto de bioenergía el primero en el país en aprovechar el biogás que es liberado en los rellenos sanitarios genera energía eléctrica con capacidad de 7MW. Dicho proyecto se desarrolló con un apoyo parcial del GEF, mediante el banco mundial. Por otra parte, también en Monterrey, el grupo Energéticos S.A, en colaboración con el ITESM (Instituto Tecnológico de estudios superiores de Monterrey) llevaron a cabo de manera conjunta un proyecto para producir Biodiesel a partir de la grasa de animales de desecho de los rastros. Dicho biocombustible es usado en medios de transporte; sin embargo, está proyectado a futuro para ser comercializado en la ciudad, ya que dicha planta tiene capacidad de producción de 1 millón de litros por mes. Finalmente, en el panorama de la energía Geotérmica, México cuenta con los recursos y con los requisitos de alta temperatura ( $T > 200^{\circ}\text{C}$ ) para la generación de energía Geotérmica. México ocupa en la actualidad el tercer lugar a nivel mundial, con una capacidad de generación de 960MW, generando así con dicha capacidad más de 6,500GW/año [52--58].

## 2.4 DISOCIACIÓN DE LA MOLÉCULA DE AGUA.

Los materiales semiconductores, para efectuar la disociación de la molécula de agua, necesitan cumplir los requisitos previamente mencionados en los apartados anteriores; sin embargo, para que esto se pueda llevar a cabo, es indispensable efectuar un análisis de la disociación de la molécula de agua. Es necesario conocer y tener en consideración ciertas particularidades físicas y químicas, como las fuerzas de atracción de las moléculas de agua, lo que logra mantenerlas unidas, así como su tendencia a ionizarse (los productos de ionización:  $H^+$ ,  $OH^-$ ). Una propiedad muy interesante en la molécula de agua es el puente de hidrógeno, ya que éste proporciona la fuerza de cohesión entre las moléculas de agua, lo que hace que ésta sea líquida; es decir, que tengan un enlace “falso” entre molécula y molécula, por así decirlo. El agua tiene un punto de fusión y ebullición, así como un calor de vaporización más elevado que la mayoría de los disolventes comunes. Dichas propiedades se deben a la atracción entre las moléculas vecinas lo que le confiere al agua líquida una gran cohesión interna [59].

En cada una de las moléculas de agua, como muestra la Fig 2.18, los átomos de hidrogeno que forma parte de ellas comparten el par electrónico del oxígeno central de cada molécula de agua de manera alternada, llevando así un tipo de entramado subsecuente entre los átomos de hidrógeno y los oxígenos de las moléculas de agua adyacentes. De manera individual, una molécula de agua sigue la geometría de los orbitales electrónicos externos del oxígeno (Orbitales  $sp^3$ ). Los orbitales externos del oxígeno describen una estructura tetraédrica conformada por un átomo de hidrógeno en cada vértice y con electrones sin compartir, lo cual se genera debido a la repulsión de polarización, formando un enlace de  $104.5^\circ$ . El núcleo del oxígeno atrae más fuertemente los electrones; es decir, es más electronegativo, ya que los átomos de oxígeno y los de hidrógeno comparten sus electrones de manera desigual y, debido a que estos electrones se sitúan más en el oxígeno que en el hidrógeno, esto crea una dipolaridad en la molécula de agua, a lo largo de los enlaces  $H - O$ , siendo el hidrógeno el portador de una carga parcial positiva ( $\sigma^+$ ) y el oxígeno el portador de una carga parcial negativa, resultante de la suma de las dos cargas parciales ( $2\sigma^-$ ). Dichas cargas generan la atracción electrostática del átomo de oxígeno de una molécula de agua, con un átomo de hidrógeno de otra molécula de agua denominada como puente de hidrógeno [59].

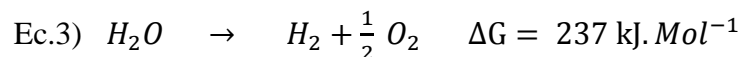


**Fig. 2.17** Representación esquemática de una molécula de agua, a) molécula de agua con sus cargas parciales y b) efecto electrostático (formación del puente de hidrógeno) de las moléculas de agua entre las cargas parciales y el hidrógeno de una molécula adyacente.

### 2.4.1 Termodinámica de la reacción

Los denominados puentes de hidrógeno poseen una energía de disociación de enlace. Los enlaces del hidrógeno tienen un carácter covalente y electrostático (aproximadamente del 10% es covalente), el cual se debe al solapamiento de los orbitales de enlace; sin embargo, el carácter electrostático es el más predominante en los enlaces de hidrógeno en la molécula de agua, es por ello que, a temperatura ambiente, la energía térmica de una solución acuosa es del mismo orden de magnitud que la necesaria para romper los enlaces de hidrógeno [59].

Si lo que quiere es separarse, solamente la molécula de agua de otra molécula de agua es necesario vencer el carácter electrostático de la molécula, rompiendo el puente de hidrógeno entre molécula y molécula. Dicha ruptura se efectúa incrementando la energía cinética de las moléculas mediante el incremento de temperatura, ya que la energía requerida es de aproximadamente  $23 \text{ KJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ; sin embargo, en el caso de querer separar un hidrógeno de la molécula de agua, la situación es otra, dado el carácter covalente que existe entre el oxígeno y el hidrógeno, como muestra la siguiente reacción:



Donde la energía necesaria para llevarse a cabo dicha reacción es de mayor magnitud, ya que dicha reacción debe llevarse de manera artificial, sea por electrolisis o mediante catálisis. En la actualidad, gracias a los materiales semiconductores empleados como fotocatalizadores, dicha reacción ha podido llevarse a cabo [15,59,60].

## 2.4.2 Fotocatálisis

La fotocatálisis, como se ha comentado anteriormente, se está empleando en la obtención del H<sub>2</sub> como portador energético, el cual se busca obtener mediante la implementación de los materiales semiconductores. Dichos materiales están basados en la fotosíntesis de las plantas; sin embargo, la reacción eficiente de la molécula de agua en la fotocatálisis es determinada por la eficiencia del ancho de banda del fotocatalizador, la estructura de la misma, así como la transferencia de los electrones en ésta. Por lo general, para que se lleve a cabo eficientemente la producción de H<sub>2</sub> mediante un semiconductor activo, bajo la luz visible, éste debe poseer un ancho de banda menor a 3.0 eV; es decir, que debe ser menor a 420nm; pero más grande que 1.20 eV, que es correspondiente al potencial de división de la molécula de agua, además de que las denominadas bandas de conductividad (BC) y la banda de valencia (CV) deben satisfacer los requerimientos de los potenciales de reducción y oxidación del agua, para llevar a cabo la reacción de fotocatálisis en la escala de la luz visible; sin embargo, es necesario efectuar más investigaciones en el estudio de los materiales fotocatalíticos. La fotocatálisis se puede llevar a cabo mediante foto electrocatálisis o mediante partículas fotocatalíticas. En la primera se aplican celdas fotoelectroquímicas para llevar a cabo la descomposición del agua por medio de electrodos sumergidos en una solución electrolítica. Uno de los electrodos sirve como soporte del fotocatalizador expuesto a la luz. Por otra parte, en el sistema de fotocatalizador particulado en polvo, éste debe estar en suspensión en la solución acuosa, donde cada partícula actúa en forma de microelectrodo, llevándose en la superficie de ésta la reacción de óxido-reducción, eliminando mediante esta vía la necesidad del sustrato conductor, por lo que es menos caro de desarrollarse, en comparación con las celdas de fotoelectrocatálisis [15,60-64].

En general, un material semiconductor puede ser empleado en un amplio espectro de energía solar mediante la adición de impurezas o dopaje de cationes u aniones, para la modificación del ancho de banda y hacer sensible el fotocatalizador a la región de la luz visible, para así generar estados de aceptor/donador de la banda prohibida. Dicha sensibilización del material se lleva a cabo recurriendo al dopaje o al co-dopaje de no metales o de metales de transición [65,66,67].

Un ejemplo de esto es el sistema desarrollado recientemente por Mingguí Wang y colaboradores. Este sistema está conformado por carbono incorporado en heterouniones binarias de óxido de Níquel y dióxido de Titanio (NiO/TiO<sub>2</sub>), del tipo p-n activas, bajo la luz visible. En



dicho sistema fotocatalítico, el carbono desempeña el papel de conductor eléctrico; el material obtenido fue evaluado bajo la luz visible, empleando la degradación de contaminantes orgánicos como la Rodamina-B, azul de Metileno y el Fenol. En ese sistema se observó que, gracias a la incorporación del grafito, se obtuvo una evolución de  $H_2$  superior al del modelo sin grafito, debido a que el grafito absorbió de mejor manera la luz [68].

## 2.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Brown L.T, Lemay H. E, Bursten E., Patrick M. (2014), Química la ciencia Central (pp. 462-463). México, Pearson Education.
- [2] Callister D.W jr (1996), Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales Vol 1 (pp. 612-617). México, Reverté.
- [3] Juan A. Anta. Electron transport in nanostructured metal-oxide semiconductors, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 17 (2012) 124 – 131.
- [4] Hisao P.T, Tung Y.L, Teng H. Electrón transports patterns in TiO<sub>2</sub> nanocrystalline films of dye-sensitized solar cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 6762- 6769.
- [5] Thomas F. K. III – VI Compound semiconductors: Growth and structures, progress in crystal growth and characterization of materials. (2016), doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.019.
- [6] Zhenxing Li, Mingliang Hu, Ping Wang, Jiahao Liu, Jiasai Yao, Chenyu Li. Heterojunction catalyst in a electrocatalytic water splitting. *Coordination Chemistry Reviews*,493(2021)213953.
- [7] AS. Bhalla, R. Guo, R. Roy. The perovskite structure- a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(2000)3-26.
- [8] S. Vasala, M. Karppinen. A<sub>2</sub>B'B''O<sub>6</sub> perovskites: A review, *Progress in solid state Chemistry*, 43(2015)1-36.
- [9] P. Rozier, O. Szajwaj., Crystal chemistry in the Ag<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system AgNbO<sub>3</sub> structure determination. *Journal of Solid State Chemistry*, 18 (2008) 228-234.
- [10] Ryu Abe. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible lighth irradiation. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 11(2010) 179-209.
- [11] Jiefang Zhu, Michael Zäch. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Current opinion in colloid & interface Science*; 14(2009) 260-269.
- [12] Yang-Rong He, et al. Hydrogen production in a lighth-driven photoelectrochemical Cell. *Applied Energy*, 113 (2014) 164-168.
- [13] Jiuyun Wang, et al. Anatase TiO<sub>2</sub> codoping with sulfur and acceptor IIB metals for water splitting. *International Journal of hydrogen Energy*, 30 (2016) 1-8.
- [14] Satoshi Tanigawa, Hiroshi Irie. Visible-light-sensitive two-step overall water-splitting based on band structure control of titanium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180 (2016) 1-5

- [15] M.E. Borges, M. Sierra, E. Cuevas, R.D. García, P. Esparza. Photocatalysis with solar energy: Sunlight – responsive photocatalyst based on TiO<sub>2</sub> loaded on a natural material for wastewater treatment. *Solar Energy*, 135 (2016) 527-535.
- [16] S. Asal, M. Saif, H. Hafez, S. Mozia, A. Heciak, D. Moszynski, M.S.A. Abdel-Mottleb. Photocatalytic generation of useful hydrocarbons and hydrogen from acetic acid in the presence of lanthanide modified TiO<sub>2</sub>. *International journal of hydrogen Energy*, 36 (2011) 6529-6537.
- [17] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donal A. Tryk., TiO<sub>2</sub> photocatalyst and related surface phenomena. *Surface Science Report*, 63 (2008) 515-582.
- [18] Michael A. Henderson. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Surface Science Reports*, 66 (2011) 185-297.
- [19] Masaya Matsuoka, Masaaki Kitano, Masato Takeuchi, Koichiro Tsujimaru, Masakazu Anpo, John M. Thomas. Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production. *Catalysis Today*, 122(2007) 51-61.
- [20] Geoff Rayner- Canham. (2000). *Química inorgánica descriptiva 2da edición* (pp. 66-71). México, Prentice- Hall.
- [21] E. Rodgers Glen, (1995), *Química inorgánica, introducción a la química de coordinación, del estado sólido y descriptiva*, México, Mc Graw Hill (pp. 188-197).
- [22] Müller O, Roy R. *The major ternary Structural Families*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag; 1974.
- [23] Mitchell RH. *Perovskites, modern and ancient*. Tunder Bay, Ontario Almaz Press; 2002.
- [24] Callister D.W jr (1996), *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales Vol 2* (pp. 623-631). México, Reverté.
- [25] Ugur Unal, Shintaro Ida, Kenji Shimogawa, Ozge Altuntasoglu, Kazuyoshi Izawa, Chikako Ogata, Taishi Inoue, Yasumichi Matsumoto. Electrochemical behavior of Ag<sup>+</sup> intercalated. *Journal of electroanalytical chemistry*, 595(2006)95-102.
- [26] Zhigang Zou, Hironori Arakawa. Direct water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under visible light irradiation with a new series of mixed oxide semiconductor photocatalysts. *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 158(2003)145-162.
- [27] Zhigang Zou, Jinhua Ye, Hironori Arakawa. Role of R in Bi<sub>2</sub>RNbO<sub>7</sub> (R=Y, Rare earth): effect on band structure and photocatalytic properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(2002) 517-520.
- [28] Ewelina Grabowska. Selected perovskites oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties-A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 186(2016) 97-126.

- [29] N. Sata, H. Yugami, Y. Akiyama, H. Sone, N. Kitamura, T. Hattori, M. Ishigame. Proton conduction in mixed perovskite-type Oxides. *Solid State Ionics*, 125(1999)383-387.
- [30] Dipankar Barpuzari, Ziyaeddin Khan, Natarajan Vinothkumar, Mahuya De, Mohamad Qureshi. Hierarchically grown urchinlike CdS@ZnO and CdS@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heteroarrays for efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen generation. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(2012) 150-156.
- [31] Carlos Moure, Octavio Peña. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry*, 43(2015)123-148.
- [32] David Arney, Christopher Hardy, Benjamin Grave, Paul A. Maggard. Flux synthesis of AgNbO<sub>3</sub>: Effect of particle surfaces and sizes on photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 214(2010) 54-60.
- [33] Guoqiang Li, Na Yang, Wanling Wang, W.F. Zhang. Band structure and photoelectrochemical behavior of AgNbO<sub>3</sub>-NaNbO<sub>3</sub> solid solution photoelectrodes. *Electrochimica acta*, 55(2010) 7235-7239.
- [34] R. Muduli, Ranjit Pattanayak, Sanjay Kumar, Subrat Kumar Kar, Pawan Kumar, Simanchala Panigrahi, Ranjit Kumar Panda. Dielectric, ferroelectric and impedance spectroscopic study of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- doped AgNbO<sub>3</sub> ceramic. *Journal of Alloys and compounds*, 656(2016) 33-44.
- [35] Levenspiel Octave (2007). *Ingeniería de las reacciones químicas*, 3era edición (pp 2-4, 376). México, Limusa Wiley.
- [36] D.E. Scaife. Oxide semiconductors in photoelectrochemical conversion of solar energy. *Solar Energy*, 25(1980) 41.
- [37] N. Bao, L. Shen, T. Takata, K. Domen. Self-Templated synthesis of nanoporous CdS nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen production under visible light. *Chemistry of Materials*, 20(2008) 110-117.
- [38] R. Abe, K. Shinmei, K. Hara, B. Ohtani. Robust dye-sensitized overall water splitting system with two-step photoexcitation of coumarin dyes and metal oxide semiconductor. *Chemical Communications*, (2009) 3577-3579.
- [39] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, Stoichiometric water splitting in to H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using a mixture of two different photocatalysts and an IO<sup>-3</sup>/I<sup>-</sup> shuttle redox mediator under visible Light irradiation. *Royal society of chemistry, Chemical Communications* (2001)24169.
- [40] K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, A new Photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148(2002)71-77.

- [41] H. Kato, M. Hori, R. Kato, Y. Shimodaira, A. Kudo, Construction of Z-scheme type heterogeneous photocatalysis systems for water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under visible light irradiation. *Chemistry Letters*. 33(2004)1348-1349.
- [42] R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, K. Domen., Photocatalytic overall water splitting under visible Light by TaON and WO<sub>3</sub> with and IO<sup>-3</sup>/I<sup>-</sup> shuttle redox mediator., *Chemical Communications*, (2005) 3829-3831.
- [43] H. Kato, Y. Sasaki, A. Iwase, A. Kudo., Role of iron ion electron mediator on photocatalytic overall water splitting under visible light irradiation using Z-Scheme systems. *Bulletin of Chemical Society of Japan*.80 (2007) 2457.
- [44] Qian Wang, Li Yanbo, Takashi Hisatomi, Mamiko Nakabayashi, Naova Shibata, Kibota Junio, Kazunari Domen., Z-scheme water splitting using particulate semiconductors immobilized on to metal layers for efficient electron relay. *Journal of Catalysis*. 328(2015) 308-315.
- [45] Junqin Yan, Huan Wu, Hong Chen, Yunxia Zhang, Fuxiang Zhang, Shenzhong Frank Liu. Fabrication of TiO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterostructure for enhanced photocatalytic Z- scheme overall water splitting, *Applied Catalysis B: Environmental*, 191(2016)130-137.
- [46] IRENA. Renewable energy market analysis: the GCC Región, International Renewable Energy Agency (2016a), Abu Dhabi, [www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA\\_Market\\_GCC\\_2016.pdf](http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA_Market_GCC_2016.pdf)
- [47] IRENA. Renewable energy in the Arab region: Overview of developments, International Renewable Energy Agency (2016), Abu Dhabi, [www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA\\_Arab\\_Region\\_Overview\\_2016.pdf](http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA_Arab_Region_Overview_2016.pdf)
- [48] Statics, Key world energy trends, Excerpt from: world energy balances, international energy agency, (2016) pp 3, [www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorldEnergyTrends.pdf](http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorldEnergyTrends.pdf)
- [49] International Energy Agency, Energy technology perspectives 2016 Excerpt IEA input to the clean ministerial, Tracking Clean Energy Progress. 2016. <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TrackingCleanEnergyProgress2016.pdf>
- [50] Energías Renovables 2016, reporte de la situación mundial, REN 21 Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (2016) 6-7. [http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR\\_2016\\_KeyFindings\\_SPANISH.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/06/GSR_2016_KeyFindings_SPANISH.pdf)
- [51] OCDE, convención de la OECD, [www.oecd.org/centrodemexico/laocde/convenciondelaocde.htm](http://www.oecd.org/centrodemexico/laocde/convenciondelaocde.htm)

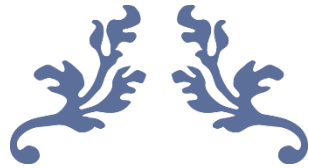
- [52] Francisco Torres Roldán, Emmanuel Gómez Morales, Energías renovables para el desarrollo sustentable de México, Secretaría de Energía (SENER) (pp 15-  
[http://awsassets.panda.org/downloads/folletoerenmex\\_sener\\_gtz\\_isbn.pdf](http://awsassets.panda.org/downloads/folletoerenmex_sener_gtz_isbn.pdf)
- [53] Desideri U., Proietti S., Sdringola P., Solar-powered cooling systems: Technical and economic analysis on industrial refrigeration and air-conditioning applications; *Applied Energy*, 86(2007)1376-1386.
- [54] Torres A., A. Toledo V., Zamora M, J. M. Lugo L.R., Estudio térmico de un tubo absorbedor compuesto. *Científica*. 10(2006)39-48. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=61410105>.
- [55] Sistema de información Energética: [sie.energia.gob.mx/sie/bdiController](http://sie.energia.gob.mx/sie/bdiController), SENER 2005, México.
- [56] Calatayud, Liliana y Jácome, Sergio. Libro blanco de la Bioenergía en México. Red Mexicana de Bioenergía. 17(2005), México.
- [57] [www.wheelabratortechologies.com/WTI/CEP/nbroward.asp](http://www.wheelabratortechologies.com/WTI/CEP/nbroward.asp).
- [58] Una visión al 2030 de la Utilización de las Energías Renovables en México, UAM 2005, México.
- [59] A. Lehninger, D.L. Nelson, M.M. Cox, (2005) Principios de Bioquímica, España, Omega (pp 48-49).
- [60] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology: Photochemistry Reviews*. 1(2000)1-21.
- [61] I.M. Gandía, G. Arizmendi, P. M. Diéguez. Renewable hydrogen Energy: An overview, Renewable hydrogen technologies. 2013.
- [62] A. Campos Badillo, Producción fotoelectroquímica de hidrógeno empleando semiconductores no óxidos por la ruta de química suave., Tesis de maestría de la Universidad Autónoma de Nuevo León., (2012) 1-158.
- [63] Osterloh, F. E. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chem. Matter*; 20:1(2008)35-54.
- [64] A. Kudo, Y. Miseki. Heterogeneous photocatalysis materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 38(2009)253-278.

[65] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga., Visible light photocatalysis in Nitrogen doped Titanium oxides. *Science* 5528(2001) 293-269.

[66] M.N. Huda, Y. Yan, C. Moon, S. Wei, M.M. Al-Jassim. Density-functional theory study of the effects of atomic impurity on the band edges of monoclinic  $\text{WO}_3$ . *Phys Rev B* (2008) 77:195102.

[67] X. Chen, C. Burda, The electronic origin of the visible-light absorption properties of C, N- and S-doped  $\text{TiO}_2$  nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society* 130(2008) 130:5018-5019.

[68] Minggu Wang, Jie Hang, Yimin Hu, Rong Huo, Yadong Yin., Carbon-incorporated  $\text{NiO/TiO}_2$  mesoporous shell with p-n heterojunctions for efficient visible light photocatalysis. 43(2016)29511-29521.



---

## **CAPÍTULO 3**

# **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

---





### 3.1 FUNDAMENTOS DEL ESTADO SÓLIDO

Contrario a lo que puede pensarse de primera instancia, las reacciones no únicamente se llevan a cabo entre disoluciones acuosas, pues pueden efectuarse entre sólidos y gases. Lo importante de este enfoque, sin emplear soluciones, es la obtención de materiales nuevos, además de permitir la generación de modificaciones polimórficas o solvatos, a partir de la misma sustancia. A las reacciones de estado sólido activadas por molienda se les conoce como reacciones mecanoquímicas o de estado sólido. Hasta el momento, este tipo de reacciones han sido poco explotadas a nivel de investigación académica; pero, sin embargo, a nivel industrial se emplean de manera recurrente, principalmente empleando materiales sólidos orgánicos [1-3].

Las reacciones entre cristales moleculares son consideradas como reacciones supramoleculares, en donde la ruptura de cadenas entre reactivos se rompe de manera coordinada, mientras el producto se está formando. Este tipo de reacciones, cuando participan metales o un metal, se le denomina como metalosupramolecular, ya que en ella interviene algún ión metálico o metal. Aquí deben intervenir compuestos de coordinación, para que se lleve a cabo la formación de nanoestructuras; sin embargo, estos métodos libres de solventes aún requieren de la atracción de las moléculas para efectuar el contacto, para que se lleve a cabo la reacción. En las reacciones de estado sólido se involucra toda la malla estructural cristalina del reactivo o material, dando por sentado que el proceso de purificación y cristalización que se lleva a cabo en reacciones en soluciones acuosas queda inmediatamente descartado [1-3].

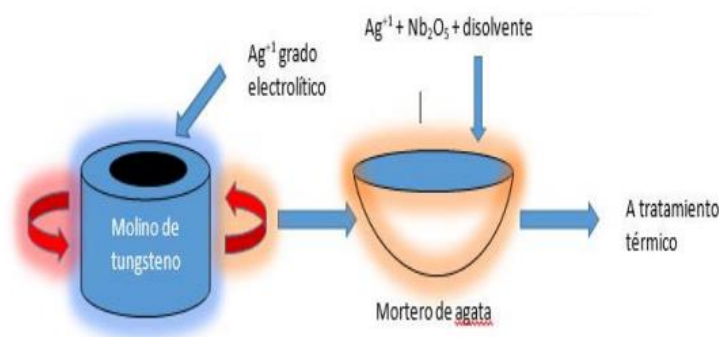
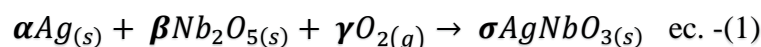
Una reacción de estado sólido está conformada por tres etapas, que están íntimamente ligadas para que se lleve a cabo una reacción de estado sólido satisfactoria. A saber, éstas son: El área de contacto entre los reactivos, la difusión y la correspondiente nucleación del producto, en el área de contacto. En los reactivos empleados como precursores debe existir un área superficial amplia, que permita el contacto entre ellos, por lo que es necesario la trituración a niveles micro o manométricos. Este primer punto es crítico en la obtención de productos. En los niveles de escala mencionados, es necesario, que para que se lleve a cabo el contacto entre cristales de los diferentes precursores se aplique un gradiente térmico que permita e incremente la difusión entre los iones producidos y, finalmente, la nucleación (formación de partículas pequeñas) la cual permitirá la formación del cristal mediante la transformación topotáctica (desplazamiento

atómico interno caracterizado por ganancia o pérdida de material), en el sistema de la red cristalina [4-9].

## 3.2 SÍNTESIS DE SOPORTES Y CATALIZADORES.

### 3.2.1 Síntesis de Materiales.

En el presente trabajo se opta por el método de estado sólido. Los precursores de partida fueron plata grado electrolítico, óxido de Niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , de la marca Sigma-Aldrich pureza al 99.99%), la Plata grado electrolítico fue molida en un molino de tungsteno Fig 3.1 durante una hora, hasta obtener un polvo fino del metal, la Ag y el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  fueron pesados estequiométricamente, dada la siguiente reacción que se lleva a cabo durante la síntesis:



*Fig. 3.1 Diagrama esquemático de la síntesis de niobato de Plata estequiométrico.*

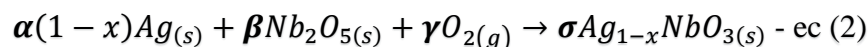
Partiendo de lo anterior, se pesaron 0.4337g ( $4.02 \times 10^{-3}$  Mol) de  $\text{Ag}^+$  y 0.5347g ( $2.011 \times 10^{-3}$  Mol) de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en una balanza analítica modelo KERN ABS-N, con el fin de obtener 1g ( $4.019 \times 10^{-3}$  Mol) de  $\text{AgNbO}_3$ . Después del pesado los dos precursores fueron mezclados y molidos a mano en un mortero de ágata, durante una hora [10], agregándose gota a gota acetona (CTR al 99.995%), como disolvente, hasta obtener una pasta homogénea de color blanco. La pasta resultante fue vertida en un crisol de alúmina, para posteriormente colocarse dentro de una Mufla Termoline 2000, a tratamiento térmico, a una rampa de  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , durante 8 h. Para este procedimiento, el óxido metálico, fué sometido a 3 diferentes temperaturas 900, 1000 y  $1100^\circ\text{C}$ .

Una vez cumplido el proceso anterior, los crisoles se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente, obteniéndose un polvo amarillo.

### 3.2.2 Síntesis de $Ag_{1-x}NbO_3$ .

Para la síntesis del niobato de Plata no estequiométrico ( $Ag_{1-x}NbO_3$ ), se partió de los precursores previamente citados, para la obtención del  $AgNbO_3$ . La variante llevada a cabo es la proporción estequiométrica de Ag, ya que las etapas de síntesis fueron las mismas que se efectuaron anteriormente en la obtención del  $AgNbO_3$ .

La reacción de síntesis efectuada para la obtención del  $AgNbO_3$  de estequiometría 0.5 y 0.9 de Plata (0.5Ag y 0.9Ag) es la siguiente:



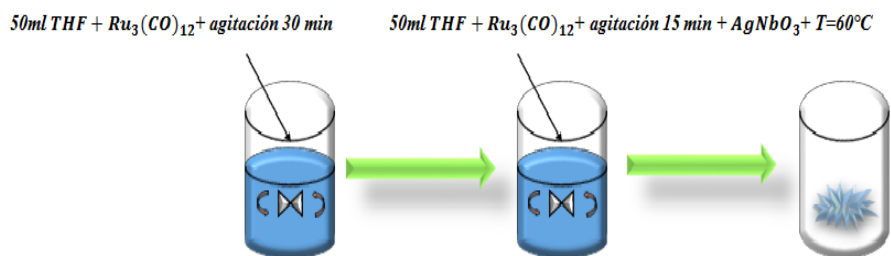
Partiendo de la reacción anterior, se pesó para la estequiometría de Ag (0.5) y de Ag (0.9); las cantidades de 0.682g ( $2.567 \times 10^{-3}$  Mol) de  $Nb_2O_5$  y 0.28g ( $2.59 \times 10^{-3}$  Mol) de Ag, así como 0.56g ( $2.107 \times 10^{-3}$  Mol) de  $Nb_2O_5$  y 0.41g ( $3.80 \times 10^{-3}$  Mol) de  $Ag^{+1}$ , respectivamente, para obtener 1g ( $4.019 \times 10^{-3}$  Moles) de cada producto no estequiométrico de  $Ag_{1-x}NbO_3$ . Las pastas obtenidas se sometieron al mismo tratamiento térmico descrito en la sección anterior.

### 3.2.3 Impregnación de Rutenio (Ru) sobre niobatos de plata

Las muestras en polvo obtenidas por el método de estado sólido de  $AgNbO_3$ ,  $Ag_{0.9}NbO_3$  y  $Ag_{0.5}NbO_3$ , fueron impregnadas por el método de mojado insipiente, según el procedimiento utilizado por el equipo de A. Cruz López y A. Campos Badillo [11-13]. Se emplea como precursor de rutenio (Ru) el dodecarbonyl trirutenio [ $Ru_3(CO)_{12}$ ] (Sigma Aldrich al 99%) y como disolvente el tetrahidrofurano (THF o  $C_4H_8O$ ) Sigma Aldrich al 99%.

El primer paso realizado fue la preparación de la disolución del  $Ru_3(CO)_{12}$  en THF. Para esto se empleó una plancha termo magnética (Termoscientific SP142025Q Cimarec), con el objeto de disolver la masa de las diferentes cargas de Ru (1,3 y 5% en peso) impregnadas (véase tabla

3.1), a temperatura ambiente, durante 30 min del  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . Una vez disuelto el  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  éste fué vertido a dicha solución de  $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  y  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$ , como muestra la Fig 3.2.



**Fig. 3.2** Diagrama esquemático del método de impregnación por mojado insipiente de  $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  y  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$ .

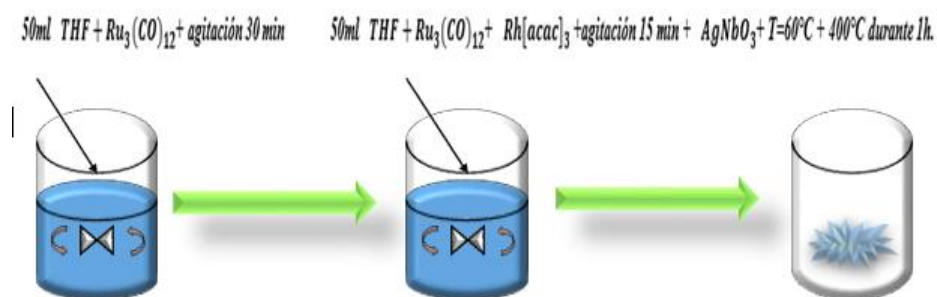
Las soluciones se llevaron a evaporación total a  $60^\circ\text{C}$ , hasta la sequedad. Una vez recuperado el polvo, se procedió al tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ , durante 1h, con el objetivo de llevar a oxidación el  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  [12-16].

**Tabla 3.1** Distribución de impregnaciones correspondientes a las series de niobatos en relación  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_{0.5}$ ,  $\text{Ag}_{0.9}$  / % $\text{RuO}_2$ .

Compuesto	Porcentaje de impregnación por mojado incipiente		
$\text{AgNbO}_3$	1% $\text{RuO}_2$	3% $\text{RuO}_2$	5% $\text{RuO}_2$
$\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$	1% $\text{RuO}_2$	3% $\text{RuO}_2$	5% $\text{RuO}_2$
$\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$	1% $\text{RuO}_2$	3% $\text{RuO}_2$	5% $\text{RuO}_2$
Equivalencia de los % en Moles.			
<p>Para la impregnación del <math>\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3</math> al 1% se disolvieron en 50 ml de THF <math>7.38 \times 10^{-6}</math> mol de <math>\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}</math>; para el <math>\text{Ag}_{0.5}</math> al 3% de Ru <math>2.216 \times 10^{-5}</math> Mol de <math>\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}</math>, y para <math>\text{Ag}_{0.5}</math> al 5% de Ru fue necesario disolver <math>3.69 \times 10^{-5}</math> Mol de <math>\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}</math>, los cálculos para las distribuciones de <math>\text{AgNbO}_3</math> y <math>\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3</math> se efectuaron de la misma manera para la obtención correspondiente del porcentaje de <math>\text{RuO}_2</math> impregnado en cada muestra de tres series.</p>			

### 3.2.4 Impregnación de Rodio (Rh) como fase bimetálica.

Para la impregnación de 0.3%  $\text{RhO}_3$  se utilizó el acetilacetonato de Rodio (véase fig. 3.3) (III)( $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3]_3\text{Rh}^{+3}$ , o también denominado  $\text{Rh}[\text{acac}]_3$ ) Sigma Aldrich al 98%; mediante la técnica de mojado insipiente para las muestras de impregnación con  $\text{Ru}(\text{ac})$ , como precursor del  $\text{RhO}_3$  y alcohol metílico como disolvente ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). A partir de los cálculos se pesaron las cantidades de 0.0016g ( $4.028 \times 10^{-6}$  Mol) de  $\text{Rh}[\text{acac}]_3$  para  $\text{AgNbO}_3$ , 0.0017416g ( $4.38 \times 10^{-6}$  Mol) de  $\text{Rh}[\text{acac}]_3$  para  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  y 0.00244gr ( $6.14 \times 10^{-6}$  Mol) de  $\text{Rh}[\text{acac}]_3$ , para  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  posterior a la evaporación hasta la sequedad de la muestra impregnada con  $\text{RuO}_2$ . Estas muestras son sometidas a tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ , durante 1h, con el mismo objetivo anterior de oxidación y formación del  $\text{RhO}_3$ [14-16].

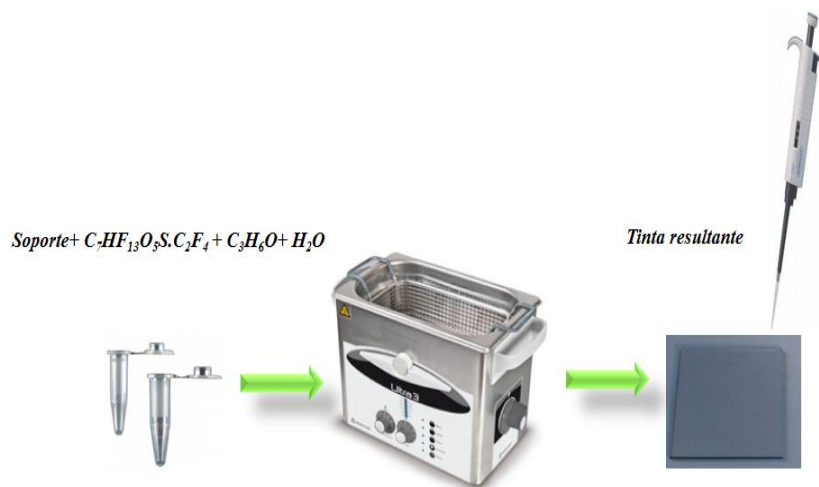


**Fig. 3.3** Diagrama de impregnación del complejo de  $\text{RuO}_2 + \text{Ag}_{(1-x)}\text{NbO}_3$  con  $\text{Rh}[\text{acac}]_3$  para su posterior tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  durante 1h.

### 3.2.5 Preparación de películas

Para la evaluación electroquímica de los catalizadores fue necesario implementar la síntesis de tinta, de acuerdo con el procedimiento mostrado en la Fig 3.4. Para llevar a cabo la elaboración de la tinta se utilizaron 10 miligramos del fotocatalizador. En este caso se elaboró la tinta de 1%  $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{AgNbO}_3$ , 3%  $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{AgNbO}_3$  y 5%  $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{AgNbO}_3$ , 1%  $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$ , 3%  $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  y 5%  $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$ , así como 1%  $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ , 3%  $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  y 5%  $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  sin impregnar e impregnada. Para cada tinta de la serie se utilizó  $12\mu\text{L}$  de Nafión (Sigma Aldrich, al 5% Wt),  $120\mu\text{L}$  de acetona (CTR al 99.995%) y  $60\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada. La mezcla fue sometida a

ultrasonido durante 25min, hasta homogenizar dicha tinta; luego se depositó sobre una placa conductora de ITO (Sigma Aldrich conductividad de 30-60 ohm/sq) y se dejó secar por 1h, antes de someter la placa a mediciones electroquímicas [17].



**Fig. 3.4** Diagrama de síntesis de tinta y vertido sobre la película de ITO



### 3. 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

#### 3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Dado que los rayos X emitidos son de naturaleza electromagnética, con longitud de onda de aproximadamente  $0.001-1\text{\AA}$ , esta radiación se produce al estimular los electrones de las capas internas de un átomo. Este estímulo se debe a electrones de alta energía. Al ser golpeado un material por estos electrones de alta energía y al desacelerar posteriormente, se cede energía la que es emitida en forma de fotones. Estos fotones se producen cada vez que se golpea un átomo; dicho proceso da como resultado un espectro característico de rayos X, que es único y diferente para cada átomo. Todo lo anterior se resume en una serie de picos en el espectro, siendo la longitud de onda menor que los espaciamientos entre los átomos (interatómicos) de un sólido con orden de  $2-3\text{\AA}$ , por lo que un cristal se comporta como una rejilla de difracción tridimensional, donde se miden las separaciones de los máximos de los rayos X y, por ende, se dilucida el tamaño de celda unitaria [18].

Como puede observarse en la Fig 3.5, se hace incidir un haz estrecho de radiación, que choca con la superficie del cristal formando un ángulo  $\theta$ , por lo que la dispersión tiene lugar como resultado de la interacción entre el haz y los átomos, donde  $d$  es la distancia interplanar, de todo lo anterior y auxiliándose en el diagrama se puede deducir y escribir la siguiente expresión:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{-(ec.5).}$$

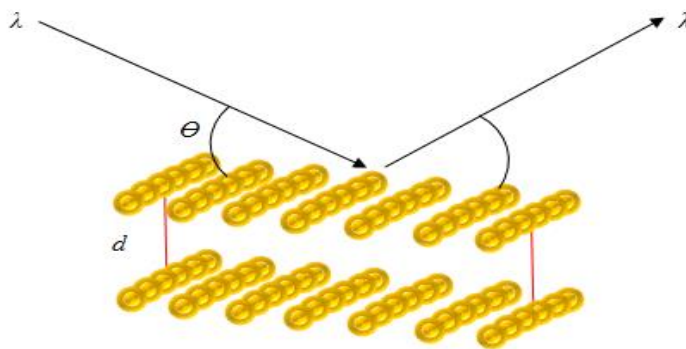


Fig. 3.5 Fenómeno de difracción de rayos X.

la anterior ecuación es la llamada ecuación de Bragg, siendo ésta de capital importancia en el estudio de los cristales. Cabe enfatizar que los rayos X son reflejados por el cristal si y sólo si el ángulo de incidencia satisface la siguiente condición:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \text{-(ec.6)}$$

Partiendo de lo anterior, para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas [18].

Para llevar a cabo la identificación de fases del material obtenido, se empleó un equipo Rigaku Miniflex II, en el intervalo de  $2\theta = 2$  a  $80$  con una velocidad de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , empleando una radiación de Cu  $K\alpha$  (30 Kv, 15 mA).

### 3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite la obtención de información directa respecto a la morfología y el tamaño de las partículas, además de dar información sobre el grado de interacción que existe entre las diferentes fases que pudieran estar presentes. El microscopio emite un haz de electrones para magnificar la superficie del sólido cristalino (se pueden analizar tanto sólidos orgánicos como inorgánicos).

Dicha técnica instrumental permite la observación y la caracterización de la superficie, además de contar con profundidad de campo, lo que permite que pueda enfocarse en una gran parte de la muestra a analizar. Con una capacidad visual de  $\sim 1\text{nm}$  es capaz de mostrar imágenes tridimensionales.

La MEB está integrada con diversos detectores, como son el detector de electrones secundarios el cual permite la obtención de imágenes de alta resolución (SEI), así como también un detector de electrones retro-dispersados, el cual permite obtener la composición y la topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) del material y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) el cual colecta los rayos X generados por la muestra y



realiza los diversos análisis semicuantitativos y de distribución de los elementos en la superficie de la muestra.

De esta forma se pueden realizar estudios morfológicos de las zonas microscópicas del material que se quiere someter a estudio. Para llevar a cabo el análisis es necesario preparar la muestra, la cual debe cumplir dos características fundamentales: ser sólida y ser conductora. En caso de no cumplir estas características, dicha muestra debe ser recubierta con una capa de carbón o una delgada capa de metal, como el oro, para así poder proporcionarle propiedades semiconductoras a ésta [18].

Mediante esta técnica fue observada la morfología de las partículas de  $\text{AgNbO}_3$ , empleando el microscopio electrónico de barrido, con espectroscopía de energía dispersa de rayos X modelo JSM-6490LV.

### **3.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET).**

La microscopía electrónica de transmisión emplea un microscopio que utiliza un haz de electrones, el que va dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. De estos electrones, una parte rebota o bien pueden ser absorbidos por el objeto, mientras que los restantes lo atraviesan formando así una imagen aumentada de la muestra. Ya que los electrones poseen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, es debido a esto que se pueden mostrar estructuras pequeñas.

El MET permite apreciar con facilidad texturas y objetos en tres dimensiones, que hayan sido previamente pulverizados antes de su observación. Es por esta razón que solamente es posible observar organismos muertos. Dicha técnica es una herramienta importante, ya que permite la caracterización de diversos materiales utilizando el haz de electrones que interactúa con la muestra obteniendo así información para llevar a cabo el análisis y la explicación de fenómenos que ocurren a escalas de micras o menores que esta unidad de medida, adicionalmente, este instrumento puede desempeñar funciones analíticas, al incorporarle un dispositivo para el

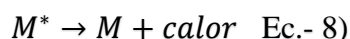
análisis elemental [18]. Se utilizó un Microscopio Electrónico de barrido STEM JEM 2010 FasTem con detectores EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, equipado con un filtro de imagen GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z.

### 3.3.4 Espectroscopía UV-Vis (cálculo de $E_g$ ).

Dicha técnica se emplea para medir la cantidad de luz que es absorbida en cada longitud de onda de las regiones visibles y ultravioleta (UV), a través de un compuesto con enlaces múltiples. La absorción de la radiación ultravioleta o visible se lleva a cabo en dos etapas, en las cuales interviene una especie molecular ( $M$ ), primero, dicha especie  $M$  es excitada electrónicamente mediante un fotón incidente ( $h\lambda$ ) como se muestra en la siguiente ecuación:



El resultado es la especie excitada electrónicamente  $M^*$ , con un lapso de vida breve, ya que a este estado de excitación procede a la relajación de dicha especie excitada. La relajación más común de la especie se lleva a cabo mediante la transformación de la energía de excitación en calor, como muestra la ecuación:



Sin embargo, cabe mencionar que durante este proceso existe la probabilidad de que la relajación también se lleve a cabo por la descomposición fotoquímica de la especie  $M^*$ , para dar paso a nuevas especies como resultado. En algunos casos, la relajación puede producir la reemisión de fluorescencia o fosforescencia, pero dado que como se mencionó anteriormente, el tiempo de vida es muy corto ( $10^{-8}$ - $10^{-9}$ s) por lo que su concentración es despreciable.

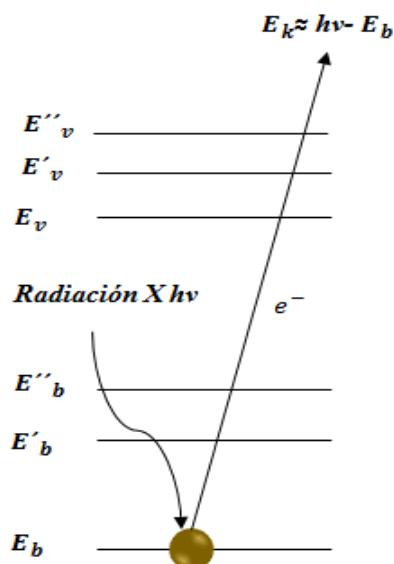
Por otra parte, la absorción ultravioleta o visible es el resultado de la excitación de enlace y, por consecuencia, el pico del espectro puede correlacionarse con los tipos de enlaces presentes en las especies de estudio y éste, a la vez, relacionarse directamente con los grupos funcionales de la molécula [18].

Las caracterizaciones de las muestras de este trabajo se realizaron con apoyo en celdas de cuarzo y en un equipo UV-vis de la marca Perkin Elmer UV WinLab.

### 3.3.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS).

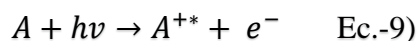
La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X proporciona información sobre la composición atómica del analito de estudio-, sin embargo, también es capaz de llevar la determinación del grado de oxidación de los compuestos analizados, así como también su estructura. Al igual que en todas las técnicas espectroscópicas, en ésta también intervienen las energías de los electrones.

El proceso físico implica la participación de la energía electrónica de los electrones de las capas internas de un átomo como se muestra en la fig. 3.6, donde las líneas inferiores representan los niveles energéticos de los electrones en las capas K y L de un átomo. Las líneas superiores representan los niveles energéticos de los electrones de valencia o capa externa, cuando un haz monocromático de rayos X con energía  $h\nu$  conocida se hace incidir sobre un electrón y éste, a la vez, se mueve del orbital K con energía  $E_b$  hacia orbitales de valencia.



**Fig. 3.6** Proceso de la espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA o XPS).

Lo anterior puede representarse mediante la siguiente reacción:



Donde A puede ser un átomo, ion o molécula y, por consecuencia  $A^{+*}$  es un electrón excitado. La energía cinética resultante del electrón emitido se registra y mide en un espectrómetro de electrones.

Es importante recalcar que los fotoelectrones producidos mediante XPS son incapaces de pasar a través de un sólido de tamaño de 10 a 50 Å, por lo que la aplicación de mayor importancia de esta técnica está en la obtención de información de las superficies de un material, los sitios activos, las anomalías en superficies catalíticas, la determinación de contaminantes en la superficie de los semiconductores y el estudio de las capas superficiales de los óxidos [18].

La presencia de las fases metálicas y bimetálicas (Ru-Rh) sobre niobatos de plata se analizaron por espectros de alta resolución obtenidos de un equipo de espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X, utilizando un equipo JEOL 9200; acoplado con una fuente de Mg  $K\alpha$ . Para la corrección de carga el desplazamiento se realizó utilizando el pico de carbono localizado en 285 eV(1s) como estándar. Los espectros fueron empleando el software Origen versión 8.2 utilizando una resta de línea de base tipo Shirley.

### 3.4 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE MATERIALES.

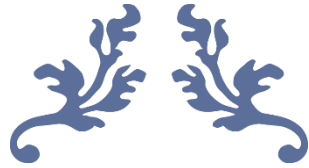
La evaluación electroquímica de los materiales sintetizados se realizó agregando 3 mg del catalizador niobato de Plata en una solución compuesta por 6  $\mu\text{L}$  de Nafión (Aldrich, 5wt%), 60  $\mu\text{L}$  de etanol (DEQ, 99.6%) y 30  $\mu\text{L}$  de agua desionizada. Buscando promover la dispersión de los niobatos, la solución fue sometida a un tratamiento por ultrasonido durante 60 min. Una vez terminado el tratamiento ultrasónico, se depositaron 30  $\mu\text{L}$  de la solución final sobre una placa de ITO ( $8-12 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$  y  $A = 1.0 \text{ cm}^2$ ) y se esperó hasta observar la completa evaporación del líquido a temperatura ambiente. Posteriormente, esta placa se utilizó como electrodo de trabajo en una celda electroquímica compuesta, además, por una barra de carbón y un electrodo de calomel (SCE), como electrodo auxiliar y de referencia, respectivamente. Estos electrodos se pusieron en contacto con una solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M) utilizado como electrolito. Antes de aplicar la corriente, la solución en contacto con los electrodos fue purgada con Argón durante 3 min. Los perfiles i-E se llevaron a cabo en un equipo VersaStat 3 en un intervalo de 0.0 – 1.0 V, utilizando voltamperometría de barrido lineal (LSV), a una velocidad de barrido de  $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



### 3.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Cave G.W., Raston C.L., Scott J.L., Recent advances in solventless organic reactions: Towards benign synthesis with remarkable versatility. *Chem Commun*,21(2001)2159-69.
- [2] Gadi Rothenberg, Andrew P. Downie, Colin L. Raston, Janeth L. Scott. Understanding solid/solid organic reactions. *Journal of the American Chemical Society*.,123(2001)8701-8708.
- [3] D. Braga, S. L. Giaffreda, M. Curzi, L. Maini, M. Polito, F. Grepioni. Mechanical mixing of molecular crystals: a green route to co-crystals and coordination networks. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 90(2007) 1,115-123.
- [4] B.P. Kisnanh, S. RamaKrishnan, K.M. Sureshan. Supramolecular design of a biocomponent topochemical reactions between two non-identical molecules. *Research Gate*, (2012)1494-1496.
- [5] R. Atencio, K. Ramírez, J.A. Reyes, T. Gonzáles, P. Silva. Modular assembly between biimidazole complexes and chloride anions. Crystal structures of [Cu(biimidazole)<sub>2</sub>] Cl<sub>2</sub> and [Zn (Cl)(biimidazole)<sub>2</sub>] Cl<sub>2</sub>. *Inorganica chimica acta*, 358(2005)520-526.
- [6] Synthesis, Crystal structure and termal analysis of supramolecular architectures of copper (II)(2,2'-biimidazole) complexes using dicarboxylate as a coligand. *Poyhedron*.26(2007)4195-4200.
- [7] Rui-Li Sang, Li Xu., Supramolecular architectures built of bimidazole complexes and sulfate or nitrate anions. *Polyhedron*.25(2006)2167-2174.
- [8] Masanori Kodera, Masao Katayama, Takashi Hisatomi, Tsutomu Minegishi, Kazunari Domen. Effects of Flux treatment on morphology of single-Cristalline BaNbO<sub>2</sub>N particles. *Royal Society of Chemistry, Crist Eng Comm*18(2016)3186-3190.
- [9] S. Tang, L. Ji, J. Lin, H. C. Zeng, K. L. Tan, K. Li. CO<sub>2</sub> Reforming of methane to synthesis gas over sol-gel made Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from organometallic precursors. *Journal of Catalysis*. 194(2000)424-430.
- [10] A. Kania, A. Niewiadomski, S. Miga, I. Jankowska-Sumara, M. Paulik, Z. Ujma, J. Koperski, J. Suchaniez., Silver deficiency and excess effects on quality, dielectric properties and phase transitions of AgNbO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the European ceramic Society*, 34(2014)1761-1770.

- [11] A. Cruz-López, A. Manzo-Robledo, O. Vázquez-Cuchillo, R. Zanella, R. Gómez, J. Santoyo-Salazar, A. Campos-Badillo. Synthesis and characterization of gallium nitride nanoparticles by using solvothermal-soft-chemical methodology. *Material science in semiconductor processing*, 30(2015)435-441.
- [12] A. Campos Badillo, Producción foto-electroquímica de Hidrógeno empleando semiconductores no óxidos preparados por rutas de química suave. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, (2012) pp-59.
- [13] O. Vázquez-Cuchillo, R. Gómez, A. Cruz-López, L.M. Torres-Martínez, R. Zanella, F. J. Alejandro Sandoval, K. del Ángel-Sánchez., Improving Water Splitting Using RuO<sub>2</sub>-Zr/Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> as a photocatalyst. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 266(2013)6-11.
- [14] Thuy-Duong Nguyen-Phan, Si Luo, Dimitry Vovchok, et al. Visible light-driven H<sub>2</sub> production over highly dispersed Ruthenia on Rutile TiO<sub>2</sub> nanorods. *American chemical society*, 6(2016)407-417.
- [15] Tatsat Banerjee, Alakananda Mukherjee, Overall water splitting under visible light irradiation using nanoparticulate RuO<sub>2</sub> loaded Cu<sub>2</sub>O powder as photocatalyst. *Energy Procedia*, 54(2014)221-227.
- [16] Jian Li Mi, Casper Clausen, Martin Bremholm, Nina Lock, Kirsten M. O. Jensen, Monogens Cristensen and Bo B. Iversen. Rapid hydrothermal preparation of Rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles by simultaneous transformation of primary brookite and anatase: An in situ synchrotron PXRD study. *American Chemical Society, Crystal Growth & Design*.12(2012)6092-6097.
- [17] A.C. Limón Pozos, Síntesis y caracterización de semiconductores de nitruros metálicos de las familias II-IV para aplicaciones en producción de hidrógeno por vías Fotoelectroquímicas. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León. (2014) pp84.
- [18] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, 5ta edición, Madrid España, (2000) pp1-997



---

**CAPÍTULO 4**  
**ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE**  
**RESULTADOS**

---





## 4.1 ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta primera sección del capítulo se presentan los resultados obtenidos del  $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ , y  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  sintetizado, así como el tipo de estructura presente en relación tanto de temperatura como del efecto de la relación estequiométrica, y la influencia de estas dos variables en dicha estructura.

Para realizar lo citado anteriormente, se efectúan durante esta síntesis dos rampas de temperaturas diferentes, con el objetivo de obtener una referencia en la formación del material y con resultado en ello, seleccionar la temperatura y la rampa más apropiada para la formación del  $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ , y  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$ . Dichas muestras se someten a tratamiento térmico de 900, 1000 y 1100°C, y mediante el análisis de difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo la comparación y el estudio entre cada preparación, para observar la formación y definición cristalina del material obtenido.

De acuerdo con los resultados obtenidos, partiendo de la Plata grado electrolítico como reactivo y del óxido de Niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) como solución, mediante la reacción de estado sólido es viable la síntesis de  $\text{AgNbO}_3$ . [101].

En la sección 4.2 se analizará la morfología y la composición del material obtenido, así como la influencia de los cambios estequiométricos en dicha morfología.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SOPORTE $\text{AgNbO}_3$

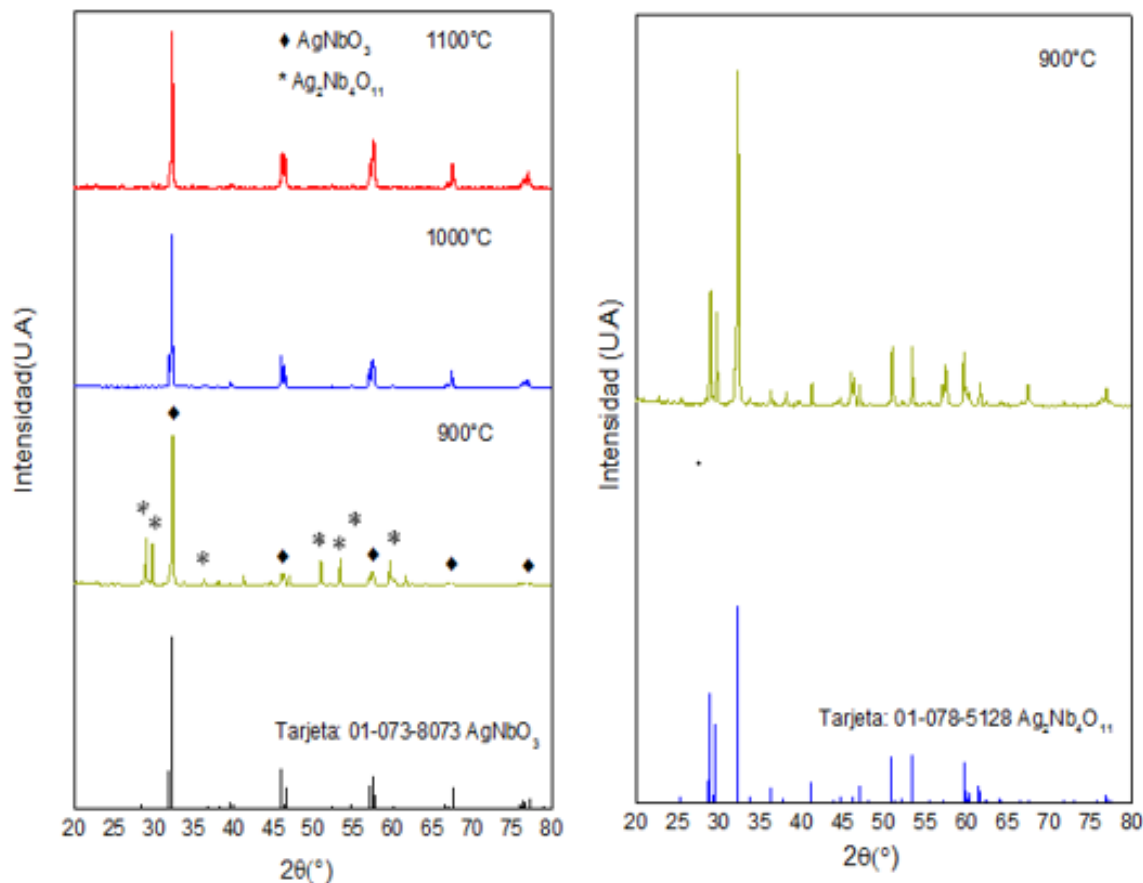
### 4.2.1 Difracción de rayos X.

La formación del  $\text{AgNbO}_3$ , según lo reportado, tiende a formarse a temperaturas de 500 °C, sin embargo, a este rango de temperatura es posible observar una mezcla de  $\text{AgNbO}_3$  presente y cantidades de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sin reaccionar. Lo mismo sucede de 600-800 °C, presentándose diferentes fases de  $\text{Ag}_x\text{Nb}_y\text{O}_z$  y  $\text{AgO}$  como productos [101], siendo estos productos no deseables en el análisis y el estudio del fotocatalizador, debido a la interacción fotocatalítica entre éstos y la reacción de escisión de la molécula de agua; por lo que, para un análisis riguroso, son consideradas fases contaminantes.

Primeramente, se procedió a la síntesis del  $\text{AgNbO}_3$  y se propusieron tres temperaturas de trabajo distintas para llevar a cabo el análisis del material cerámico que se tenía como objetivo obtener. Las temperaturas iniciales de trabajo fueron de 900, 1000 y 1100°C, en una rampa de 10°C. min<sup>-1</sup>, en condiciones de atmosfera normal, en un periodo de tiempo de 8 horas. Como inicio de partida se llevó a cabo el pesado de los reactivos en proporciones estequiométricas (partiendo de la reacción química capítulos anteriormente citada), llevándose a cabo el mezclado a mano en un mortero de ágata, durante una hora de manera continua, hasta obtener una pasta blanca y uniforme. Una vez obtenida la pasta, ésta fué vertida en el crisol de alúmina y sometida a tratamiento térmico a las respectivas temperaturas mencionadas anteriormente. Una vez transcurrido el tiempo de tratamiento térmico, se dejó enfriar la cerámica tratada a la misma rampa hasta temperatura ambiente.

#### 4.2.2. Efecto de la rampa de temperatura.

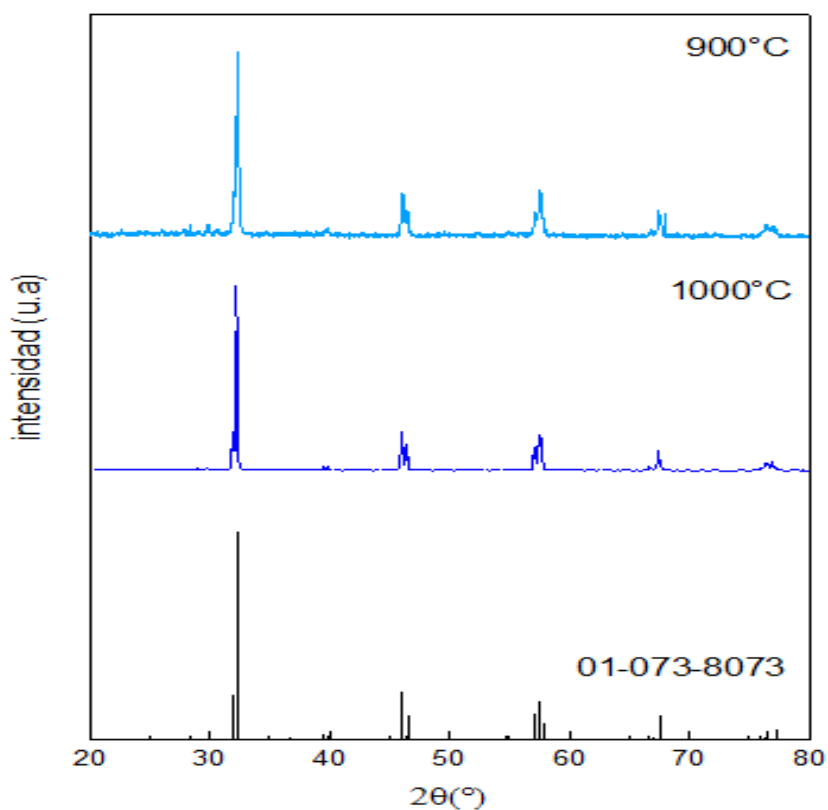
De acuerdo con la Fig 4.1, se puede observar que el objetivo fue satisfactoriamente alcanzado, ya que a las temperaturas de 1100°C y 1000°C la difracción de rayos X arrojan resultado según la tarjeta 01-073-8073 de la obtención del  $\text{AgNbO}_3$  de fase perovskita ( en el intervalo  $2\theta = 20-80^\circ$ ) a dichas temperaturas las gráficas presentan picos bien definidos, lo que indica una alta cristalinidad del material obtenido; sin embargo, a los 900°C se obtiene otra fase conjunta a la del  $\text{AgNbO}_3$ , identificada como tetranioato de diplata ( $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ )(tarjeta de identificación ICSD 01-078-5128). La presencia de esta fase se atribuye a la rampa de calentamiento de 10°C . min<sup>-1</sup>, ya que se estima una reacción competitiva al obtenerse las 2 fases.



**Fig. 4.1** Difracción de rayos X de las muestras de  $\text{AgNbO}_3$  sintetizadas por la ruta del estado sólido, utilizando  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_8$  como disolvente para homogenizar la pasta obtenida por molienda.

Con el objetivo de observar si hay cambios significativos en la fase cristalina del material obtenido al disminuir la velocidad del tratamiento térmico, se procede a sintetizar más  $\text{AgNbO}_3$  a las temperaturas de  $1000^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$ , con una rampa de temperatura de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , el DRX muestra en la Fig 4.2 que en la síntesis del sistema de  $\text{AgNbO}_3$  se obtiene la fase perovskita, sin picos presentes que muestre la existencia de la formación de otras fases conjuntas en el material obtenido. Es claro, por tanto, que a los  $900^\circ\text{C}$  y con esta rampa de temperatura no se presenta otra fase como en la que el  $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  se hace presente con  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en la primera solución sólida, con lo que se deduce que a esta temperatura no se presentan reacciones competitivas entre los reactivos; por lo tanto, la reacción es completa con la rampa de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . En dicho espectro puede observarse que la cristalinidad es menor que a  $1000^\circ\text{C}$ ; sin embargo, se busca

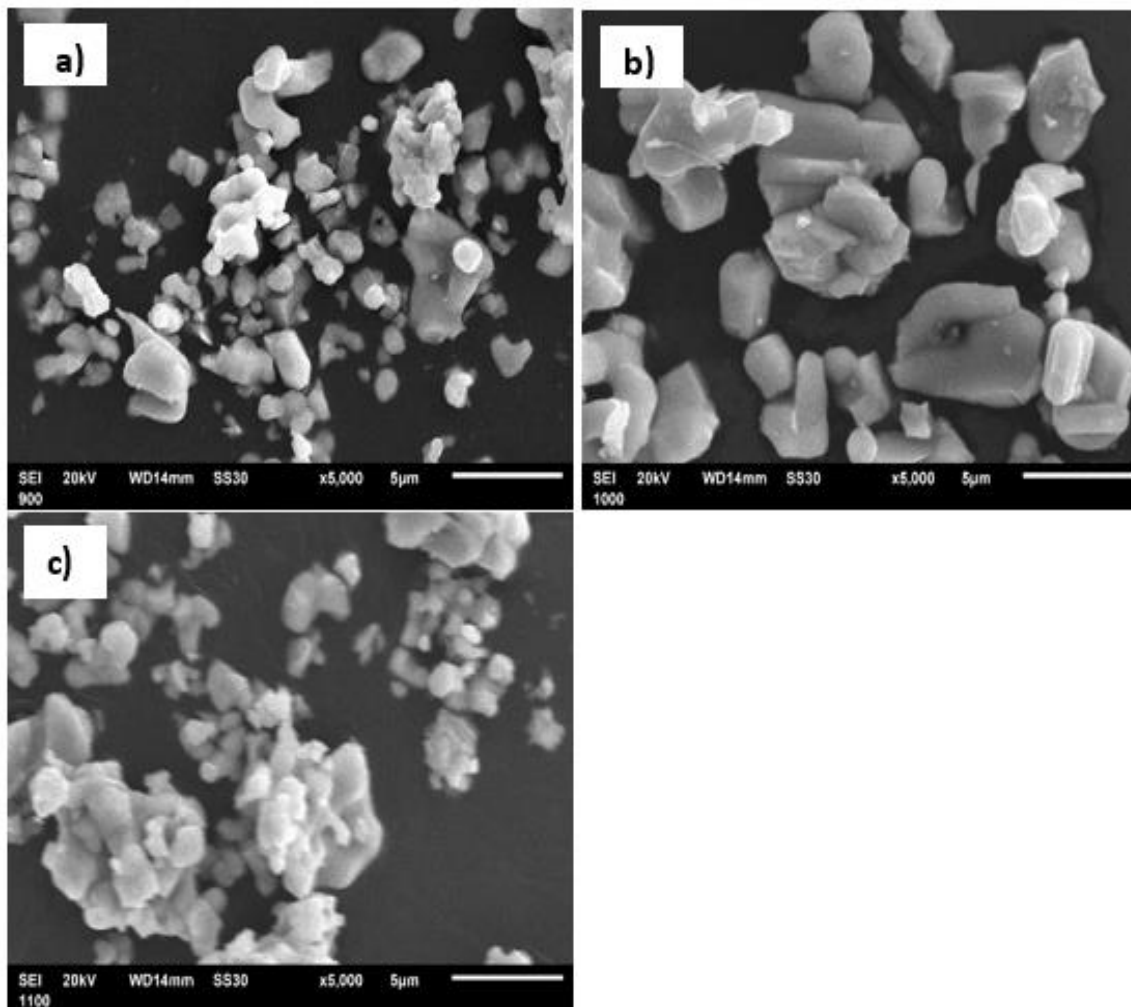
aprovechar la distorsión estructural del  $\text{AgNbO}_3$  en la reacción de evolución fotocatalítica de  $\text{H}_2$ .



**Fig. 4.2** Sistema de  $\text{AgNbO}_3$  temperaturas de 1000 y 900°C con rampas de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Una vez observado que a temperaturas de 900°C se forma el  $\text{AgNbO}_3$ , se establece que a este nivel de temperatura es ideal como temperatura de trabajo.

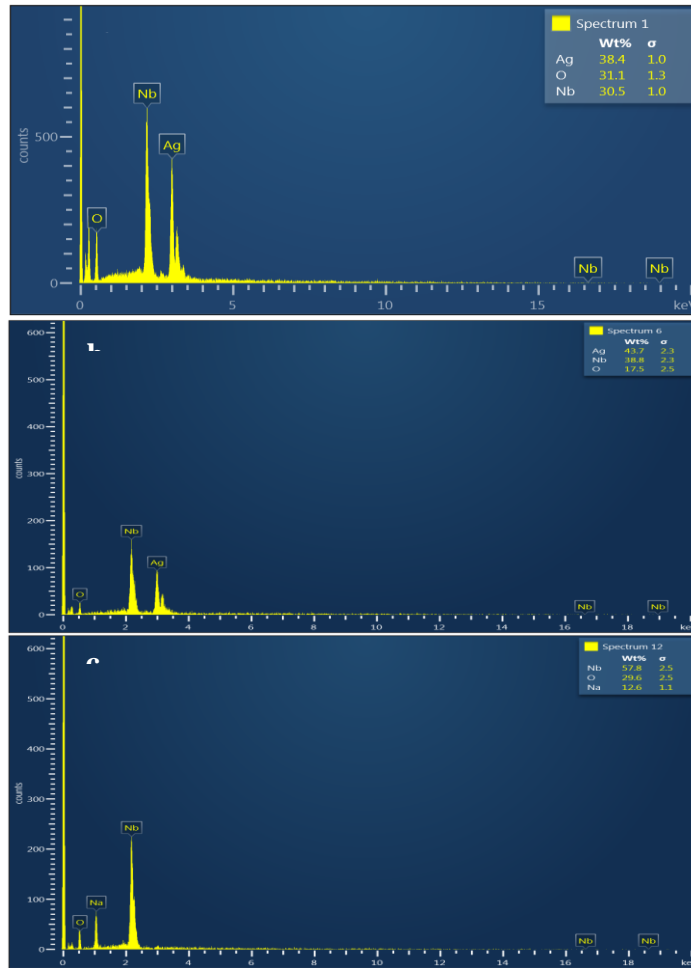
Mediante el análisis de SEM se lleva a cabo la identificación morfológica y sus propiedades texturales a nivel de microescalas. La Fig 4.3 muestra las micrográficas del  $\text{AgNbO}_3$  obtenido por medio de la ruta de estado sólido, calcinado durante 8h, a temperaturas de 900°C, 1000°C y 1100°C. En la Fig 4.5a) se observa que el  $\text{AgNbO}_3$  a 900°C presenta micropartículas dispersas no así a 1000°C, donde la morfología se presenta aglomerada y compacta, pero con cristales de geometría irregular y lisa. Para la sinterización a 1100°C se observan aglomeraciones, al igual que a 1000°C de igual tamaño.



**Fig. 4.3** Espectroscopía electrónica de barrido (MEB) de  $\text{AgNbO}_3$  sintetizado por la ruta del estado sólido a) 900, c) 1000 y b) 1100°C respectivamente

El  $\text{AgNbO}_3$  sinterizado a las tres temperaturas de partida muestra que se tienen granos o nanopartículas de forma regular, todo esto coincidiendo con lo reportado por Tingsong Zhang *et al* [103].

En la Fig 4.4 se muestra el análisis elemental a las muestras de  $\text{AgNbO}_3$ . De los resultados se observa la presencia de Ag, Nb y O, confirmando lo que anteriormente se dilucidó en los DRX, de que el material presente corresponde únicamente a la composición del  $\text{AgNbO}_3$ , por lo que de esta forma se descarta la presencia de contaminantes después de la síntesis, quedando clara la formación del  $\text{AgNbO}_3$  como único producto.



**Fig. 4.4** Análisis elemental de  $\text{AgNbO}_3$  a) 1100°C, b) 1000°C y c) 900°C con rampa de temperatura a  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

En el análisis elemental obtenido se observa que la relación estequiométrica corresponde, en comparación, a la relación nominal porcentual en peso teórica. Las variaciones entre las relaciones reales de las reacciones de estado sólido llevadas a las temperaturas citadas anteriormente se muestran en la tabla 4.1. En la tabla siguiente puede observarse que las relaciones nominales teóricas de  $\text{AgNbO}_3$  en relación de Plata-Niobio (Ag/Nb) es de 1.16, para el caso del mismo material, pero a 900°C la relación de Ag/Nb es de 1.95, para el  $\text{AgNbO}_3$  a 1000°C la relación Ag/Nb es de 1.12 y a 1100°C la relación Ag/Nb es de 1.23. De lo anterior se ve que el comportamiento en la reacción se lleva casi en su totalidad. El mapeo de la muestra revela la presencia dominante de la Plata y el Niobio en comparación con el Oxígeno.

**Tabla 4.1 Composición elemental de  $\text{AgNbO}_3$  a tratamientos térmicos de 900,1000 y 1100°C.**

(Compuesto)	Teórico	Real	(Compuesto)	Teórico	Real	(Compuesto)	Teórico	Real
$\text{AgNbO}_3$ @ 900°C	% masa	%masa	$\text{AgNbO}_3$ @ 1000°C	% masa	%masa	$\text{AgNbO}_3$ @ 1000°C	% masa	%masa
Ag	43.4	57.8	Ag	43.4	43.7	Ag	43.4	38.4
Nb	37.3	29.6	Nb	37.3	38.8	Nb	37.3	31.1
O	19.3	12.6	O	19.3	17.5	O	19.3	30.5

### 4.2.3 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Con el objetivo de observar la actividad fotocatalítica y determinar el ancho de banda (band gap) de los semiconductores de óxidos mixtos de  $\text{AgNbO}_3$ , se sometieron los polvos obtenidos a análisis de emisión de UV-Vis, empleando un equipo de Espectroscopía ultravioleta-Visible (UV-Vis) Perkin Elmer UV, con software Winlab de la serie Lambda 35, con un barrido de inicio de 800 hasta uno de 200 nm. Mediante el espectro de absorbancia, y tratando los datos obtenidos por el método de la relación de Tauc, se determina el valor del ancho de banda prohibida [104].

los valores obtenidos de band gap indicarán si los materiales son candidatos para llevar a cabo la disociación de la molécula de agua. Las muestras de  $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  y  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  a las temperaturas de 1000°C y 900°C fueron sometidas a dicha técnica analítica, incorporando una esfera de integración. Dichas muestras fueron introducidas en pequeñas celdas de cuarzo previamente limpias. La Fig 4.5 muestra el espectro UV-Vis de la síntesis de la serie a 1100°C,1000°C y 900°C a  $10^\circ\text{C. min}^{-1}$ , donde se aprecia que el material obtenido a 900°C tiende a tener actividad fotocatalítica en la región de la luz UV los valores correspondientes son de 2.19 eV (400.9nm), 2.23 eV (408.26 nm) y 2.1 eV (384.46 nm), respectivamente, lo que está muy acorde con el ancho de banda reportado en la literatura para este óxido mixto, que es de 2.75 eV y 2.8 eV [105,106]. Se observa que, de los materiales sintetizados, el  $\text{AgNbO}_3$  obtenido

a 1100°C es el material activo en la región de la luz visible, mientras que la síntesis de éste sea a menor temperatura tiende a ser un semiconductor de comportamiento activo bajo irradiación UV [107].

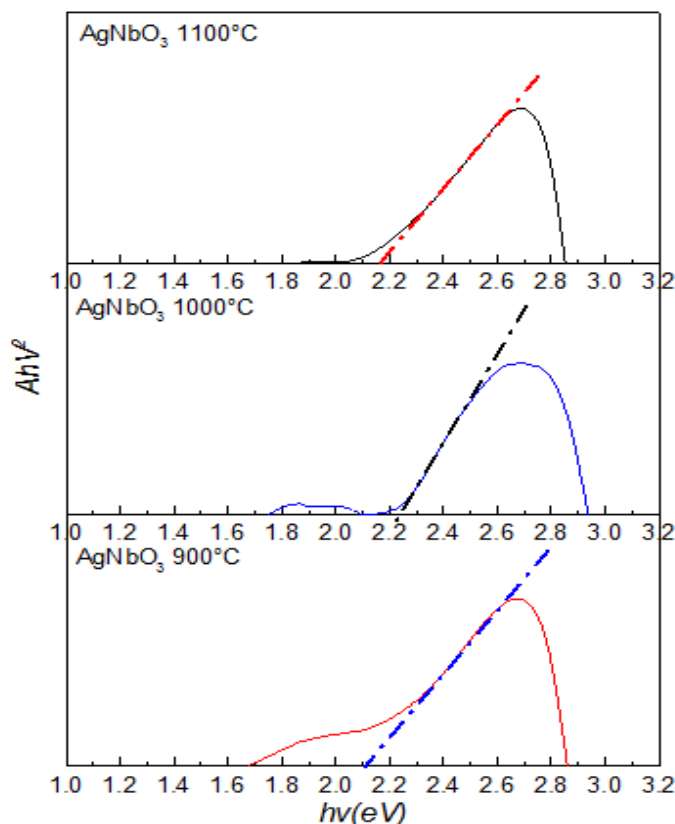


Fig. 4.3 Espectros UV-Visibles de la serie  $\text{AgNbO}_3$  a temperaturas de 1100, 1000 y 900°C.

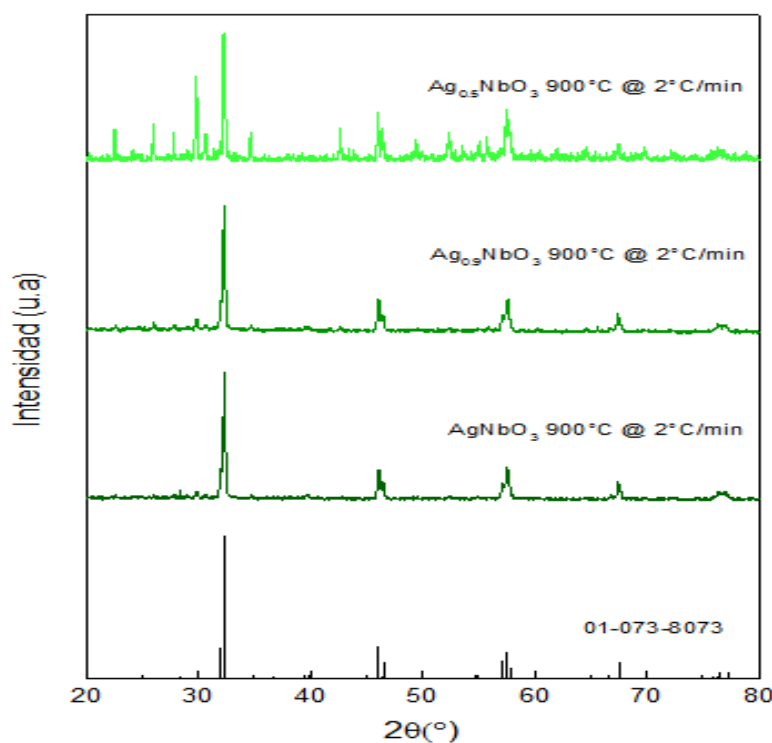
#### 4.2.4 Efecto de la estequiometría.

En esta sección se analiza el comportamiento estructural del  $\text{AgNbO}_3$  al variar la composición estequiométrica de la relación  $\text{Ag}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , en la que se establecen como punto de partida en el diseño del fotocatalizador las relaciones estequiométricas de  $\text{Ag}_{(1-x)}$ , donde  $x = 0, 0.1$  y  $0.5$  quedando las relaciones en 1, 0.9 y 0.5 respectivamente. Dichas comparaciones se llevarán a cabo a la temperatura previamente establecida de 900°C.

Para el caso de la síntesis de a 900°C, la Fig 4.6 muestra el espectro de difracción de rayos X, en el cual pueden apreciarse ligeras distorsiones, que, de igual manera, están presentes en la



síntesis a 1000°C, con la diferencia que el  $\text{AgNbO}_3$  no se presenta cristalino a esta temperatura; sin embargo, la identificación corresponde a la perovskita de  $\text{AgNbO}_3$ . En el caso de la relación  $\text{Ag}_{0.5}/\text{Nb}$ , se presenta de igual forma la perovskita doble, pero apreciablemente más amorfa que a tratamiento térmico de 1000°C @ 2°C.min<sup>-1</sup>.

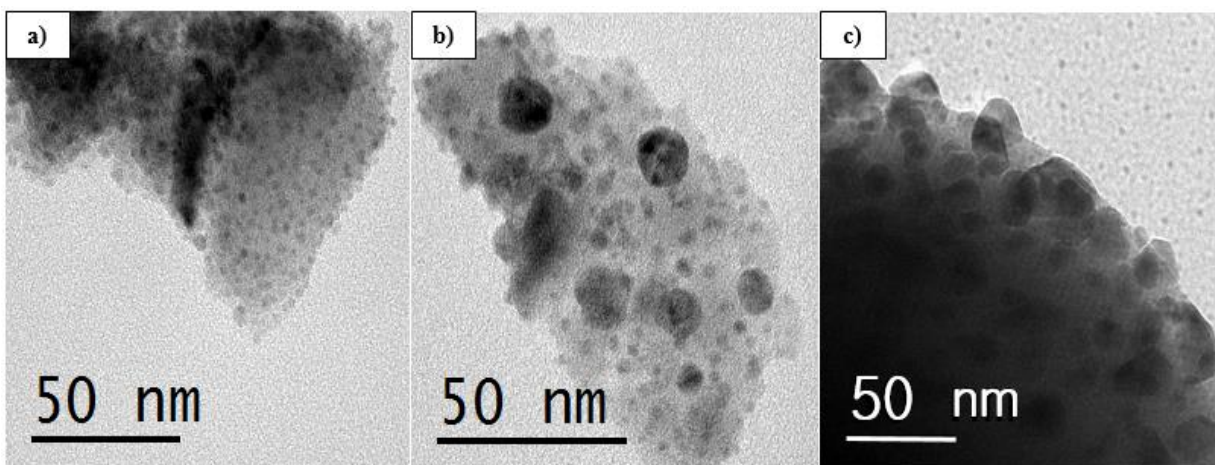


**Fig. 4.6** Espectro de DRX para las relaciones de  $\text{Ag}_{(1-x)}/\text{Nb}$  y  $\text{Ag}/\text{Nb}$  a 900°C @ 2°C.min<sup>-1</sup>

Para el sistema no estequiométrico en relación  $\text{Ag}_{(1-x)}/\text{Nb}_2\text{O}_3$  a 900°C con rampa de temperatura de 2°C.min<sup>-1</sup>, se obtuvo un corrimiento en el ancho de banda, en comparación con las dos síntesis anteriores (no mostrado). Se observa que el band gap del  $\text{AgNbO}_3$  a 2°C.min<sup>-1</sup> se mueve de 2.6 eV (476.04nm) a 2.62 eV (479.7nm), en comparación con el material sintetizado a 10°C.min<sup>-1</sup>, lo que deja ver la influencia que tiene la velocidad de la rampa de temperatura. Por otra parte, en comparación con el sistema de  $\text{AgNbO}_3$  1000°C a 2°C.min<sup>-1</sup>, el ancho de banda del  $\text{AgNbO}_3$  a 900°C tiene un desplazamiento hacia la actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible. Para el sistema de  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  sintetizado a 900°C la variación es de 2.7 eV (494nm) > 2.62 eV (479.7nm) que en el  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  a 1000°C, dichos desplazamientos de los bordes de banda se atribuyen a la deficiencia de Plata en el sistema e influenciada por la

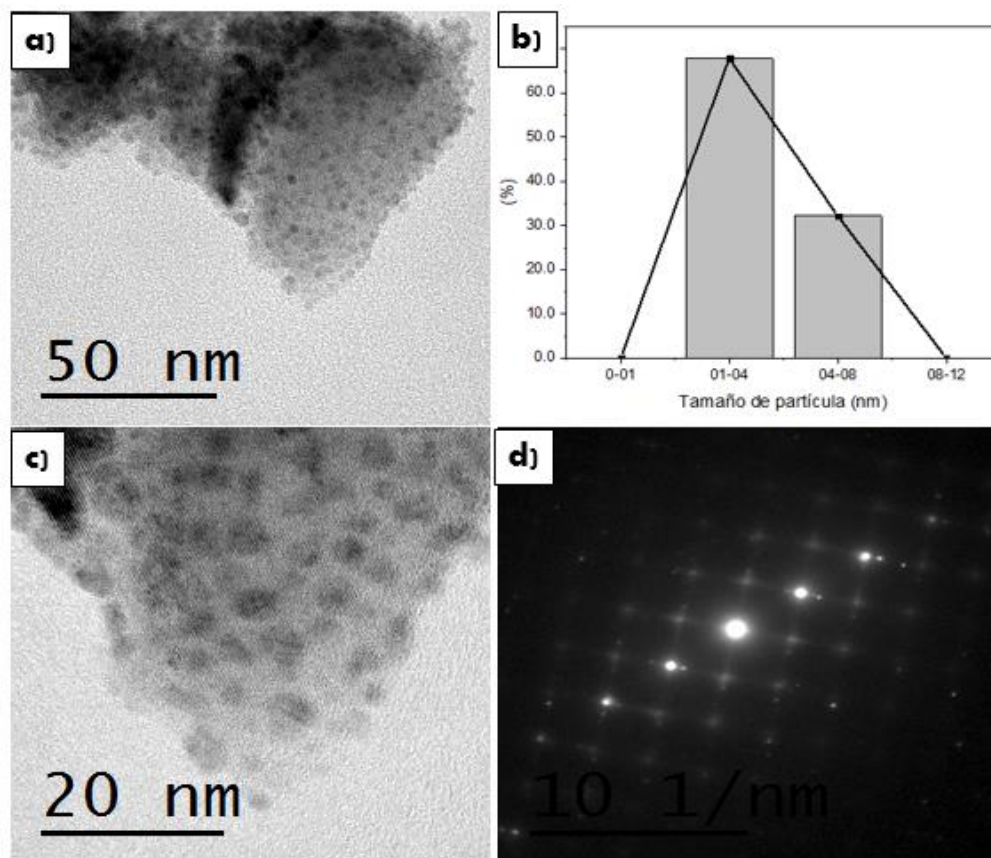
velocidad de calentamiento del tratamiento térmico fijado. Por otra parte, el  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  muestra un desplazamiento de band gap hacia la región U.V ya que este se ubica en 2.5 eV (457nm).

En la fig 4.7 se muestran las micrografías de TEM del material sinterizado de  $\text{AgNbO}_3$  y  $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$ , donde se observa la diferencia de tamaño de nanopartículas, a pesar de las aglomeraciones por el tamaño respectivo. En el caso de la figura 4.8a, se observa mayor aglomeración ya que las nanopartículas son de menor tamaño (1 a 8 nm), mientras que la micrografía (véase figuras 4.8b y 4.8c) donde se muestra una ligera dispersión de las aglomeraciones, esto, debido al mayor tamaño presente de las nanopartículas de  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  (1 a 28 nm) y  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ , respectivamente.



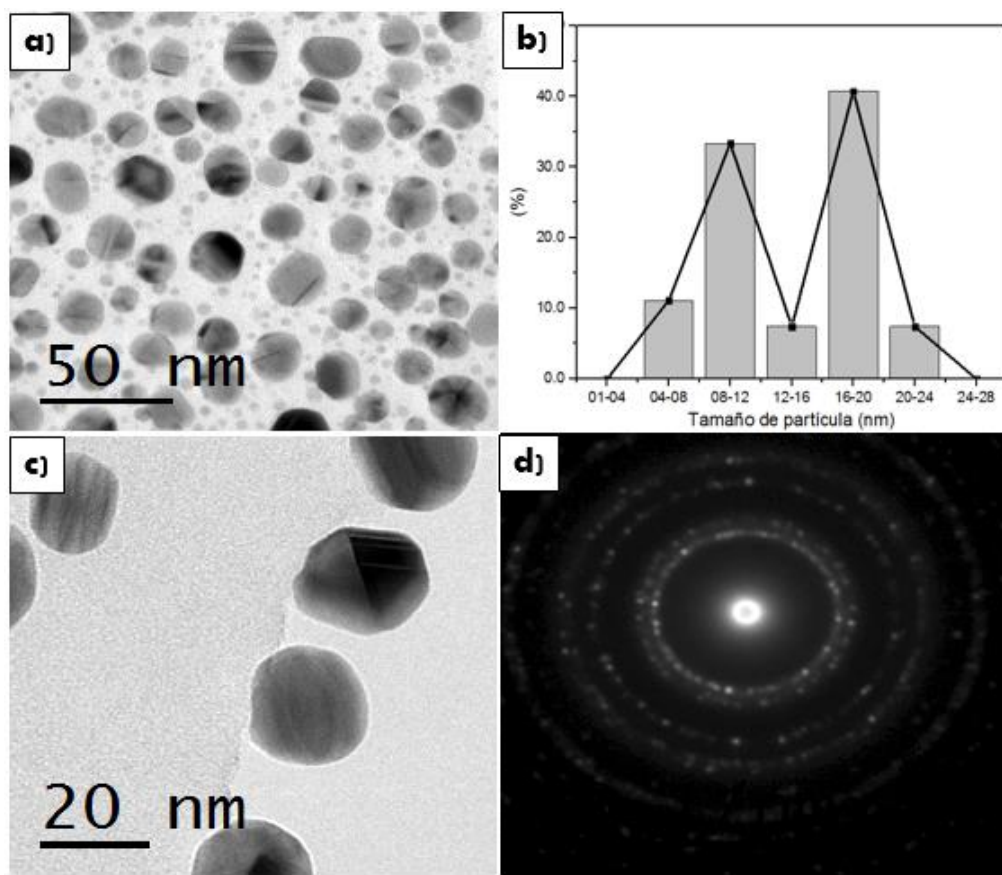
**Fig. 4.7** Micrografías de TEM de a)  $\text{AgNbO}_3$  de b)  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  y c)  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ .

Con la finalidad de identificar la obtención de las nanopartículas de  $\text{AgNbO}_3$  por estado sólido, fué necesario el análisis por medio de la espectroscopia electrónica de transmisión (TEM). En la fig 4.8 se presenta la morfología del  $\text{AgNbO}_3$ , obtenida mediante la ruta citada anteriormente. Las figuras 4.8a y 4.8c muestran pequeñas aglomeraciones de nanopartículas, además, en la figura 4.8b se aprecian los tamaños obtenidos de las nanopartículas de  $\text{AgNbO}_3$ , obtenidas a través de un conteo de las imágenes de TEM, las cuales corresponden a tamaños menores que 8 nm. Por otra parte, en la figura 4.8d obtenida mediante difracción de electrones, se puede observar la característica propia de un material cristalino del cerámico debido a la naturaleza de la intensidad típica de los electrones.



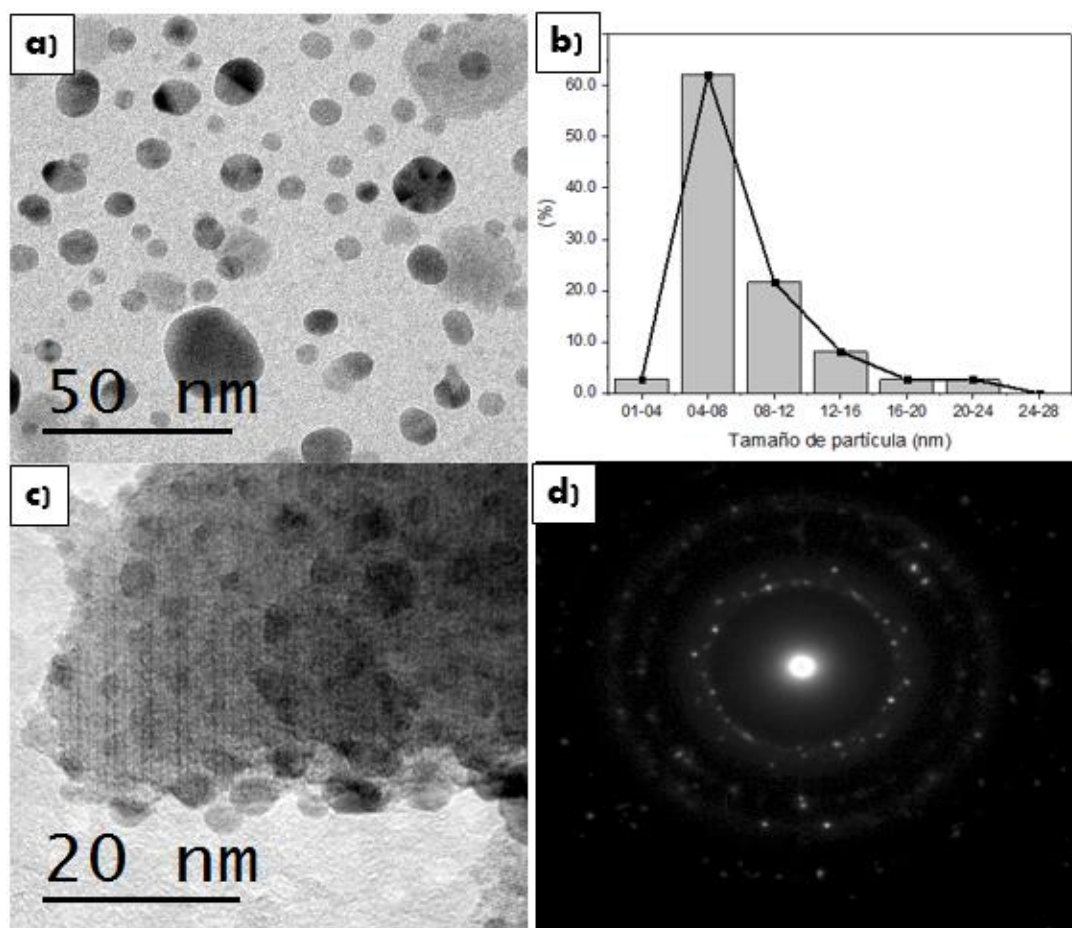
**Fig. 4.8** Espectroscopía electrónica de transmisión del  $\text{AgNbO}_3$  sintetizado a  $900^\circ\text{C}$ , donde a) escala a  $50\text{nm}$ , b) histograma de distribución de tamaño de partícula, c) escala a  $20\text{nm}$  y d) Espectroscopía de fotoelectrones por emisión de rayos X (XPS).

Así mismo, se llevó el análisis del  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ , logrando identificar, como se muestra en la Fig 4.9, nanopartículas con una mejor dispersión; lo cual se puede apreciar en las figuras 4.9a y 4.9c. Además, en la figura 4.9b se aprecia un comportamiento bimodal de los tamaños obtenidos de las nanopartículas de  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ , siendo la presencia mayoritaria de la distribución de tamaños de nanopartículas del orden de  $16\text{-}20\text{ nm}$ ; no obstante, se observa la presencia secundaria del orden de  $8\text{-}12\text{ nm}$ , las cuales fueron identificadas mediante el conteo de las imágenes de TEM. Por otra parte, la figura 4.9d, obtenida mediante difracción de haz de electrones, se puede observar la característica propia de un material policristalino del cerámico, debido a la naturaleza de la intensidad típica de los electrones, la cual se debe a la variación estequiométrica de Ag en la perovskita doble.



**Fig. 4.9** Espectroscopía electrónica de transmisión del  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  sintetizado a  $900^\circ\text{C}$ , donde a) escala a 50nm, b) histograma de distribución de tamaño de partícula, c) escala a 20nm y d) Espectroscopía de emisión de fotoelectrones por emisión de rayos X(XPS).

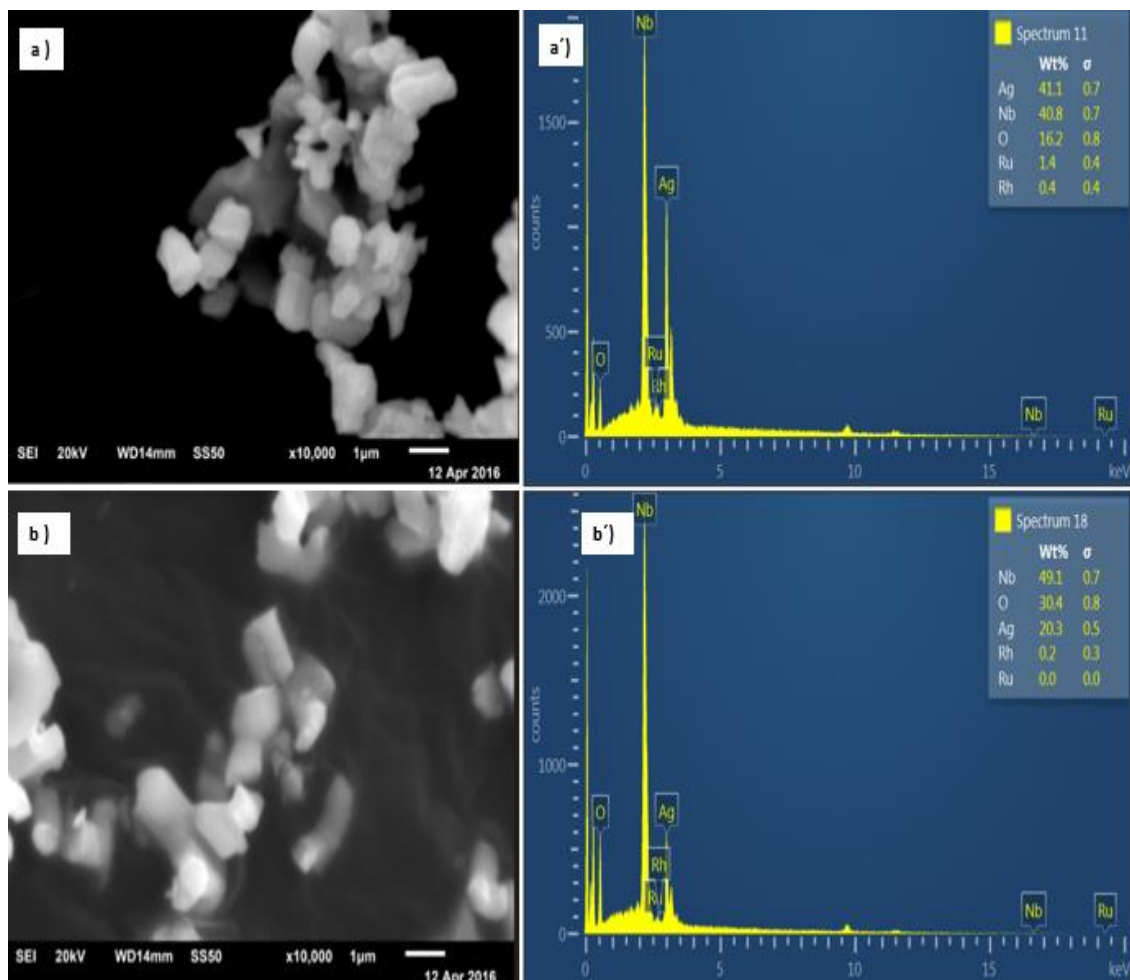
Por otra parte, los análisis de TEM para el sistema de  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  mostrados en la Fig 4.10 muestran el cerámico sinterizado a  $900^\circ\text{C}$ , donde las Fig 4.10a y Fig 4.10c muestran la aglomeración compacta del material de  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  muy similar al de  $\text{AgNbO}_3$ . La Fig 4.10b muestra con una presencia mayormente de nanopartículas de tamaño del orden de 4 y 8 nm y de 8-12 nm. Cabe hacer mención que existe la presencia de nanopartículas de mayor tamaño correspondientes de 12 a 28 nm. La difracción de electrones muestra la naturaleza ligeramente amorfa resultante de la estequiometría, concordando con el DRX de la figura 4.6.



**Fig. 4.40** Espectroscopía electrónica de transmisión del  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  sintetizado a  $900^\circ\text{C}$ , donde a) escala a 50nm, b) histograma de distribución de tamaño de partícula, c) escala a 20nm y d) Espectroscopía de emisión de fotoelectrones por emisión de rayos X (XPS).

Los  $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$  obtenidos en proporciones estequiométricas con  $x = 1$ , y 0.5 a  $900^\circ\text{C}$  también fueron analizados mediante SEM, como puede apreciarse en la Fig 4.11. Se observa la morfología de los materiales ya previamente impregnados y sus respectivos análisis elementales. En la Fig 4.11a se aprecia la perovskita de manera más compacta y con partículas más pequeñas. En la Fig 4.11b se aprecia que el  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  presenta partículas más definidas y dispersas. en las Fig a') y Fig b') se presentan los análisis elementales, en los que se aprecia la presencia de Rutenio y Rodio.





**Fig. 4.11** Micrografías de SEM y análisis representativos EDS para a)  $AgNbO_3$ , y b)  $Ag_{0.5}NbO_3$  y b') impregnadas por mojado incipiente de  $Rh_2O_3$  y  $RuO_2$ .

El material es prometedor y es activo en la región de la luz visible, ya que la caracterización y medición de su ancho de banda (*band gap*) mediante UV-Vis así lo indica. Con el objetivo de mejorar la actividad en la producción de  $H_2$  fotocatalítico de los semiconductores obtenidos, se formó una heterounión con 1%, 3% y 5% de contenido en peso de  $RuO_2$  y 0.3% de  $Rh_2O_3$ , lo cual se llevó a evaluación mediante la voltamperometría lineal, para observar la capacidad reductora del material.

### 4.3 IMPREGNACIÓN DE RUTENIO-RODIO (Ru-Rh)

#### 4.3.1 Difracción de rayos X (DRX).

Para incrementar la actividad electrónica del  $\text{AgNbO}_3$ , se tomaron de manera aleatoria muestras de  $\text{AgNbO}_3$  impregnadas con 1% y 3% de  $\text{RuO}_2$ , sólo para evidenciar que no se observan las cargas de metales Ru y Rh en los DRX, los cuales coadyuvan a evitar la reacción de recombinación del oxígeno e hidrógeno [75]. Dichos materiales fueron sometidos a impregnación por medio de la técnica del mojado incipiente, con Rutenio y Rodio, de acuerdo con lo anteriormente mencionado en la sección 3.2.3 y 3.2.4. A modo de ilustración se presenta en la Fig 4.12 donde puede observarse; la difracción tomada a los tres materiales en sus respectivas relaciones de estequiometría, ya previamente impregnadas y sometidas a tratamientos térmico de 4h. Mediante este espectro puede observarse que el material impregnado después del tratamiento presenta estabilidad química, dado que éste no presenta ningún cambio en la estructura. Los porcentajes de Ru como se ha mencionado anteriormente, son de 1,3 y 5%; sin embargo, en el espectro no se observa la presencia del metal, dado que con esta técnica no se observan reflexiones características, debido a la baja carga metálica, ya que el DRX sólo es capaz de cuantificar fases presentes mayores al 5% en peso.

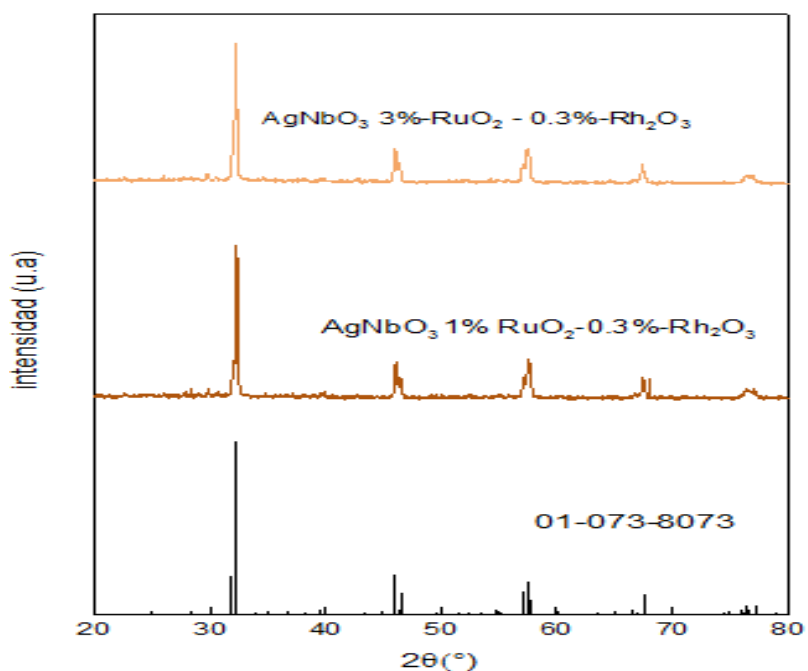
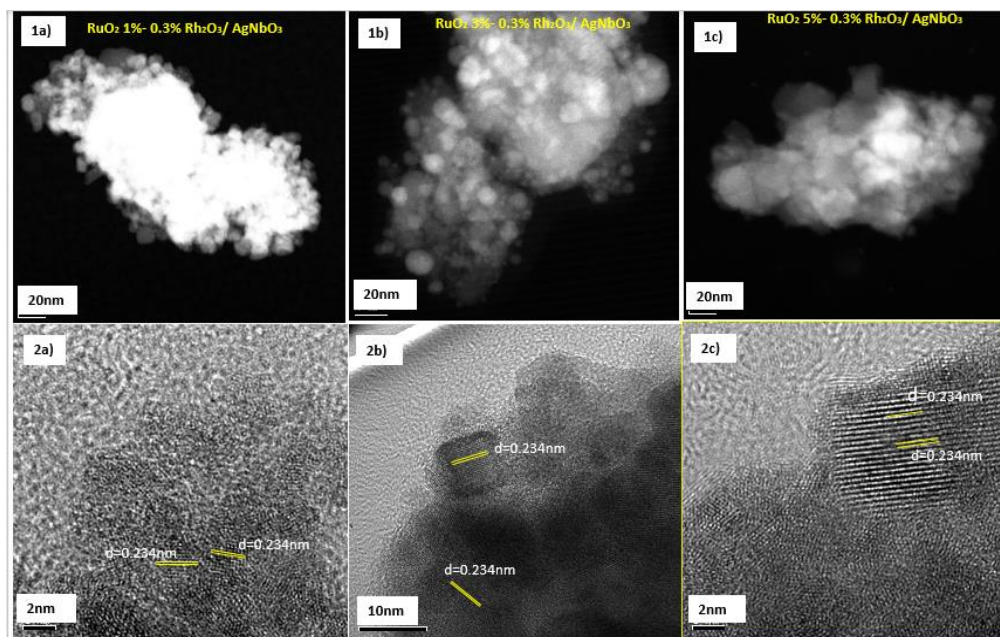


Fig. 4.12 Espectro DRX de  $\text{AgNbO}_3$  a  $900^\circ\text{C}$  con 1 y 3%  $\text{RuO}_2$ - $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .

### 4.3.2 Espectroscopia electrónica de transmisión (TEM).

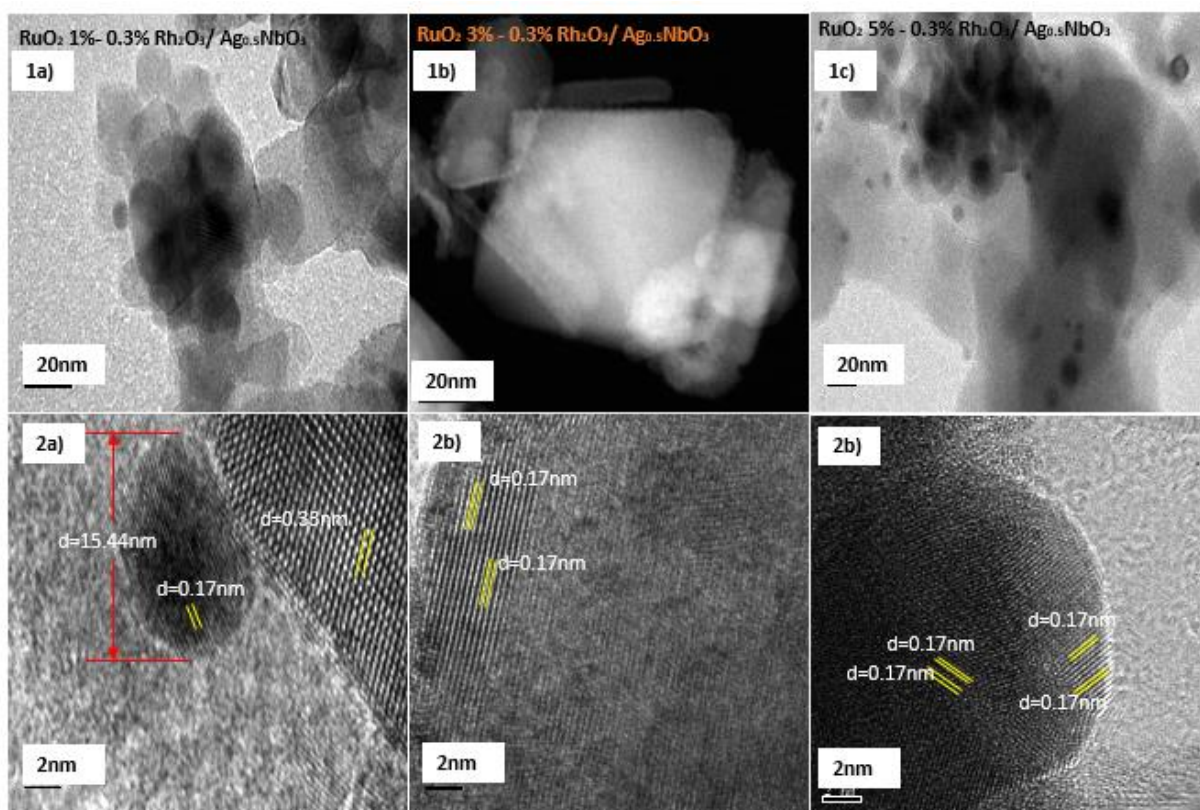
De la serie de muestras de  $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  y  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  se seleccionó, por fines prácticos, sólo las muestras de  $\text{AgNbO}_3$  y  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  impregnada con óxidos de metales de transición para posteriormente ser analizadas. La Fig 4.13 muestra las correspondientes morfologías, obtenidas por TEM del  $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3/\text{AgNbO}_3$  impregnadas al 1,3 y 5%  $\text{RuO}_2\text{-}0.3\%\text{Rh}_2\text{O}_3$ . La serie de la Fig 4.13(1a, 2a) corresponde al  $\text{AgNbO}_3$  impregnado al 1%, así como la Fig 4.13 1b) y Fig 4.13 2b) corresponden a la impregnación al 3% de  $\text{RuO}_2\text{-}0.3\%\text{Rh}_2\text{O}_3$  y las Fig 4.13 1c) y Fig 4.13 2c) al mayor porcentaje, en peso, de óxidos de metal de transición, que en este caso fue del 5%. En la Fig 4.13 1a) se presentan aglomeraciones promedio de nanopartículas, del orden de 10.53 nm, con una distancia interplanar de 0.2nm. y, que es muy aproximada a la distancia interplanar reportada para el  $\text{RuO}_2$ , específicamente de la cara (2,1,1) [108]. En la Fig 4.13 1b) las aglomeraciones son de un promedio de 7.14 nm, con una distancia interplanar de 0.234nm correspondientes a  $\text{Ag}_2\text{O}$ . En dicha figura puede observarse una estructura rectangular de  $77\text{nm}^2$ , con la misma distancia interplanar y de crecimiento aglomerado de más estructuras de la misma forma geométrica. Por otra parte, la Fig 4.13 1c) muestra las aglomeraciones más cristalinas con un tamaño de partícula promedio de 26.55nm, con distancias interplanar de 0.25nm; el cual corresponde a partículas de  $\text{Ag}_2\text{O}$  [108].



**Fig. 4.13** Micrografías de Espectroscopia electrónica de trasmisión (TEM) de  $\text{AgNbO}_3$  impregnadas con  $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3$ .



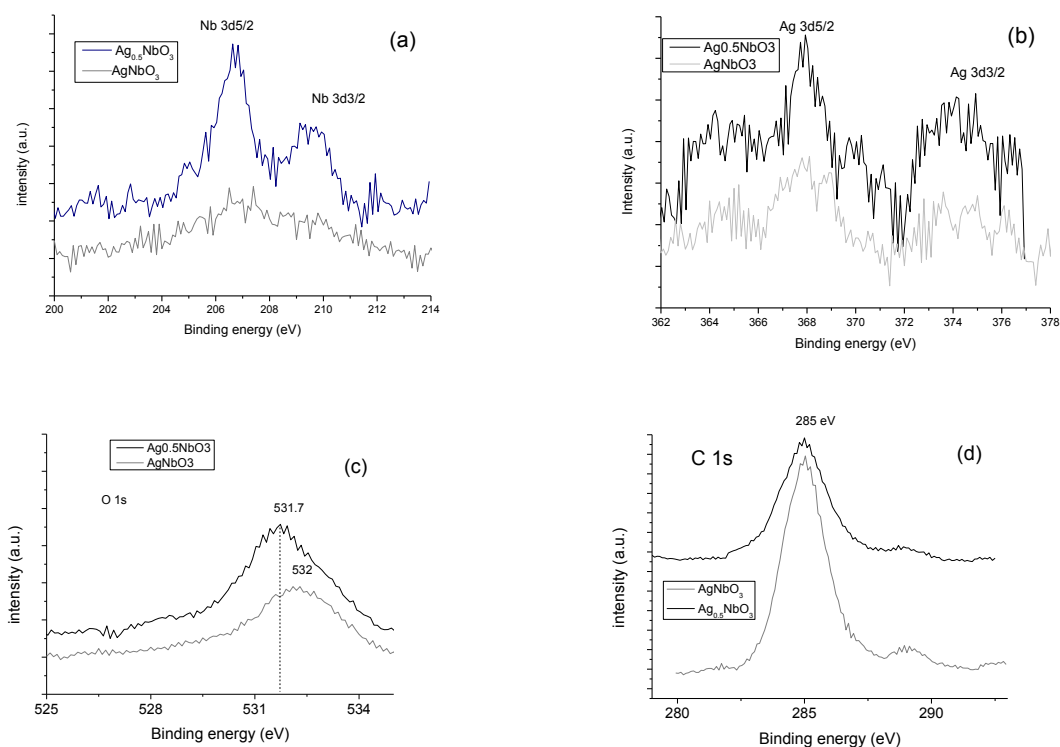
Se realiza un análisis mediante SEM para el sistema Rutenio-Rodio, soportado sobre niobato de Plata, con la variación de Plata Ag con  $x = 0.5$  ( $\text{RuO}_2 - \text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ ) con diferentes porcentos de mojado incipiente. El sistema  $1\% \text{RuO}_2 - 0.3\% \text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  muestra aglomeraciones más dispersas, como puede apreciarse en la Fig 4.14 (1a), donde se observan cristales rectangulares bien definidos, del orden de 42.67 nm en promedio (los tamaños fueron medidos directamente de la fotografía mediante escalamiento) aglomerados, con una distancia interplanar de 0.33nm (Fig 4.14 (2a)) que corresponden a la estructura de  $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  y, algunos cristales son de 0.17nm que son correspondientes a la presencia de  $\text{RuO}_2$  [108]. Para el sistema de plata  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  con óxido de rutenio  $\text{RuO}_2$  al 3% (Fig 4.14 (1b)), se observan rectángulos con aristas de forma variada. Dichos materiales muestran una distancia interplanar de 0.17 nm. En el caso del mayor porcentaje (Fig 4.14 (1c)), se observan aglomeraciones de cristales amorfos. Dicha característica se le atribuye a la relación de Plata, ya que deben de quedar vacancias en la estructura de la perovskita doble. La distancia interplanar de la cerámica es de 0.17nm[108].



**Fig. 4.5** Micrografías TEM de  $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3/\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  1a) 1%Ru, 1b) 3%Ru y 1c) 5%Ru todas con 0.3% de  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .

### 4.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

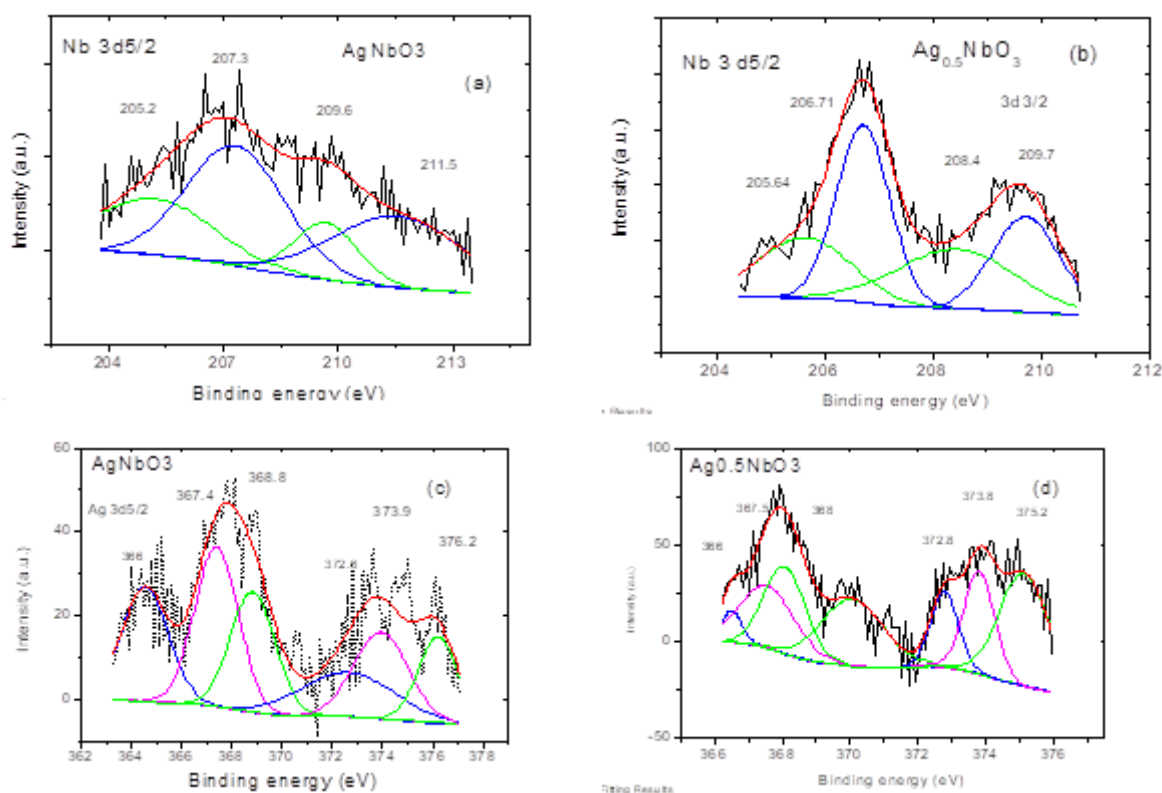
En la Fig 4.15 (a-d) se presentan los espectros característicos de alta resolución para Ag3d5/2, Nb 3d5/2, O 1s y C 1s de los soportes AgNbO<sub>3</sub> (a) y Ag<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> (b) en el intervalo de 0 a 1000 eV. Ambas muestras no presentan diferencias significativas. A partir de los espectros se determinó la composición química elemental en la superficie de los materiales. Está claro que ambas muestras presentan ligeras diferencias en los cambios químicos principalmente en Nb, Ag y O que reflejan cambios en el entorno químico debido a cambios en los estados químicos. Sin embargo, es importante señalar que la proporción de incorporada de Ag en el soporte promueve los cambios estructurales. Los espectros estrechos para O 1s son muy claros, en la Fig 5c. se puede ver el pico principal localizado a 531.7 y 532 eV para AgNbO<sub>3</sub> y Ag<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> respectivamente.



**Fig 4.15.** Espectros XPS de niobatos de plata preparados por la ruta de estado sólido a 900°C/8h. a) AgNbO<sub>3</sub> and b) Ag<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>.

Al analizar con más detalle, se observaron cambios en los espectros de los AgNbO<sub>3</sub> y Ag<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>. A partir de las Fig 4.17(a-d) se puede observar que los espectros de Nb son más

intensos cuando el contenido de Ag es bajo, esto podría atribuirse a una distorsión de la estructura con aumentos del contenido de Ag. El espectro de la región Nb 3d5/2 muestra dos dobletes principales, un doblete con picos ubicados en 205.6 y 208.4 eV y el otro doblete con picos en 206.7 y 209.7 eV, atribuidos a Nb en Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Nb en la estructura Ag<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> respectivamente como se puede observar en la Fig 4.16a. El espectro de la región Nb 3d5/2 en la Fig 4.17b muestra dos dobletes que tienen un ligero cambio, un doblete ubicado en 205.2 y 209.6 eV atribuido al Nb en Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el otro doblete ubicado en 207.3 y 211.5 eV debido al Nb en AgNbO<sub>3</sub>. Los espectros de la región Ag 3d5/2 revelan tres dobletes principales, el primero doblete ubicado en 366 y 372.8 eV, el seundo doblete en 367.3 y 373.8 eV y el tercer doblete en 370 y 375.2 eV como se observa en las Fig 4.17 c y d. Estos dobletes de atribuyen muy probablemente a la Ag como Ag<sub>2</sub>O además de Ag en el niobato (Ag<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub>) y algo de Ag<sup>+</sup> que ésta fuera de la estructura del niobato.



**Fig 4.16.** Análisis de XPS del AgNbO<sub>3</sub> preparado por estado sólido a 900°C/8 h. a) Ag 3d, b) Nb 3d, and c) O 1s.

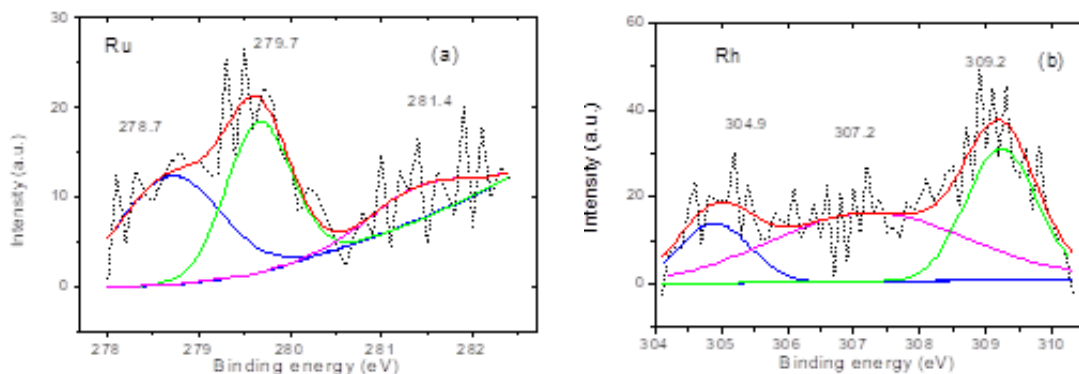
Como parte de la caracterización del estado químico y de la estructura electrónica de los catalizadores bimetálicos (Ru-Rh), se determinó la composición química elemental de los

electrocatalizadores (véase tabla 4.2). Los resultados indican que la cantidad de RuO<sub>2</sub> disperso fue mayor a la carga nominal ( $1.40 > \text{RuO}_2/\text{RhO}_2 < 2.83$ ) para el soporte AgNbO<sub>3</sub>, mientras que en los soportes de óxidos mixtos se observó una menor cantidad nominal de RuO<sub>2</sub> ( $\text{RuO}_2/\text{Rh}_2\text{O}_3=0.95$ ). Al realizar una comparación con los resultados de TEM, se observó una disminución en el porcentaje entre 20-35% respecto al valor nominal RuO<sub>2</sub>/Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin embargo, en ambos casos es evidente un exceso de RuO<sub>2</sub>.

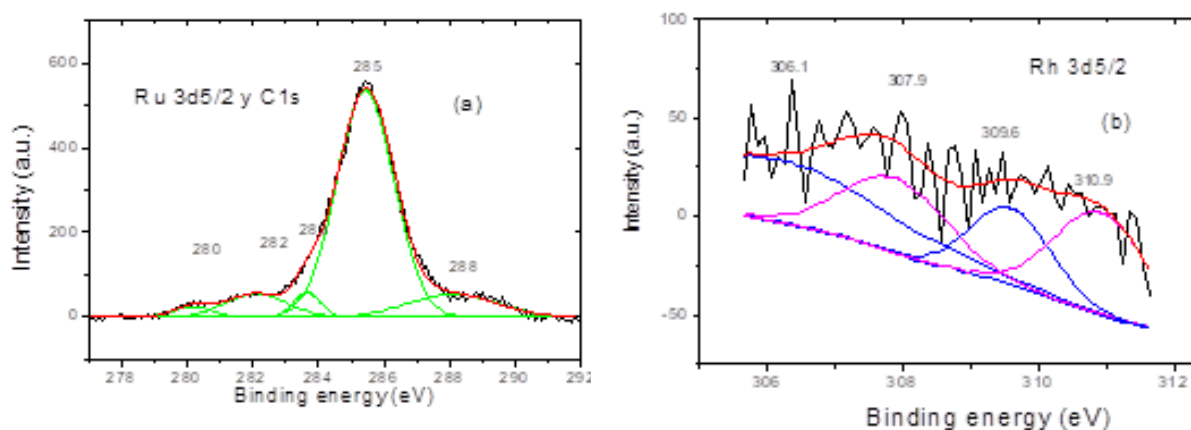
En la Fig 4.17(a-b) se presentan los espectros característicos de la muestra 1%RuO<sub>2</sub>-3RhO<sub>2</sub>/AgNbO<sub>3</sub>. Mediante esta técnica se confirmó la presencia de Ru en el intervalo de 278-282 eV, destacando la señal característica a 279.7 eV que se asocia con la presencia de RuO<sub>2</sub> [109,110], y la de 281.4 eV relacionada con el RuO<sub>3</sub>, mientras que la señal más destacada de Rh se encuentra con un ligero desplazamiento a 307.2 eV y se asocia con Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, una señal en 308.4 eV fue atribuido al RuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y a 309.2 eV se la asignó a RhNbO<sub>4</sub> [111]. La Fig 4.18(a-b) muestra los espectros para el catalizador 5%RuO<sub>2</sub>-3%Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AgNbO<sub>3</sub>, en esta muestra se encontraron señales similares, al identificar el pico de menor intensidad (en 309.8 eV), mismo que se atribuyó al Rh en RuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y que también fue identificado en el catalizador con 1%Ru.

**Tabla 4.2.** Análisis elemental de los catalizadores bimetálicos diseñados en este trabajo.

Muestra	Teórico	XPS
	RuO <sub>2</sub> /Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RuO <sub>2</sub> /Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1%RuO <sub>2</sub> -3Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AgNbO <sub>3</sub>	0.33	1.42
3%RuO <sub>2</sub> -3 Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AgNbO <sub>3</sub>	1.0	1.40
5%RuO <sub>2</sub> -3 Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /AgNbO <sub>3</sub>	1.6	2.83
1%RuO <sub>2</sub> -3 Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub>	0.33	1.32
3%RuO <sub>2</sub> -3 Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub>	1.0	1.17
5%RuO <sub>2</sub> -3 Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub>	1.6	0.95



**Fig 4.17.** Análisis de XPS de la fase bimetálica del catalizador 1%RuO<sub>2</sub>-3Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AgNbO<sub>3</sub> preparado por mojado incipiente y calcinado a 450°C/8 h. a) Ru and b) Rh.



**Fig 4.18.** Análisis de XPS de la fase bimetálica del catalizador 5%RuO<sub>2</sub>-3Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AgNbO<sub>3</sub> preparado por mojado incipiente y calcinado a 450°C/8 h. a) Ru and b) Rh.

## 4.4 ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA.

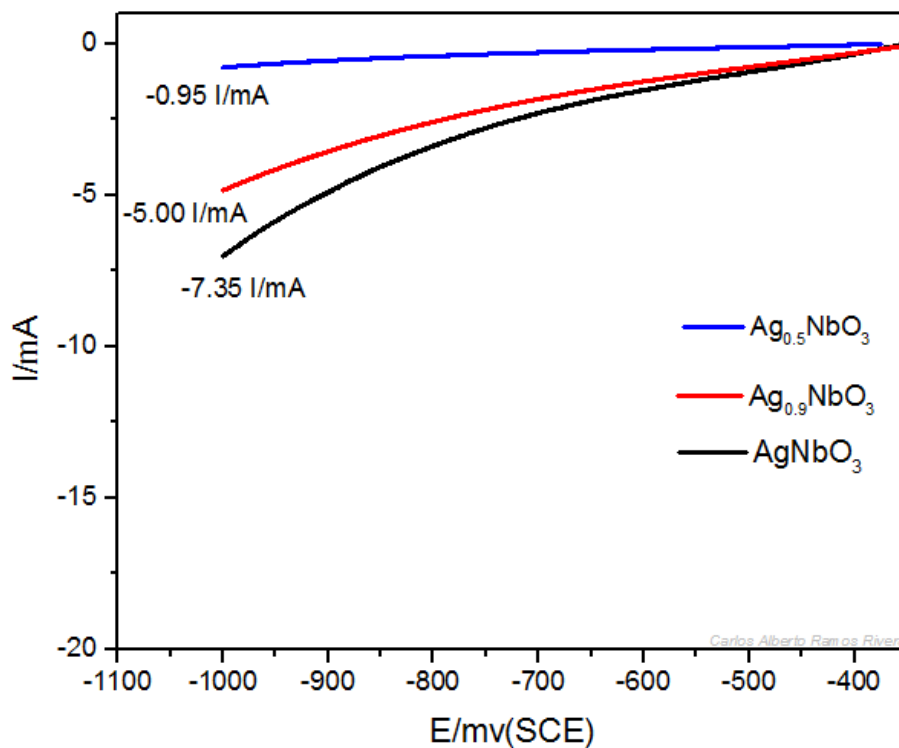
Con el fin de observar la actividad electrocatalítica de las muestras obtenidas a 900°C, mediante la ruta del estado sólido, éstas se sometieron a análisis de actividad electrocatalítica, utilizando solución de metanol y agua, en proporción 1:1, como agente de sacrificio en un reactor, donde 100mg del material es dispersado en una solución con una mezcla de etanol-agua, en proporción 1:1, donde el etanol es el reactivo de sacrificio, que desempeña la función de iniciador de la reacción de disociación [112]. Para la condición de reacción, la fuente de irradiación es una lámpara de mercurio con emisión primaria de 254nm, con intensidad de 2.2 mW/cm<sup>2</sup>.

### 4.4.1 Voltamperometría lineal de soportes (AgNbO<sub>3</sub>, Ag<sub>0.9</sub>NbO<sub>3</sub> y Ag<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>)

Los materiales obtenidos fueron evaluados en un analizador Potenciométrico Voltalab PGZ 301, equipado con una interfaz (software) Voltmaster 4, con una celda convencional de tres electrodos: electrodo de referencia de calomel, electrodo auxiliar de grafito y el electrodo de trabajo, con una placa de ITO con la película depositada de AgNbO<sub>3</sub> para evaluar sobre ésta.

Los electrodos son sumergidos en 100ml de solución electrolítica de KCl, concentración 0.1M. Todo lo anterior con el objetivo de conocer el intervalo del potencial donde se lleva a cabo la reducción para la evolución de H<sub>2</sub>, efectuándose estudios de corriente respecto al potencial aplicado, mediante la técnica de la voltamperometría lineal [113-118].

El primer material para evaluarse es la serie de los soportes de niobatos estequiométricos y no estequiométricos (Ag<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub>), como muestra a continuación la Fig 4.19.



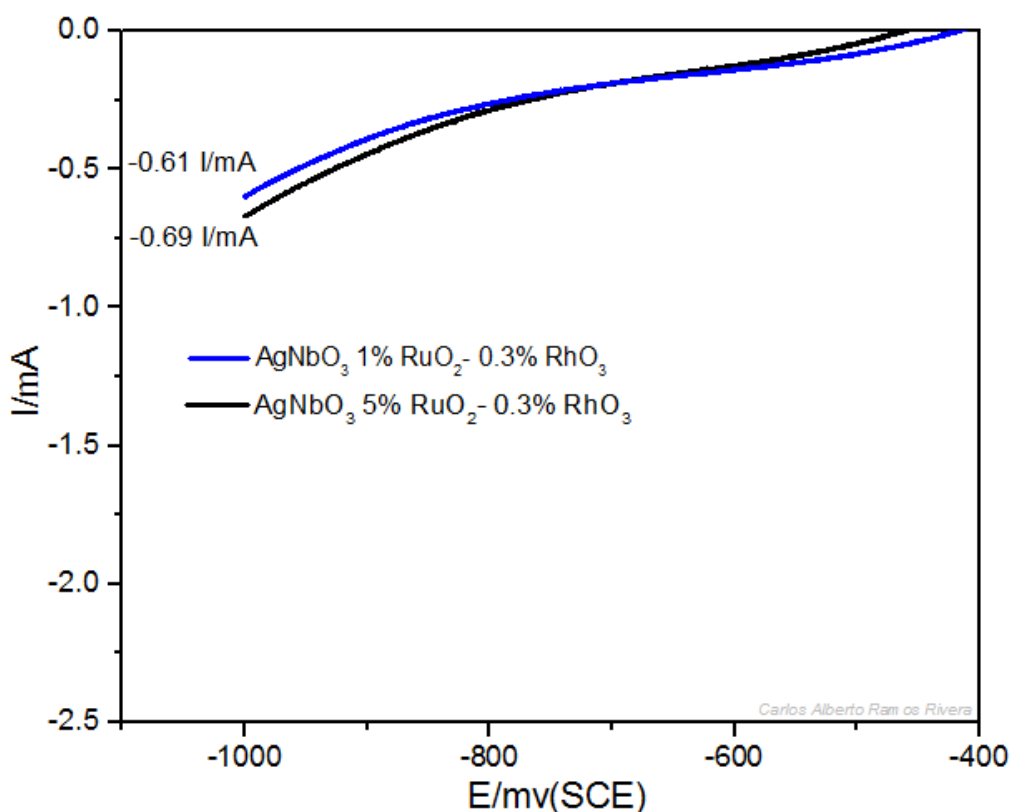
**Fig. 4.6** Voltagrama lineal de la serie de niobatos a  $900^\circ\text{C}$  con relaciones de estequiométricas de  $\text{Ag } x = 0, 0.9$  y  $0.5$ .

En dicho voltagrama puede observarse la diferencia de la corriente Farádica (*curvas de polarización*) de la serie; siendo la de mayor corriente la de  $\text{AgNbO}_3$  siendo ésta de  $-7.35\text{mA}$  a un potencial de  $-1000\text{mv}$ , seguido de cerca por el  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$ , el cual muestra una corriente generada de  $-5\text{ mA}$ , con un potencial de  $-999\text{mv}$ .

#### 4.4.2 Voltamperometría lineal de catalizadores de niobio impregnados ( $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{Ag}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ ).

Los sistemas obtenidos en relaciones de Ag/Nb de  $X = 0, 0.9$  y  $0.5$ , una vez impregnados, fueron sometidos a análisis de voltametría lineal, con el objetivo de comparar el potencial de reducción de los soportes de la Fig 4.1; Para fines prácticos se muestran en este apartado sólo las evaluaciones del  $\text{AgNbO}_3$  y el  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ , con impregnaciones porcentuales de 1,3 y 5% Ru y de 0.3%Rh

La Fig 4.20 muestra los potenciales obtenidos del material impregnado con  $\text{RuO}_2$  y  $\text{RhO}_3$ . Puede observarse el comportamiento de las curvas de polarización. Este comportamiento se obtiene bajo las mismas condiciones de evaluación que los soportes obtenidos; primero se evalúan el contenido porcentual de 1 y 5% de  $\text{RuO}_2$  y 0.3%  $\text{RhO}_3$ , con el objetivo de comparar la variación de potencial, en relación con la concentración de metal noble impregnado.



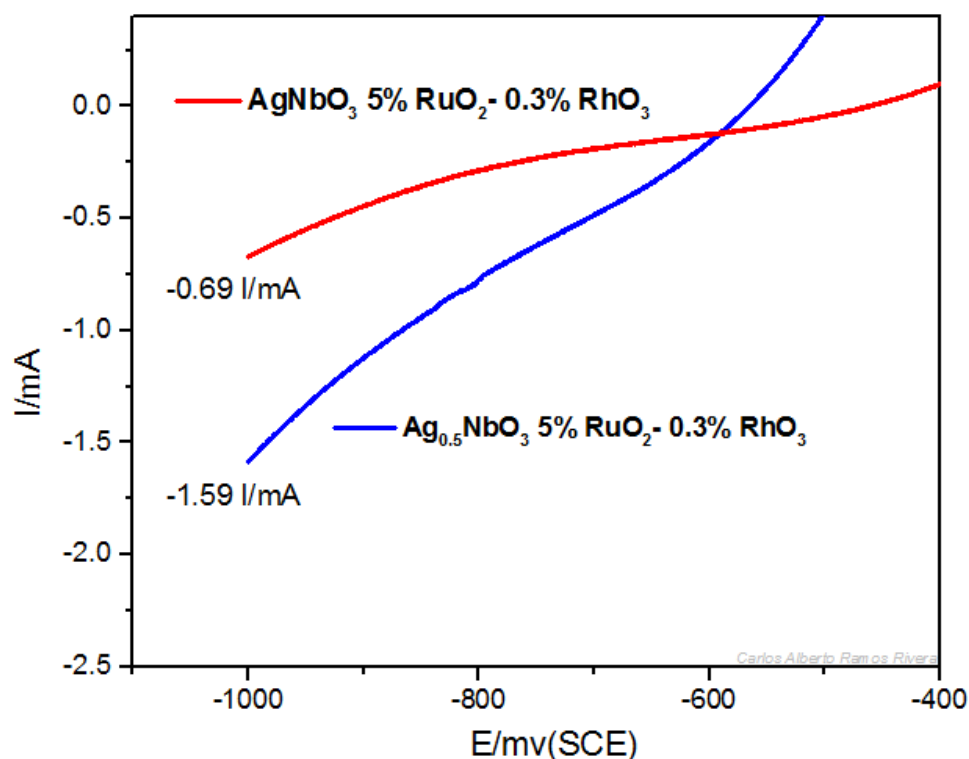
*Fig. 4.7 Voltametría lineal de óxidos de rutenio y rodio soportados en niobato de plata ( $\text{RuO}_2\text{-RhO}_3/\text{AgNbO}_3$ ).*



Puede observarse que el porcentaje de metal impregnado influye en la corriente farádica, ya que se presenta un cambio del potencial de reducción, donde el sistema impregnado al 5%Ru-0.3%Rh presenta un incremento de potencial del 13%, en comparación con el sistema 1%Ru-0.3%Rh.

Todo lo anterior confirma que la composición porcentual del binomio de los óxidos metálicos influye en el comportamiento fotocatalítico, de manera que se ve afectado el potencial de reducción, para llevarse a cabo la evolución de  $H_2$  [115-118].

A partir de los dos análisis anteriores, se llevó a cabo el análisis de potencial entre el sistema de  $AgNbO_3$  y  $Ag_{0.5}NbO_3$  impregnados con  $RuO_2-RhO_3$  (5%Ru y 0.3%Rh en ambos sistemas), para observar el comportamiento reductivo mediante el potencial aplicado. En la Fig 4.21 se muestran los resultados obtenidos.



**Fig. 4.8** Voltagrama comparativo del sistema  $AgNbO_3$  y  $Ag_{0.5}NbO_3$  con impregnaciones porcentuales iguales de Ru-Rh.

Es evidente, al ser sometidos ambos sistemas de óxidos mixtos impregnados, que el de mayor potencial de reducción está presente en el sistema de  $RuO_2-Rh_2O_3/Ag_{0.5}NbO_3$ , ya que la

diferencia de potencial presente en éste es de un 130%, en comparación con el sistema  $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3/\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ . Una vez más es apreciable la influencia de la impregnación presente en los sistemas de niobatos de Plata.

Finalmente, se llevó a cabo la comparativa entre el sistema de  $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3/\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  con impregnaciones porcentuales del 1,3 y 5% de  $\text{RuO}_2$  y 0.3%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , con el objeto de observar los potenciales presentes afectados por la variación anteriormente mencionada. Todo ello se puede apreciar en la Fig 4.22. La diferencia de potencial puede observarse que es mayor en el sistema impregnado al 5%  $\text{RuO}_2$ . En comparación con los sistemas de 1% y 3%, la variación es del 106%, en comparación con el sistema  $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3/\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  al 1%  $\text{RuO}_2\text{-0.3% Rh}_2\text{O}_3$ . Por otra parte, en comparación con el sistema  $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3/\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  al 3%  $\text{RuO}_2\text{-0.3% Rh}_2\text{O}_3$  fue del 87%.

La capacidad reductora influenciada por la impregnación es notoria en todos los sistemas anteriormente citados, por lo cual se confirma lo observado en la electrocatálisis evaluada en las secciones antes citadas.

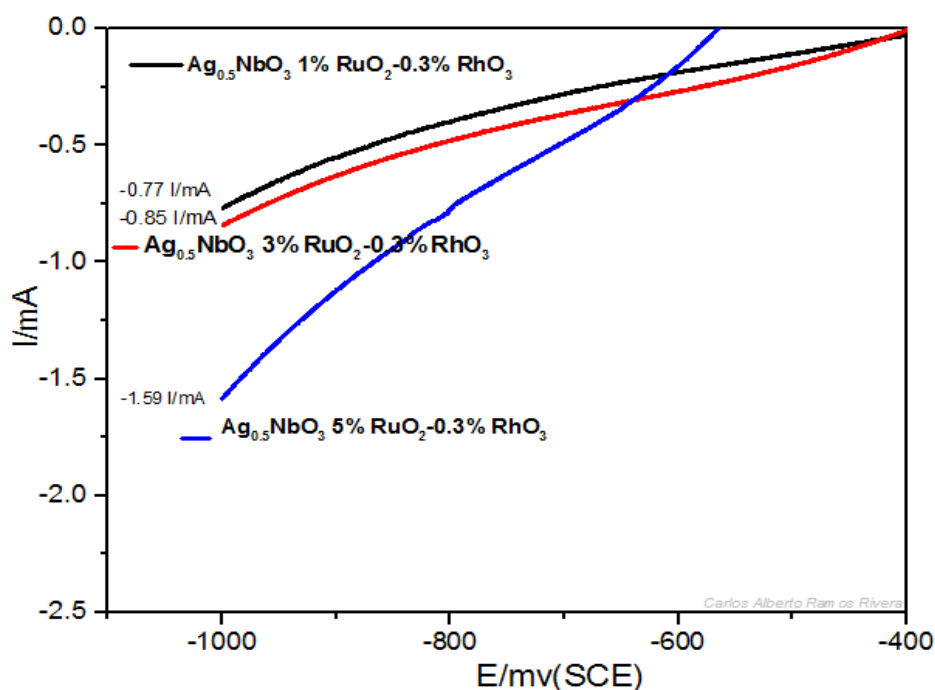


Fig. 4.9 Voltametría lineal del sistema  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  impregnados al 1,3 y 5%  $\text{RuO}_2$ .

## 4.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [101] Patrick Rozier, Olivier Szajwaj, Crystal chemistry in the  $\text{Ag}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  system  $\text{AgNbO}_3$  structure determination. *Journal of solid state chemistry* 181(2008)228-234.
- [102] A. Kania, A. Niewiadomski, S. Miga, I. Jankowska-Sumara, M. Pawlik, Z. Ujma, J. Koperski, J. Suchaniez. Silver deficiency and excess effects on quality, dielectric properties and phase transitions of  $\text{AgNbO}_3$  ceramics. *Journal of the European ceramic Society*, 34(2014)1761-1770.
- [103] Tingsong Zhang, Chenyang Zhang, Ling Wang, Yisheng Chai, Shipeng Shen, Young Sun, Hongming Yuan, Shouhua Feng. Low Temperature phase transition in  $\text{AgNbO}_3$ . *Journal of the American ceramic Society*, 97(2014)1895-1898.
- [104] S. Kishore, K. Tintu, P. Reji, P. Tae-Joo. Transition metal (Fe, Co and Ni) oxide nanoparticles grafted graphitic carbon nitrides as efficient optical limiters and recyclable photocatalysts. *Applied Surface Science*.308(2014)139-143.
- [105] Leifei Yang, Junbo Liu, Haibo Chang, Shanshan Tang. Enhancing the visible-light-induced photocatalytic activity of  $\text{AgNbO}_3$  by loading Ag @ AgCl nanoparticles. *Royal Society of Chemistry*. 5(2015)59970-59975.
- [106] Hideky Kato, Hisayoshi Kobayashi, Akihiko Kudo. Role of  $\text{Ag}^+$  in the band structures and photocatalytic properties of  $\text{AgMO}_3$  (M: Ta and Nb) with the perovskite structure. *The journal of physical chemistry*, 106(2002)12441-12447.
- [107] A. Kudo. Development of photocatalysts materials for water splitting. *International Journal of hydrogen energy*, 31(2006)197-202.
- [108] Arquímedes Cruz López, Santiago Iván Suárez-Vázquez, Dora Alicia Solís-Casados, Carlos Alberto Ramos-Rivera, Rodolfo Zanella. Characterization of  $\text{RuO}_2\text{-Rh}_2\text{O}_3$  supported on  $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$ ; at X= 0, 0.1 and 0.5 for the  $\text{H}_2$  production. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 107(2020)104806.
- [109] A. Cruz-López, A. C. Limón Pozos, S. Iván Suárez Vázquez, R. Zanella, R. Gómez, Zn-Ge oxynitride based nano photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Material Research Bulletin*, 83 (2016) 603-608.
- [110] F. A. Rodríguez, E. P. Rivero, L. Lartundo-Rojas, I. González, Preparation and characterization of  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ -doped  $\text{Ti/RuO}_2\text{-ZrO}_2$  for dye decolorization by means of active chlorine. *J Solid State Electrochem*. 18 (2014) 3153-31652.

- [111] Lidiya S. Kibis, Andrey I. Stadnichnko, Sergey V. Koscheev, Vladimir I. Zaikovskii, Aderi I. Boronin, XPS study of nanostructured rhodium oxide film comprising  $\text{Rh}^{4+}$  species, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 19142-19150.
- [112] S. Ekambaran. Photoproduction of clean  $\text{H}_2$  or  $\text{O}_2$  from water using oxide semiconductors in presence of sacrificial reagent. *Journal of alloys and compounds*, 448(2008)238-245.
- [113] Naoki Arai, Nobuo Saito, Hiroshi Nishiyama, Kazunari Domen, Hisayoshi Kobayashi, Kazunari Sato, Yasunobu Inoue. Effects of divalent ion ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , and  $\text{Be}^{2+}$ ) doping on photocatalytic activity of ruthenium oxide-loaded gallium nitride for water splitting. *Catalysis Today*, 129(2007)407-413.
- [114] Akira Fujishima, Xintong Zhang, Donald A. Tryc.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis and related surface phenomena. *Surface science reports*, 63(2008) 515-582.
- [115] R. Dagher, P. Drogui, D. Robert. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 238(2012)41-52.
- [116] Ugur Unal, Shintaro Ida, Kenji Shimogawa, Ozge Altuntasoglu, Kazuyoshi Izawa, Chikako Ogata, Taishi Inoue, Yasumichi Matsumoto. Electrochemical behavior of  $\text{Ag}^+$  intercalated layered oxides. *Journal of electroanalytical chemistry*, 595(2006)95-102.
- [117] Xia Cao, Yu Han, Caizhen Gao, Ying Xu, Xiaomin Huang, Magnus Willander, Ning Wang., Highly catalytic PtNiCu nanochains for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 9(2014)301-308.
- [118] Xiaoman Niu, Qunwei Tang, Benlin He, Peizhi Yang. Robust and stable ruthenium alloy electrocatalysis for hydrogen evolution by seawater splitting. *Electrochimica acta*, 208(2016)180-187.



---

## CONCLUSIONES

---



## 5.1 CONCLUSIONES

1. En este trabajo se obtuvo de manera exitosa la síntesis y el estrechamiento del ancho de banda. Por otra parte, mediante la caracterización se identificó los materiales cerámicos de  $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  y  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ , partiendo de plata grado electrolítica e impregnados posteriormente con óxidos de metales nobles de  $\text{RuO}_2$  y  $\text{RhO}_3$  como sitios promotores en la evolución de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  en la superficie del material fotocatalizador ( $\text{AgNbO}_3$ ,  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  y  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ ).
2. La comparación de los niobatos en las diferentes proporciones estequiométricas, temperaturas y rampas de temperaturas afectan en la actividad fotocatalítica presente en los materiales, dichos materiales son activos tanto en la región visible como en las regiones UV, siendo más favorable la actividad y evolución de  $\text{H}_2$  en esta última región.
3. Los resultados de difracción de rayos X (DRX) confirmaron la formación de  $\text{AgNbO}_3$  en las primeras soluciones con diferentes tratamientos térmicos, las posteriores soluciones de estado sólido presentaban las faces características de la doble perovskita; a excepción de la solución sólida de  $\text{AgNbO}_3$  a tratamiento térmico de  $900^\circ\text{C}$  con velocidad de calentamiento a  $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  en la que está presente la fase conjunta de  $\text{Ag}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  lo cual según los UV-Vis presenta un band gap de 1.4 eV siendo este más activo en la región ultravioleta.
4. De igual forma, los DRX confirmaron la obtención de material cerámico de  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  y  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  sintetizados a  $900^\circ\text{C}$  con una rampa de  $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ .
5. Se obtuvieron nanopartículas del orden de 8 nm y menores presentes en el  $\text{AgNbO}_3$  según lo evidenciado por la Espectroscopía electrónica de transmisión (TEM), además de observarse una aglomeración compacta en el material. Por otra parte, el  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$  presenta nanopartículas con un tamaño del orden de 12 a 28 nm con una aglomeración similar al  $\text{AgNbO}_3$ ; el  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$  presenta una dispersión mayor a la de los materiales anteriores de nanopartícula del orden de 16-20nm.

## 5.2 RECOMENDACIONES.

Continuar con el estudio de UV- vis para observar a más profundidad el comportamiento.

Aplicar más modificaciones estequiométricas al material, para efectuar estudios futuros en relación con su comportamiento foto y electrocatalítico.

Aplicar el sistema en descontaminación de aguas, ya sea residuales o agua potable en conjunto con lámparas de UV (se puede realizar un estudio al respecto aplicado a la descontaminación o desinfección de agua potable).