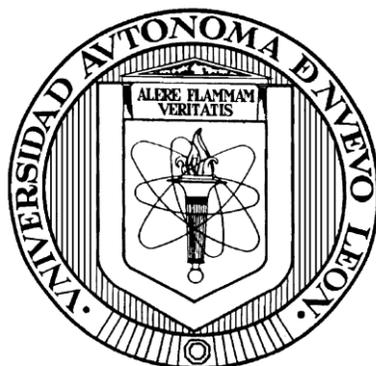


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**DISPERSIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE NÍQUEL Y RUTENIO POR
ELECTROLESS SOBRE TANTALATOS DE ESTRONCIO CON DIFERENTE
TEXTURA Y SU INFLUENCIA EN LA FOTOPRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

Por

CLAUDIA LORENA COMPEÁN GONZÁLEZ

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

Octubre 2014.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1	3
1.1 ANTECEDENTES	3
1.1.1 Importancia del desarrollo de fuentes de energía alterna	3
1.1.2 El hidrógeno como portador energético.....	4
1.1.3 Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua	5
1.1.4 Materiales para fotoproducción de hidrógeno.....	9
1.1.4.1 Materiales con estructura laminar.....	11
1.1.5 Estrategias para mejorar la fotoproducción de hidrógeno.....	14
1.1.6 Técnicas para el depósito de cocatalizadores	21
1.1.7 Electroless como método alternativo para el depósito de cocatalizadores.....	22
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	29
1.3 HIPÓTESIS	30
1.4 OBJETIVOS	30
1.4.1 Objetivo General.	30
1.4.2 Objetivos Específicos.....	30
CAPITULO 2	32
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	32
2.1 Síntesis de los materiales	33
2.1.1 Síntesis de $Sr_2Ta_2O_7$ por reacción en estado sólido.	33
2.1.2 Síntesis de $Sr_2Ta_2O_7$ por reacción de combustión.....	35
2.2 Caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).....	37
2.3 Modificación de los materiales mediante la técnica de electroless	38
2.4 Oxidación parcial y total de nanopartículas.....	40
2.5 Caracterización Estructural	40
2.6 Análisis Morfológico	41
2.7 Determinación de Propiedades Texturales	42
2.8 Determinación de Propiedades ópticas	43

2.8.1 Espectroscopia de UV-Vis.....	43
2.8.2 Espectroscopia de fluorescencia	44
2.9 Evaluación Fotocatalítica para producción de Hidrógeno	45
CAPÍTULO 3	47
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	47
3.1 Síntesis.....	47
3.1.1 Material con Textura Lisa (TL)	47
3.1.2 Material con Textura Porosa (TP).....	49
3.2 Propiedades Texturales.....	54
3.3 Análisis morfológico	56
3.4 Modificación mediante la técnica de Electroless.....	57
3.4.1 Depósitos de Níquel	58
3.4.2 Depósitos de Rutenio	65
3.5 Propiedades ópticas	70
3.6 Evaluación Fotocatalítica para producción de Hidrógeno.	74
3.6.1 Producción de hidrógeno de los materiales modificados con níquel.	75
3.6.2 Producción de hidrógeno de los materiales modificados con rutenio	78
3.6.3 Producción de hidrógeno con los cocatalizadores parcial y totalmente oxidados.	80
CAPÍTULO 4	92
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	92
4.1 CONCLUSIONES	92
4.2 RECOMENDACIONES.....	94
ANEXO A.....	95
ANEXO A.....	96
ANEXO B	105
5. REFERENCIAS	108

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. 1 Propiedades de los Materiales utilizados con cocatalizadores de níquel para procesos fotocatalíticos de producción de H ₂	19
TABLA 1. 2 Propiedades de los Materiales utilizados con cocatalizadores de rutenio para procesos fotocatalíticos de producción de H ₂	21
TABLA 2. 1 Componentes y concentraciones de los baños de Níquel.....	39
TABLA 2. 2 Componentes y concentraciones de los baños de Rutenio	39
TABLA 3. 1 Condiciones exploradas para la deposición de Níquel.....	59
TABLA 3. 2 Condiciones exploradas para la deposición de Rutenio.....	65
TABLA 3. 3 A _{BET} de los materiales antes y después de las reacciones de electroless.....	68
TABLA 3. 4 Mejores resultados obtenidos en ambas texturas por condición	89
TABLA 3. 5 Comparación de los resultados obtenidos con otros trabajos realizados sobre el Sr ₂ Ta ₂ O ₇	90
TABLA A.1 Proporciones utilizadas de disolventes para la síntesis por reacción de combustión	96
TABLA A.2 Proporciones estequiométricas Acetato de estroncio- Etóxido de Tantalio.....	101
TABLA A. 3 Contenido de las fases Sr ₂ Ta ₂ O ₇ y SrTa ₂ O ₆ a 600 y 700°C.....	104
TABLA B. 1 Tasas de producción de H ₂ de los materiales evaluados (μmoles h ⁻¹ g ⁻¹)....	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Principales procesos de fotocatalisis en un semiconductor.	7
Figura 1.2 Posiciones de banda de varios semiconductores en contacto con una solución acuosa a pH=1 y sus energías de band gap.	8
Figura 1. 3 Estructura ideal tipo Perovskita ABO_3	11
Figura 1. 4 Estructura de bandas del $Sr_2Ta_2O_7$ y el cocatalizador NiO.....	13
Figura 1. 5 Diagrama esquemático del mecanismo del proceso fotocatalítico, formación de los pares electrón-hueco, cuando la superficie del fotocatalizador se ha modificado mediante la adición de un cocatalizador.	17
Figura 1. 6 Mecanismo del depósito de metales mediante la reacción de electroless..	24
Figura 2. 1 Diagrama de flujo general del desarrollo experimental.	32
Figura 2. 2 Diagrama de flujo de la reacción de combustión.	36
Figura 3. 1 Patrones de difracción del $Sr_2Ta_2O_7$ sintetizado por reacción de estado sólido.	47
Figura 3. 2 Diagrama de fases del sistema SrO-Ta ₂ O ₅	49
Figura 3. 3 Patrones de difracción del material sintetizado por el método de combustión	49
Figura 3. 4 Espectros de infrarrojo de la reacción de combustión.	50
Figura 3. 5 Isotermas de adsorción-desorción de los materiales sintetizados.	54
Figura 3. 6 Distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados.	55

Figura 3. 7 Imágenes de MEB de los materiales obtenidos	56
Figura 3. 8 Cantidad de Ni (% en peso) depositado en función del tiempo y la temperatura de depósito utilizando el agente reductor DMAB.....	60
Figura 3. 9 Cantidad de Ni (% en peso) depositado en función del tiempo y la temperatura de depósito utilizando el agente reductor hidracina.....	62
Figura 3. 10 Depósitos de Níquel realizados mediante la técnica de electroless utilizando el agente reductor DMAB.	63
Figura 3. 11 Depósitos de Níquel realizados mediante la técnica de electroless utilizando el agente reductor hidracina.....	64
Figura 3. 12 Cantidad de Ru (% en peso) depositado en función del tiempo y la temperatura de depósito utilizando el agente reductor hidracina.....	66
Figura 3. 13 Depósitos de Rutenio realizados mediante la técnica de electroless utilizando el agente reductor hidracina.....	67
Figura 3. 14 Cambios en el tamaño de partícula	68
Figura 3. 15 Valores de absorción de los materiales sintetizados.....	70
Figura 3. 16 Espectros de absorción UV-Vis y emisión a 210 nm con diferentes porcentajes de depósito de níquel y rutenio.....	72
Figura 3. 17 Producción de H ₂ del Sr ₂ Ta ₂ O ₇ sin depósitos.....	74
Figura 3. 18 Producción de H ₂ del Sr ₂ Ta ₂ O ₇ con níquel	76
Figura 3.19 Producción de H ₂ del Sr ₂ Ta ₂ O ₇ con rutenio	78
Figura 3. 20 Producción de H ₂ del Sr ₂ Ta ₂ O ₇ con textura porosa a) NiOx y b) NiO.....	80

Figura 3. 21 Producción de H ₂ del Sr ₂ Ta ₂ O ₇ con textura porosa con níquel metálico, NiOx y NiO.....	82
Figura 3. 22 Producción de H ₂ del Sr ₂ Ta ₂ O ₇ de textura porosa a) RuOx y b) RuO.	83
Figura 3. 23 Producción de H ₂ del Sr ₂ Ta ₂ O ₇ con textura porosa con rutenio metálico, RuOx y RuO.....	85
Figura 3. 24 Mecanismo de difusión del oxígeno para la formación del óxido metálico y estructura de las partículas en los diferentes estados de oxidación.....	87
Figura A.1 Patrones de difracción del material sintetizado por el método de combustión a) SC1 (1:0), b) SC2 (1:1) y c) SC3 (0:1).....	98
Figura A.2 Espectros de infrarrojo a) SC1 (1:0), b) SC2 (1:1) y c) SC3 (0:1).	99
Figura A.3 Imágenes de los materiales obtenidos mediante la reacción de combustión a) SC1 (1:0), b) SC2 (1:1) y c) SC3 (0:1).....	100
Figura A.4 Patrones de difracción del material sintetizado por el método de combustión a) SC4 (0:1 + 50% Sr) y b) SC5 (0:1 + 70% Sr)	102
Figura A.5 Espectros de infrarrojo a) SC4 (0:1 + 50% Sr) y b) SC5 (0:1 + 70% Sr)	102
Figura A.6 Imágenes de los materiales obtenidos mediante la reacción de combustión a) SC4 (0:1 + 50% Sr) y b) SC5 (0:1 + 70% Sr)	103
Figura B. 1 Producción de H ₂ del Sr ₂ Ta ₂ O ₇ con textura porosa con depósitos de níquel.	106

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es el combustible ideal para el futuro, ya que es limpio, con alta eficiencia energética y es abundante en la naturaleza. El hidrógeno es un vector, ya que no existe aislado en la naturaleza, y no se puede extraer de ningún sitio a bajo costo. Esto significa que si queremos usar hidrógeno para cualquier fin, primero hemos de generarlo, proceso en el que siempre se consume más energía de la que se obtiene después al usarlo. Aunque se pueden utilizar varias tecnologías para generar hidrógeno, sólo algunas de ellas se pueden considerar amigables con el medio ambiente [1] .

La descomposición fotocatalítica es un área atractiva que permite obtener hidrógeno como recurso energético limpio y renovable. La separación del agua para obtener hidrógeno y oxígeno utilizando la energía solar en presencia de fotocatalizadores ha sido estudiada durante mucho tiempo como un posible medio de producción limpia de combustible y a gran escala [2]. Sin embargo, la eficiencia de los fotocatalizadores estudiados para este sistema no supera el 2.5 %, valor muy alejado del 30% necesario para su aplicación práctica [3]

Por lo tanto, es necesario seguir trabajando en el desarrollo de materiales fotocatalíticos más eficientes. Para ello emplean técnicas similares a las utilizadas para

otras aplicaciones de fotocatalisis, es decir, cambios en la morfología, cristalinidad, dopaje, ingeniería de defectos, uso de cocatalizadores por mencionar algunos.

Aunque algunos de los fotocatalizadores desarrollados hasta la fecha (por ejemplo, los tantalatos) pueden descomponer el agua sin un cocatalizador, la mayoría requieren la adición de un cocatalizador adecuado (tal como NiOx y RuO₂) para obtener una alta actividad y velocidades de reacción razonables.

En la mayoría de los casos el depósito de los cocatalizadores se ha realizado mediante el método de impregnación a partir de soluciones, sin embargo, este método requiere de pre-tratamientos de reducción y subsecuente oxidación en atmósferas de H₂ y O₂ respectivamente, además que es difícil de controlar la dispersión y el tamaño de las partículas.

En este trabajo se sintetizó el tantalato de estroncio, Sr₂Ta₂O₇, mediante reacción en estado sólido y reacción de combustión con la finalidad de obtener dos texturas diferentes para analizar el efecto de las mismas en las reacciones para el depósito de nanopartículas de Ni y Ru por electroless en diferentes porcentajes. Posteriormente dichos depósitos se oxidaron a diferentes temperaturas en una atmósfera de aire, comparando diferentes especies de Ni y Ru (Metálico, parcial y totalmente oxidado) que actuaron como cocatalizadores, buscando incrementar la actividad de tantalato de estroncio en la reacción de producción de hidrógeno a partir de agua pura bajo radiación UV.

CAPÍTULO 1

1.1 ANTECEDENTES

1.1.1 Importancia del desarrollo de fuentes de energía alterna

En los últimos 50 años, las concentraciones de gases invernadero han ido incrementando rápidamente como consecuencia de las actividades antropogénicas. El uso generalizado de los combustibles fósiles, el debilitamiento de la capa de ozono y la destrucción de las masas forestales están favoreciendo el aumento de la temperatura de la Tierra, provocando cambios drásticos en el clima mundial y haciéndolo cada vez más impredecible

Con la situación energética actual, caracterizada por una dependencia casi total de combustibles fósiles y de la energía nuclear y, ante los riesgos por contaminación nuclear, las amenazas del previsible agotamiento de los recursos fósiles y del calentamiento global del planeta, a la par que se mantienen las crecientes exigencias energéticas de la sociedad actual, es imprescindible encontrar una fuente energética capaz de suplir a las anteriores, ya que el resto de energías (eólica, hidráulica, etc.), a pesar del enorme desarrollo experimentado en los últimos años, son incapaces de cubrir los requerimientos actuales.

1.1.2 El hidrógeno como portador energético

La producción de hidrógeno es un proceso clave para la generación de electricidad en el futuro, este gas se combina con oxígeno gaseoso para producir agua, liberándose en el proceso una cantidad sustancial de energía:



Las ventajas del hidrógeno como fuente energética, no residen únicamente en el hecho de ser una materia prima prácticamente inagotable, cuyo calor de combustión con oxígeno es bastante superior al de los combustibles fósiles, su combustión no produce CO₂, sino exclusivamente vapor de agua, lo que le convierte en un candidato ideal para la reducción del llamado “efecto invernadero”.

El hidrógeno es un portador de energía que, como la electricidad, debe ser generado a partir de otras fuentes de energía tales como los combustibles fósiles, la energía nuclear o la energía renovable. Las técnicas más comunes para producir hidrógeno (termoquímicas o electrolíticas) tienen una eficiencia de 60% a 70%, basada en el poder calorífico inferior del hidrógeno [4]. Actualmente, el hidrógeno se produce mayoritariamente a partir de combustibles fósiles, siendo necesario desarrollar procesos que no generen emisiones de CO₂ [5].

Una ruta muy interesante para producir hidrógeno de un modo renovable se basa en la disociación del agua por medio de la radiación solar actuando sobre algunos semiconductores, denominados fotocatalizadores [6].

El hidrógeno generado a partir de agua utilizando energía solar, es el principal candidato para un portador de energía renovable y ambientalmente seguro debido a las siguientes razones:

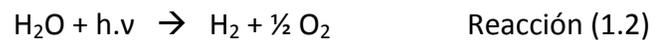
- ✓ La tecnología solar para producción de hidrógeno es relativamente simple y, por lo tanto, se espera que el coste de dicho combustible sea sustancialmente menor que el precio actual de la gasolina.
- ✓ La única materia prima para la producción de hidrógeno mediante energía solar es el agua y un fotocatalizador.
- ✓ Grandes áreas del globo terráqueo tienen fácil acceso a la energía solar, que es la única fuente de energía necesaria para la generación de hidrógeno con esta tecnología [5].

1.1.3 Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua

Los estudios en el ámbito de la descomposición de agua comenzaron con los trabajos de Fujishima y Honda[7]. Dichas investigaciones se basaron en la producción fotoelectroquímica de H_2 mediante la utilización de TiO_2 excitado con luz UV como fotoánodo donde se producía O_2 y Pt como cátodo donde se producía H_2 [8].

A partir de estos y otros trabajos, surgió un gran interés por la investigación de la descomposición fotocatalítica del agua con el fin de eliminar el aporte de energía eléctrica y, de esta forma, obtener hidrógeno mediante un método limpio.

Dado que el agua pura no absorbe la luz solar, el proceso de ruptura de la molécula de agua en sus componentes (H_2 y O_2) necesita la incorporación de un fotocatalizador capaz de absorber la radiación para llevar a cabo la siguiente reacción.



Donde $h.v$ es la energía del fotón (eV).

El proceso fotocatalítico implica la excitación de un material semiconductor con fotones cuya energía sea igual o mayor a la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de dicho material, conocida como banda prohibida o E_g . Esto produce la excitación de un electrón (e^-) de la banda de valencia a la banda de conducción generándose un hueco (h^+) en la primera, como se muestra en la figura 1.1 (i). Estos pares hueco-electrón pueden romper la molécula de agua (fotoelectrólisis) o generar radicales libres (ej. OH^-) capaces de inducir reacciones secundarias (fotocatálisis). Un fotocatalizador efectivo sería aquel que puede utilizar estos huecos y electrones de manera eficiente [9].

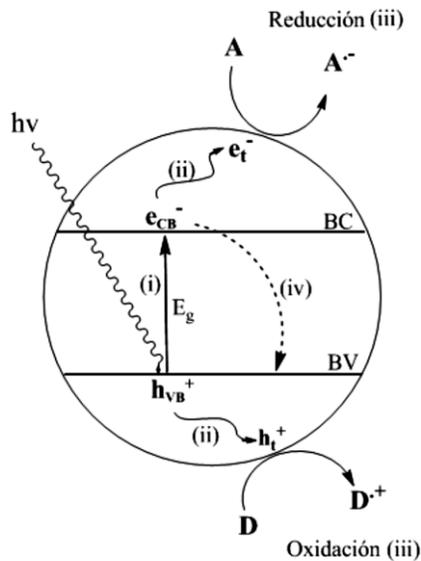


Figura 1. 1 Principales procesos de fotocatalisis en un semiconductor.

- (i) Absorción de un fotón y generación de los portadores de carga. (ii) Separación de cargas y migración a los sitios de reacción. (iii) Reacciones químicas sobre la superficie. (iv) Recombinación de las cargas [10].

Los portadores de carga e^- y h^+ fotogenerados, impulsados por el gradiente eléctrico, migran hacia la interface donde el electrón excitado reduciría a una sustancia aceptora, y el hueco oxidaría a una sustancia donadora (figura 1.1 ii y iii). En caso de ausencia de campo eléctrico, se recombinan rápidamente, en pocos nanosegundos (figura 1.1 iv), disipando la energía en forma de calor, o con la emisión de un fotón.

La estructura electrónica de un semiconductor juega un papel clave en la reacción fotocatalítica. Para que la producción de hidrógeno tenga lugar, es necesario que el nivel energético de la banda de conducción (BC) sea más negativo que el nivel energético o potencial de reducción de H_2O (E_{H_2/H_2O}), mientras que el nivel de energía de la banda de valencia (BV) debe ser más positivo que el nivel energético o potencial

de la oxidación de H_2O ($E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$) [11]. En la figura 1.2 se muestran los valores de bandas de algunos materiales empleados en los procesos fotocatalíticos y el tipo de reacción que favorecen debido a sus potenciales.

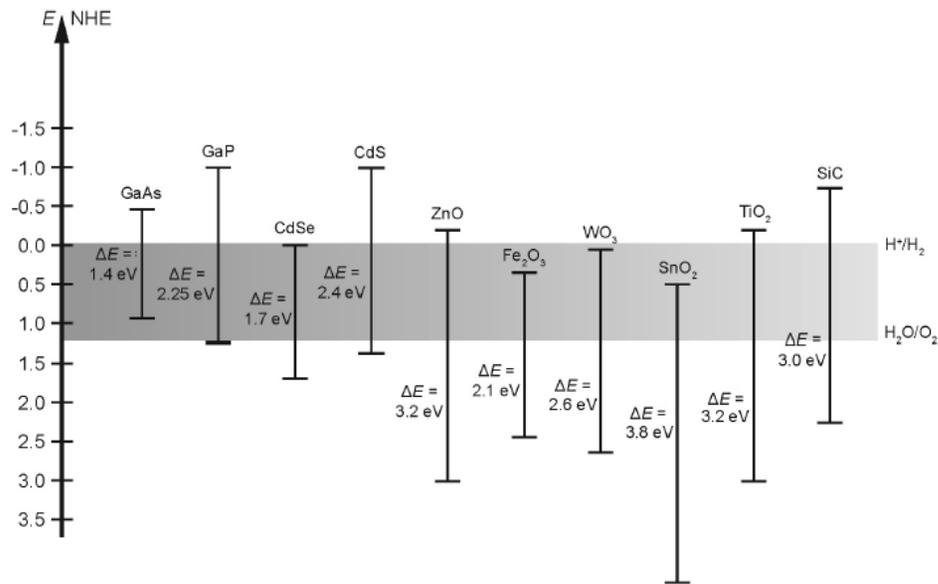


Figura 1. 2 Posiciones de banda de varios semiconductores en contacto con una solución acuosa a pH=1 y sus energías de band gap [12].

Para la descomposición electroquímica del agua se requiere una diferencia de potencial de al menos 1.23 eV entre el ánodo y el cátodo. Esta diferencia de potencial es equivalente a la energía de un fotón con una longitud de onda alrededor de 1010 nm, que podría ser aportada por la luz visible. Sin embargo, el agua es transparente a la luz visible y, experimentalmente solo puede descomponerse bajo la irradiación de luz ultravioleta (UV) de longitudes de onda en torno a 190 nm mediante fotólisis directa [13].

1.1.4 Materiales para fotoproducción de hidrógeno

El problema más crítico en el desarrollo de la energía del hidrógeno, y específicamente las tecnologías para la conversión de la energía renovable en otras formas de energía, como la energía química, es el desarrollo de materiales con propiedades específicas necesarias para la eficiente y limpia conversión de energía.

En fotocatalisis, los semiconductores más utilizados han sido generalmente óxidos tales como TiO_2 y WO_3 , oxinitruros de tántalo y titanio, soluciones sólidas de sulfuros de cadmio y zinc etc. A pesar de las numerosas investigaciones en este campo, las eficiencias hasta ahora conseguidas son muy bajas, debido en parte a que un gran porcentaje de los fotones del espectro solar poseen una energía inferior al band gap semiconductor. La mayoría de las investigaciones se centran en materiales nanoestructurados [6].

El método de preparación de los fotocatalizadores desempeña un papel fundamental en el rendimiento, debido a que a través de él se pueden modificar el tamaño de partícula y la cristalinidad del fotocatalizador, propiedades relacionadas con la actividad catalítica [14].

Hasta ahora, la obtención de hidrógeno a partir de luz solar se había basado en el uso de agua. Sin embargo, la eficiencia de los fotocatalizadores estudiados para este

sistema no supera el 2.5 %, valor muy alejado del 30% necesario para su aplicación práctica [3].

La fotosensibilidad de los materiales policristalinos está fuertemente influenciada, si no determinada, por las propiedades locales de las interfaces, tales como las propiedades superficiales. Por consiguiente, el éxito del desarrollo de materiales fotosensibles novedosos será determinado por el progreso en la ciencia de interfaces y la ingeniería de materiales. También hay una necesidad de aumentar el estado actual del conocimiento de las propiedades locales de las interfaces, como los defectos, la estructura electrónica y las propiedades semiconductoras relacionadas [5].

Uno de los materiales que han mostrado tener alta actividad fotocatalítica son los tantalatos, los cuales han sido estudiados desde mediados de la década de los 90's. En comparación con los titanatos y niobatos muestran una mayor actividad para la separación de agua bajo irradiación UV por sus valores de ancho de banda prohibida que se encuentran por lo general entre 4 y 4.5 eV [15]. Actualmente el material que presenta la actividad más alta entre los tantalatos es el NaTaO_3 con una estructura de tipo perovskita modificado con NiO [16].

1.1.4.1 Materiales con estructura laminar

Dentro de las estructuras formadas a partir de octaedros, las del tipo perovskita representan el campo de investigación más activo debido a su gran flexibilidad estructural tanto desde el punto de vista de sustituciones aniónicas como catiónicas. La alteración de la estructura ideal de las perovskitas da lugar a la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y magnéticas, razón por la cual sus propiedades han sido y continúan siendo las más estudiadas tanto por los químicos como los físicos del estado sólido.

El mineral Perovskita, CaTiO_3 , da nombre a una gran familia de compuestos que poseen la misma estructura cristalina. En su forma ideal, las perovskitas son descritas por la expresión generalizada ABX_3 , constan de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes A, B y X presentes en una proporción 1:1:3 y tienen estructura cúbica, como se observa en la figura 1.3. Los átomos A y B son cationes metálicos (iones con carga positiva) y los átomos X son aniones no metálicos (iones con carga negativa, generalmente oxígeno). Los cationes A son de mayor tamaño que los B y similares a los aniones X.

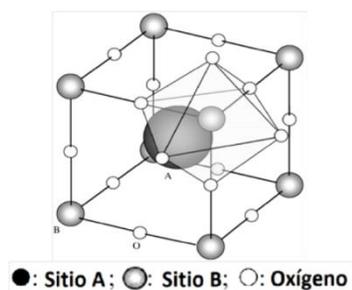


Figura 1. 3 Estructura ideal tipo Perovskita ABO_3 .

Las estructuras derivadas de la perovskita se pueden definir como fases relacionadas con la estructura base mediante la pérdida de una o más operaciones de simetría de su estructura básica.

Las perovskitas laminares o en capas se pueden describir como estructuras que mantienen el arreglo fundamental de la estructura perovskita, siendo este arreglo una red infinita de octaedros unidos por sus vértices en dos direcciones.

Estas perovskitas laminares bidimensionales constituyen un amplio campo de investigación debido a la diversidad de propiedades que presentan como su actividad fotocatalítica [17,18], conductividad iónica, luminiscencia, materiales de intercalación y propiedades eléctricas y magnéticas.

Uno de los tantalatos alcalinotérreos que ha presentado una alta eficiencia en los procesos fotoinducidos para producción de hidrógeno vía fotocatalisis es el tantalato de estroncio, $Sr_2Ta_2O_7$, este compuesto cuenta con una estructura tipo perovskita doble laminar, con ancho de banda prohibida de 4.6 eV y pertenece al grupo espacial *Cmcm* [19].

La eficiencia de este material se debe a la presencia del octaedro TaO_6 , ya que dicha estructura colabora al transporte de electrones, y a su configuración de bandas [20,21] (Figura 1.4).

Kudo y colaboradores fueron los primeros en emplear dicho material para esta aplicación. Ellos han reportado que la actividad fotocatalítica del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción de estado sólido ($52 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) incrementa a $1000 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ al agregar un cocatalizador de NiO (0.15% en peso) bajo radiación UV [20,22,23], este material mejora las propiedades del tantalato de estroncio sin necesidad de un tratamiento posterior debido a la sinergia que presenta por la configuración de ambas bandas, las cuales se muestran en la figura 1.4.

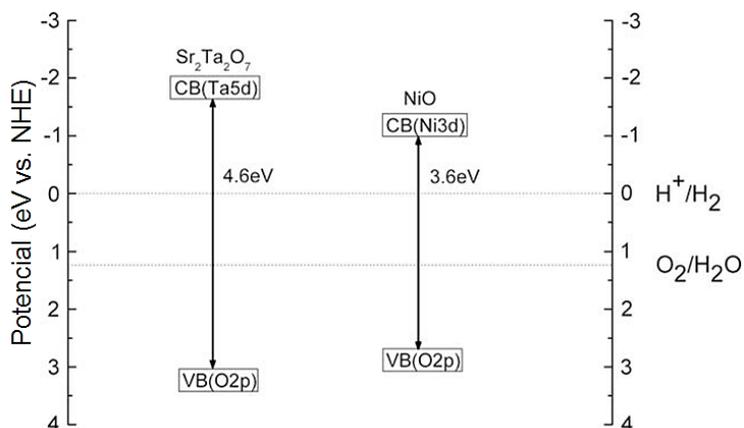


Figura 1. 4 Estructura de bandas del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y el cocatalizador NiO [24].

Algunos otros trabajos que se han realizado para incrementar la actividad fotocatalítica del tantalato de estroncio se han enfocado a cambiar la morfología y algunas otras propiedades modificando el método de síntesis, como lo hicieron Yoshino y colaboradores al sintetizar el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ por el método de complejos polimerizables (900°C, 5 h), y utilizando el cocatalizador NiO de igual manera que Kudo (0.15% en

peso), obteniendo una producción de hidrógeno de $200 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ sin cocatalizador y $2787 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ empleando el NiO [25].

Recientemente, en 2009, Chao Zhou y colaboradores sintetizaron el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ mediante el método de hidrotermal, lo que les permitió tener una morfología de nanoláminas, presentando una producción de hidrógeno de $3600 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ sin cocatalizador y $5200 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ con 0.15% en peso de NiO [24].

El $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ también ha sido modificado mediante dopaje con Nitrógeno ($\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_{7-x}\text{N}_x$) por Aniruddh Mukherji y colaboradores, con el objetivo de activar el material en el espectro de luz visible, obteniendo así un material con un valor de E_g de 2.3 eV y una producción de hidrógeno de $1940 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ utilizando una solución de agua-metanol [26].

1.1.5 Estrategias para mejorar la fotoproducción de hidrógeno

Para la separación de agua utilizando materiales fotocatalíticos y energía solar, hay tres problemas principales que es necesario superar:

- (1) Recombinación de los pares electrón/hueco fotogenerados.
- (2) Rápida reacción inversa (recombinación de hidrógeno y oxígeno para dar agua)
- (3) Incapacidad de utilizar luz visible.

Estudios anteriores se han centrado en gran medida en estos temas para encontrar un candidato fuerte que coincida con todos los criterios. Las propiedades, tamaño, geometría y composiciones de los materiales son las claves para modificar la actividad material para mejorar la producción de hidrógeno [11].

Con la finalidad de resolver estos problemas y lograr que la producción de hidrógeno vía fotocátalisis sea factible, se han realizado esfuerzos continuos para promover la actividad fotocatalítica y aumentar la respuesta del material a la luz visible. Para ello se han utilizado técnicas que influyen en la producción de hidrógeno y se han clasificado en aditivos químicos y técnicas de modificación del fotocatalizador [11].

En la primera clasificación destaca el uso de agentes de sacrificio, los cuales pueden participar como donantes de electrones, para reaccionar con los huecos de la banda de valencia fotogenerados, mejorando la separación del par hueco-electrón, lo que incrementa la eficiencia cuántica. Se utilizan principalmente compuestos orgánicos, como los hidrocarburos, porque pueden ser oxidados por los huecos de la banda de valencia, mientras los electrones restantes en la banda de conducción podrán reducir protones para la producción de moléculas de hidrógeno [11,27].

En la segunda clasificación se encuentran el dopaje, colorantes sensibilizadores, semiconductores compuestos y cocatalizadores.

Cuando un semiconductor es dopado, el tipo de impureza determinará la reacción que se ve favorecida. Si el material es dopado con la impureza donadora de electrones, la conducción será predominantemente electrónica (material tipo n), pero si el material ha sido dopado con una impureza receptora de electrones, la conducción será predominantemente por huecos (material tipo p).

Por otro lado, la absorción en la superficie del fotocatalizador puede mejorarse por la presencia de metales nobles u óxidos de metálicos debido a que capturan los electrones de la banda de conducción o los huecos de la banda de valencia y disminuyen las reacciones de recombinación [28].

En particular, el uso de cocatalizadores de metales nobles (Pt, Pd, Rh, Au) u óxidos metálicos (NiO, RuO₂, Cr₂O₃, IrO₂) ha ganado importancia debido a que se ha demostrado que son fundamentales para incrementar la eficiencia y explotar plenamente el potencial de los fotocatalizadores.

El cocatalizador mejora la eficiencia de los fotocatalizadores, como se muestra en la figura 1.5, como resultado, principalmente, de dos mecanismos:

- La captura de electrones de banda de conducción o los huecos de la banda de valencia desde los fotocatalizadores [29], lo que reduce la posibilidad de recombinación de los pares hueco -electrón, y

- La transferencia de electrones y huecos a las moléculas de la superficie del agua, reduciendo así la energía de activación para la reducción / oxidación de agua [30].

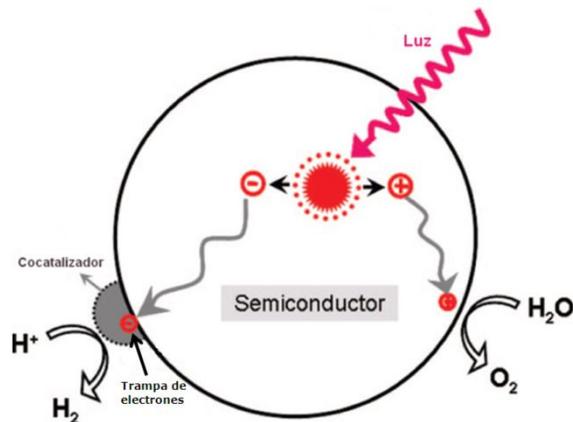


Figura 1. 5 Diagrama esquemático del mecanismo del proceso fotocatalítico, formación de los pares electrón-hueco, cuando la superficie del fotocatalizador se ha modificado mediante la adición de un cocatalizador [31].

En las últimas décadas, se han desarrollado diferentes tipos de materiales como cocatalizadores, entre ellos se encuentran los metales de transición (especialmente los metales nobles), óxidos metálicos y sulfuros metálicos. Algunos metales nobles, tal como Pt, Ru, Au, etc, así como óxidos metálicos, tales como NiO_x, Rh/Cr₂O₃, etc, actúan en la reducción del agua atrapando los electrones de los semiconductores; mientras que otros óxidos metálicos, tales como IrO₂, RuO₂, Rh₂O₃, Co₃O₄, y Mn₃O₄, se han utilizado como eficaces cocatalizadores para la oxidación del agua al atrapar huecos [32].

La eficiencia de los cocatalizadores, depende en gran medida de la cantidad de estos depositados en la superficie del fotocatalizador[15]. Cuando la cantidad excede el límite crítico, los cocatalizadores actúan como centros de recombinación electrón-hueco, reduciendo la eficiencia del proceso, o incluso pueden bloquear la actividad del material base [15,18]. Por lo cual, es importante el tamaño de partícula y el grado de dispersión sobre la superficie del fotocatalizador. Mengkui Tian y colaboradores reportan que el tamaño adecuado para estos cocatalizadores se encuentra en el rango de 10-30 nm [33].

Para lograr la modificación de la superficie de los fotocatalizadores con el uso de cocatalizadores es necesario la depositación de los mismos mediante técnicas que permitan obtener menores tamaños de partícula, de preferencia, a nivel nanométrico, así como una alta dispersión de las partículas sobre la superficie del semiconductor. Kudo y algunos otros autores han reportado en varios artículos la alta eficiencia de los tantalatos con el cocatalizador NiO-NiO_x [18,20–22,34,35], como se observa en la tabla 1.1, incrementando significativamente en varios casos, la cantidad de μmoles de H₂ producidos por cada material.

TABLA 1. 1.

Propiedades de los Materiales utilizados con cocatalizadores de níquel para procesos fotocatalíticos de producción de H₂ [17,23,36–38].

Material	Cocatalizador	Condiciones de irradiación	Producción H ₂ $\mu\text{mol/h}$	Producción O ₂ $\mu\text{mol/h}$	Eg (eV)
NaTaO ₃ :La	NiO	400-450 W Hg	19800	9700	4.1
NaTaO ₃ :Sr	NiO	400-450 W Hg	9500	4700	4.1
La ₂ Ti ₂ O ₇ :Ba	NiO _x	400-450 W Hg	5000	-	3.8
K ₃ Ta ₃ B ₂ O ₁₂	-	400-450 W Hg	2390	1210	4.0
Ba ₃ Nb ₄ O ₁₅	NiO	400 W Hg	2366	1139	3.6
K ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	NiO _x	400-450 W Hg	2186	1131	3.4-3.5
NaTaO ₃	NiO	400-450 W Hg	2180	1100	4.0
Ba ₃ Ta ₄ O ₁₅	NiO	400-450 W Hg	2080	910	3.6
K ₄ Nb ₆ O ₁₇	NiO _x	400-450 W Hg	1837	850	3.4
Cs ₂ Nb ₄ O ₁₁	NiO _x	400-450 W Hg	1700	800	3.7
K ₂ PrTa ₃ O ₁₃	NiO	400-450 W Hg	1550	830	3.8
Sr ₃ Ta ₄ O ₁₅	NiO	400-450 W Hg	1194	722	4.75
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	NiO	400-450 W Hg	1000	480	4.6
SrTa ₂ O ₆	NiO	400-450 W Hg	960	490	4.4
Rb ₄ Nb ₆ O ₁₇	NiO _x	400-450 W Hg	936	451	3.4
Rb ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	NiO _x	400-450 W Hg	869	430	3.4-3.5
LiCa ₂ Ta ₃ O ₁₀	NiO _x	400-450 W Hg	708	333	4.2-4.3
Cs ₂ La ₂ Ti ₃ O ₁₀	NiO _x	400-450 W Hg	700	340	3.4-3.5
Ba ₃ Nb ₄ O ₁₅	NiO	400 W Hg	650	250	3.85

Aunque algunos de los fotocatalizadores desarrollados hasta la fecha (por ejemplo, compuestos en capas y tantalatos) puede descomponer el agua sin un cocatalizador, la mayoría requieren de un cocatalizador adecuado, tal como Pt, NiO, NiO_x y RuO₂, para obtener una alta actividad y velocidades de reacción razonables [39]. Dicha mejora se atribuye a una mayor facilidad de migración de los electrones de la banda de conducción a dichos metales, los cuales funcionan como sitios de reacción para la producción de hidrógeno en la superficie de los fotocatalizadores [33,40].

Varios autores han reportado que el cocatalizador de níquel presenta un incremento en la actividad fotocatalítica cuando se le realiza una oxidación parcial (NiO_x) mediante tratamiento térmico [23,33,41] formando una partícula que contiene óxido de níquel, NiO_x o NiO , en la superficie y níquel metálico en el centro, un ejemplo es el trabajo realizado por Troy K. Townsend y colaboradores que modificaron el SrTiO_3 con NiO_x ($0 < x < 1$) y analizaron mediante diversas técnicas el comportamiento de éste en la reacción de producción de hidrógeno, concluyendo que con este tipo de doble capa, Ni-NiO_x , el níquel actúa como una trampa de electrones y el NiO_x como una trampa de huecos por lo que se promueven ambas reacciones en el cocatalizador (oxidación-reducción) [42].

Otros de los materiales que se han utilizado para incrementar la actividad, son las especies de rutenio: RuO_x y RuO_2 . Como se puede observar en la tabla 1.2, estos cocatalizadores se han utilizado en diferentes materiales como titanatos de bario [43], Zn_2GeO_4 [40], $\text{MO}_x/\text{BiVO}_4$ [40], TiO_2 [44], entre otros, principalmente para incrementar la actividad de los fotocatalizadores en el rango del espectro visible. Estos cocatalizadores ha sido de gran interés por incrementar la densidad de sitios activos [45] y ha sido estudiado en los últimos años por la sinergia que presenta con los materiales con configuración d^{10} [46,47]. Sin embargo, algunos autores coinciden en que existe una cantidad y estado de oxidación óptima de este cocatalizador, ya que en ciertas condiciones provoca la disminución de la actividad fotocatalítica [43,45].

TABLA 1. 2

Propiedades de los Materiales utilizados con cocatalizadores de rutenio para procesos fotocatalíticos de producción de H₂[10,37,48,49]

Material	Cocatalizador	Condiciones de irradiación	Solución	Producción de H ₂ μ moles/h	Producción de O ₂ μ moles/h
NaTaO ₃ :La	RuO ₂ (1%)	400 W Hg	Agua pura	4108	1743
SrTiO ₃	Ru	1000 W Xe/Hg		3180	-
KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	RuOx	450 W Hg	Agua pura	320	156.7
Zn _{1.44} GaN _{2.08} O _{0.38} *	RuO ₂	450 W Hg	Agua pura	271.5	137.5
BaTi ₄ O ₉	RuO ₂	400 W Xe	Agua pura	167	78
CeO ₂ :Sr	RuO ₂	400 W Hg	Agua pura	110	55
TiO ₂	RuO ₂ (1%)	500 W Xe	Agua/Etanol	79	-
BaCeO ₃	RuO ₂	400 W Hg	Agua pura	59	26
ZnGa ₂ O ₄	RuO ₂	200 W Hg/Xe	Agua pura	40	14
KCa ₂ Nb ₃ O ₁₀	RuO ₂	450 W Hg	Agua pura	12.7	-

*Materiales que no presentaron actividad fotocatalítica sin cocatalizador.

1.1.6 Técnicas para el depósito de cocatalizadores

Para lograr la modificación de la superficie de los fotocatalizadores con el uso de cocatalizadores es necesario la depositación de los mismos mediante diversas técnicas, las cuales pueden subdividirse en físicas (por ejemplo, sonicación, microondas, UV, Sputtering, CVD y algunas otras técnicas de vacío), químicas (por ejemplo, electroquímica, impregnación) y rutas fisicoquímicas (como sonoelectroquímica).

En fotocátalisis uno de los métodos más utilizados para el depósito de cocatalizadores es el de impregnación. En este método el precursor del metal, típicamente una sal (por ejemplo nitrato metálico, cloruro) se disuelve en la cantidad mínima de disolvente para permitir su disolución completa.

A continuación a la solución resultante se añade el material que se va a impregnar, y se calienta hasta que se forma una pasta, para ello se calienta la solución hasta que el disolvente se elimina por evaporación y el sólido final se seca en un horno y posteriormente se calcina y se reduce u oxida (si es necesario) antes de la reacción [50].

Sin embargo, este método proporciona a una amplia distribución de tamaño de las partículas, lo que dificulta la obtención de un tamaño específico para una aplicación particular. Esto se debe principalmente a un mal control sobre el crecimiento de las partículas, lo que afecta también su dispersión y tamaño al incrementar el porcentaje del metal [50].

1.1.7 Electroless como método alternativo para el depósito de cocatalizadores.

El término de recubrimiento por electroless fue adoptado por Brenner y Riddell en 1946 para describir un método de recubrimiento de sustratos metálicos con aleaciones de níquel o cobalto, sin el empleo de una fuente externa de corriente eléctrica. Posteriormente, el término se amplía a cualquier proceso en el que se depositara metal continuamente desde un medio acuoso.

Desde su descubrimiento ha sido objeto de interés para el área de investigación, en las últimas dos décadas este se ha enfatizado hacia el estudio de sus propiedades y

aplicaciones. La co-deposición de las partículas o sustancias dentro de la película ha dado lugar a una nueva generación de revestimientos electrolíticos compuestos con excelentes propiedades [51].

El principio del método electroless consiste en depositar sobre un sustrato una película conductora por inmersión en un baño químico, caso contrario a lo que sucede con el principio de depósito por desplazamiento, en donde tanto el agente reductor como los cationes metálicos se encuentran en la misma solución sin que se dé una reacción de depósito de manera espontánea.

Este tipo de depósitos se encuentra dentro de la clasificación de deposición química en fase líquida, ya que el sustrato (cerámico, polímero, etc.) es sumergido en un baño constituido principalmente por la sal del metal a depositar, un agente reductor y un complejante. Para que la reacción de electroless se lleve a cabo los iones metálicos se reducen a metal el cual queda depositado en la superficie, mientras el agente reductor se oxida. Los electrones son generados cuando el agente reductor (Red) es oxidado químicamente sobre la superficie del sustrato, produciendo un agente oxidante (Ox); por otra parte, el catión metálico (M^+) acepta los electrones generados reduciéndose, formando una especie metálica (M) sobre la superficie del sustrato, como se observa en la figura 1.6.

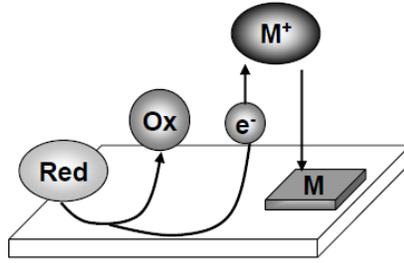


Figura 1. 6 Mecanismo del depósito de metales mediante la reacción de electroless [52].

El proceso se caracteriza por la reducción selectiva de iones del metal sobre una superficie catalítica sumergida en una solución acuosa de metalización de dichos iones. La reacción anódica tiene lugar entre la molécula del agente reductor adsorbido y el sustrato catalítico o los clústers activos. Con posterioridad, el recubrimiento continúa depositándose sobre el sustrato gracias a la acción catalítica del propio sustrato. Como el metal depositado cataliza la reacción de reducción, este proceso de recubrimiento también se denomina autocatalítico.

Los factores más importantes durante para la reacción de electroless son:

a) Los componentes del baño:

- i. *La fuente del metal*, regularmente una sal, la cual suministra el metal a depositar (Sulfato o cloruro)
- ii. Un *agente reductor* que proporcione los electrones necesarios para la reducción de la sal.
- iii. Un *agente complejante* que controle el metal libre disponible para la reacción, cumple la función de impedir que se alcance el producto de solubilidad del

hidróxido metálico, debido a que, la metalización se realiza generalmente en un medio alcalino. De esta forma, se evita la descomposición del baño originada por la reducción descontrolada del ion metálico en el seno de la disolución.

- iv. También se pueden añadir sustancias adicionales que permitan incrementar la cinética de proceso (*aceleradores*) o para aumentar la estabilidad de la disolución (*inhibidores*) [53,54].
- b) Energía (calor).** La temperatura es una medida del contenido de energía del baño y tiene una gran influencia en la deposición del recubrimiento, a mayor temperatura las tasas de depósito se incrementan significativamente.
- c) pH.** Este es uno de los parámetros más importantes, ya que puede causar cambios significativos en la tasa de depósito o incluso descomponer el baño, por lo cual se requiere un agente amortiguador (*buffer*) que soporte los cambios de pH producidos por la generación de H_2 durante la deposición.
- d) Sustrato.** En la superficie del sustrato, se producen simultáneamente tanto las reacciones de deposición del metal, como la de oxidación del reductor, cumpliendo la denominada teoría del potencial mixto [55,56] por lo que el material utilizado debe permitir la adsorción y oxidación del agente reductor. Si el sustrato no posee la suficiente actividad catalítica, como ocurre con los materiales cerámicos, poliméricos, metales o aleaciones pasivables, éstos deben someterse a un proceso previo denominado “activación”, el cual consiste en depositar sobre su superficie sitios activos iniciadores de reacción.

Entre las ventajas del método de electroless destacan las siguientes:

- ✓ Se obtiene el metal en estado reducido.
- ✓ Puede aplicarse a materiales con formas complejas.
- ✓ El depósito es uniforme y se puede controlar el espesor del recubrimiento.
- ✓ Es un proceso relativamente económico.
- ✓ Equipo simple.
- ✓ El depósito se realiza a bajas temperaturas (<100°C)
- ✓ Alto rendimiento
- ✓ Recubrimientos con buena adherencia
- ✓ Se pueden obtener acabados mates, semibrillantes o brillantes.

Debido a todas estas ventajas, la versatilidad de los metales y propiedades de los mismos, la técnica de electroless se ha podido utilizar para múltiples aplicaciones de la industria automotriz, de alimentos, aeroespacial, militar, electrónica, médica, entre otros [51].

Adicionalmente en los últimos 20 años se han desarrollado importantes contribuciones en el área de la investigación, en un inicio, al utilizar esta técnica para el depósito recubrimientos de capa delgada, principalmente en la fabricación de membranas, utilizando sustratos metálicos con depósitos de Pd-Ag [57] , cerámicos con depósitos de níquel [58–60], Pd [61], etc. Sin embargo al analizar la morfología de algunos de

estos recubrimientos se observó que contenían partículas en el orden de los nanómetros.

Este descubrimiento dio inicio a los trabajos de investigación, para la aplicación de la técnica en el depósito de nanopartículas modificando algunos de los parámetros, tales como la temperatura y concentración de los componentes utilizados. Actualmente se han logrado depósitos de nanopartículas de níquel, platino, plata, oro, etc. en una gran variedad de sustratos de diversas morfologías y tamaños.

El níquel ha sido uno de los metales más estudiados y se ha logrado depositar sobre diversos sustratos como: nanotubos de sulfuro de cadmio[62], nanotubos de carbono[63], nanopartículas de carburo de silicio[64], carbón activado [65], por mencionar algunos, demostrado tener muy buena dispersión al depositar nanopartículas [66,67].

En lo que se refiere al rutenio, hasta el momento no existen reportes de depósitos de nanopartículas, y por lo regular se encuentra en forma de aleaciones como Ni-Ru [68], Pt-Ru [69] y compósitos de Ru/Pd [70], por mencionar algunos. Sin embargo estos recubrimientos presentan características que indican que al igual que con los otros metales se puede utilizar esta técnica para el depósito de nanopartículas de este metal, un ejemplo es el trabajo realizado por Cheng-Hong Liu y colaboradores que observaron en sus imágenes de microscopía que al aplicar el depósito con un baño de rutenio la

película formada estaba constituida por pequeños granos esféricos con tamaños de aproximadamente 20-60 nm [68].

1.2 JUSTIFICACIÓN

Actualmente no existe suficiente información sobre la influencia de las propiedades texturales y el desempeño de los semiconductores en la reacción de producción de hidrógeno vía fotocátalisis por lo cual es necesario realizar estudios para determinar las características adecuadas que permitan un buen desempeño dado que las reacciones ocurren en la superficie de estos materiales.

Adicionalmente, se requiere explorar nuevas técnicas para el depósito de cocatalizadores que permitan obtener una mayor efectividad de los mismos, conjuntamente con la oxidación total o parcial de los metales mediante tratamientos térmicos que puede ayudar a incrementar la sinergia entre el semiconductor y el cocatalizador depositado. Para ello la técnica de electroless ofrece características y facilidades de proceso atractivas para su empleo en el depósito de nanopartículas menores a 30 nm que actúen como cocatalizadores en procesos fotoinducidos.

Con base en esta información, en este trabajo se sintetizó el tantalato de estroncio, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, mediante reacción en estado sólido y reacción de combustión, con la finalidad de obtener dos texturas diferentes y analizar el efecto de las mismas en las reacciones fotocatalíticas, así como en depósito de nanopartículas de Ni y Ru utilizando la técnica de electroless. Dichas reacciones se llevaron a cabo para depositar

cocatalizadores de níquel y rutenio en diferentes porcentajes buscando incrementar la capacidad de producir hidrógeno a partir de agua pura vía fotocátalisis del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

1.3 HIPÓTESIS

Al modificar el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ con textura lisa y porosa a través de la dispersión de nanopartículas de Ni y Ru por electroless, se obtendrá la combinación de mejores propiedades en las que se logre incrementar su capacidad para evolucionar hidrógeno a partir de agua pura bajo radiación UV.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo General.

Estudiar el efecto de la textura del Tantalato de Estroncio así como de la incorporación de Níquel y Rutenio en su superficie por la técnica de electroless, sobre la eficiencia de la reacción de evolución de hidrógeno vía fotodescomposición de la molécula de H_2O .

1.4.2 Objetivos Específicos.

- Depositar cocatalizadores de Ni y Ru con tamaño de partícula $<30\text{nm}$ utilizando la técnica de electroless en el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ con textura lisa y porosa.

- Evaluar las propiedades texturales de los materiales sintetizados y relacionarlos con las características del metal depositado durante las reacciones de electroless.
- Determinar la cantidad de cocatalizador adecuada para un buen desempeño fotocatalítico en relación con las características fisicoquímicas del tantalato.
- Evaluar la eficiencia del material $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ con y sin cocatalizador en la reacción de producción de hidrógeno por fotodescomposición del agua bajo radiación de luz UV.
- Analizar el efecto de oxidar parcial y totalmente los metales depositados en la actividad fotocatalítica del tantalato de estroncio.
- Analizar las relaciones existentes entre las características estructurales, la morfología y la composición de los cocatalizadores con el desempeño fotocatalítico del material $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

CAPITULO 2

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las condiciones de las pruebas realizadas para la elaboración, caracterización y evaluación fotocatalítica de las muestras. En la Fig. 2.1 se muestra de manera esquemática el procedimiento experimental, el cual se dividió en varias etapas con su correspondiente caracterización.

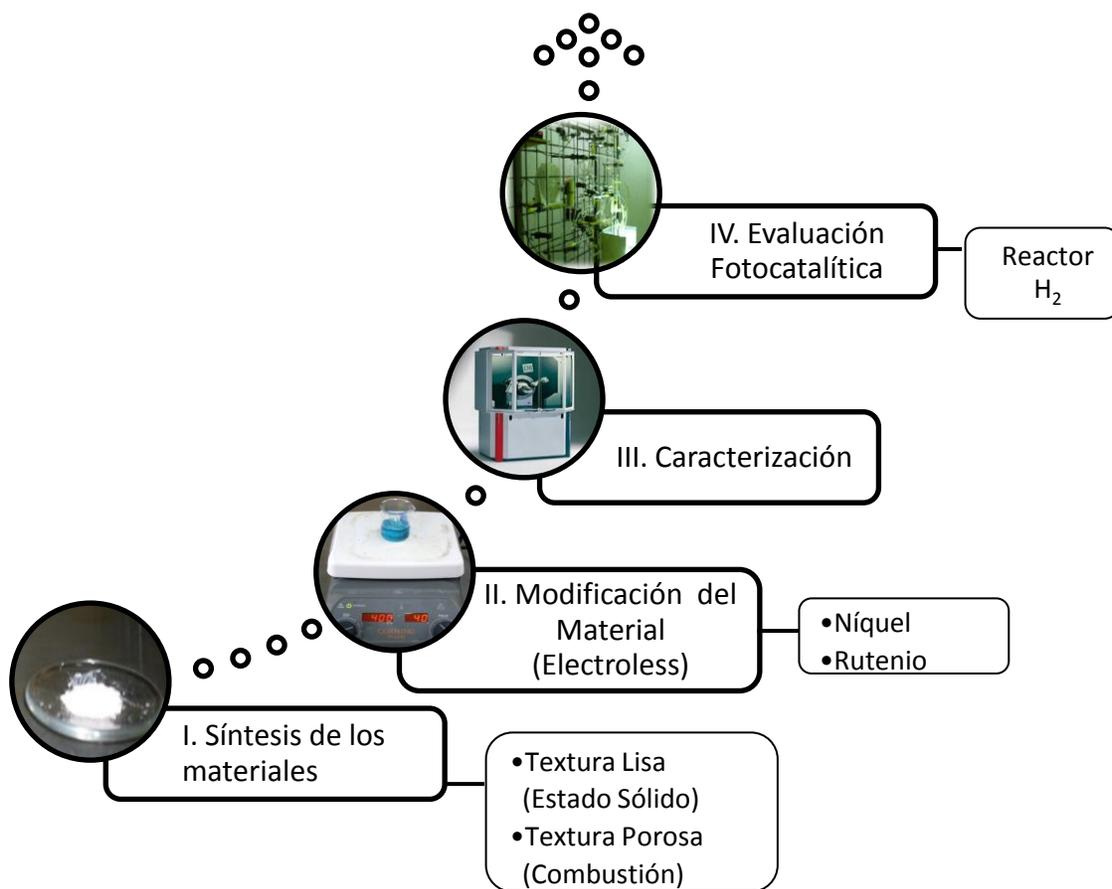


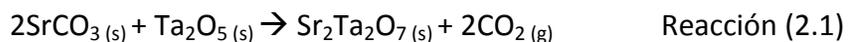
Figura 2. 1 Diagrama de flujo general del desarrollo experimental.

2.1 Síntesis de los materiales

2.1.1 Síntesis de $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ por reacción en estado sólido.

La reacción en estado sólido, también llamada reacción de los medios en seco, es una de las reacciones de síntesis más utilizadas, se caracteriza por no utilizar disolventes y requerir altas temperaturas para la formación de las fases. Es la técnica más importante para la preparación de sólidos policristalinos, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados mediante la reacción directa de una mezcla de materiales precursores sólidos [71].

Para la síntesis del material, se utilizaron como precursores: carbonato de estroncio SrCO_3 (Sigma-Aldrich 99.9%) y pentóxido de tántalo Ta_2O_5 (Sigma-Aldrich 99.9%). Primero se les dio un tratamiento de secado a 80°C durante 2 horas, el cual permite eliminar humedad y evitar la formación de hidróxidos en la reacción. Después de calcular las cantidades estequiométricas con base en la reacción (2.1), se pesó cada óxido y posteriormente se mezclaron en un mortero de ágata agregando un poco de acetona para obtener una mezcla uniforme hasta que ésta evaporó por completo.



Después se procedió a la fabricación de pastillas a partir de los polvos con ayuda de una prensa hidráulica (Carver Company), con la finalidad de lograr un mayor contacto entre las partículas y promover la reacción. Se aplicó una presión de 4 toneladas métricas. Una vez obtenidas las pastillas se colocaron en un crisol de platino y se procedió a aplicar los tratamientos térmicos, entre cada uno de ellos se molieron nuevamente las pastillas para formar polvos y analizar mediante DRX para identificar las fases presentes, posteriormente se realizó el mismo procedimiento de mezclado y prensado.

Previo a los tratamientos térmicos se llevó a cabo un tratamiento de descarbonatación a 800°C para eliminar el CO₂ y obtener los óxidos de los metales, para dar comienzo a la reacción en estado sólido. Los tratamientos se llevaron a cabo en una mufla de alta temperatura bajo atmosfera de aire y con una velocidad de calentamiento de 5°C/min a excepción de la descarbonatación que se realizó a 1°C/min.

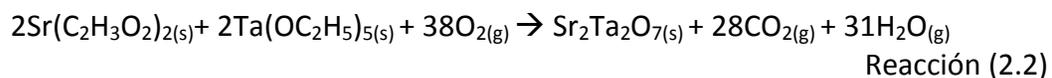
Se realizaron incrementos de 50°C a partir de 900°C hasta encontrar la temperatura de obtención de la fase pura, comparándolas con lo reportado en la literatura, en donde está reportada dicha obtención a temperaturas superiores a los 1000°C. Al material obtenido se le designó como TL (material con Textura Lisa).

2.1.2 Síntesis de Sr₂Ta₂O₇ por reacción de combustión.

A pesar de que la reacción por estado sólido presenta buenas propiedades como alta cristalinidad de los compuestos, también presenta algunos inconvenientes, entre ellos se puede mencionar las altas temperaturas de reacción, lo cual se ve reflejado en el incremento del tamaño de las partículas y la reducción de su área superficial [18]. Por esta razón se han explorado diferentes técnicas de síntesis que permiten la obtención del tantalato de estroncio Sr₂Ta₂O₇ con menor temperatura obteniendo mejores propiedades en comparación con el material obtenido por reacción en estado sólido [24,72].

El método de combustión se encuentra clasificado dentro de los métodos **SHS** (self-propagating high-temperature synthesis) [73], cuyo fundamento es utilizar la energía de una reacción exotérmica para alcanzar altas temperaturas por sí misma, de manera tal que, la temperatura alcanzada permita la formación de las fases cristalinas. Este método se caracteriza por la formación de aglomerados en forma de espuma con la presencia de poros de diferentes tamaños [74–76].

En la preparación de los materiales por el método de combustión se utilizaron como precursores acetato de estroncio Sr (C₂H₃O₂)₂ (Aldrich ≤98%) y etóxido de tántalo Ta (OC₂H₅)₅ (Aldrich 99.98%). Para realizar los cálculos estequiométricos se tomó como base la siguiente reacción (2.2).



Las reacciones se llevaron a cabo colocando el acetato de estroncio y el etóxido de tántalo en un matraz de 3 bocas y se disolvieron empleando 10 ml de etanol C_2H_6O . La mezcla se mantuvo en calentamiento a reflujo y agitación hasta que la temperatura llegó a $70^{\circ}C$, posteriormente se le añadió 1ml de ácido nítrico HNO_3 (70%) y se retiró del reflujo e inmediatamente se colocó el matraz en una manta de calentamiento a $180^{\circ}C$ para evaporar rápidamente los disolventes y producir la ignición espontánea de la muestra logrando obtener finalmente un polvo. Después, el material obtenido se colocó en un crisol de platino y se llevó a tratamiento térmico en una mufla con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}C$ por minuto. En la figura 2.2 se muestra de forma esquemática el diagrama de flujo para la reacción de combustión. Para determinar la temperatura de obtención de la fase $Sr_2Ta_2O_7$ se realizaron tratamientos térmicos de 300 a $700^{\circ}C$, con incrementos de $100^{\circ}C$ en un tiempo de calcinación de 12 horas. Finalmente al material obtenido se le asignó la nomenclatura TP (material con Textura Porosa).

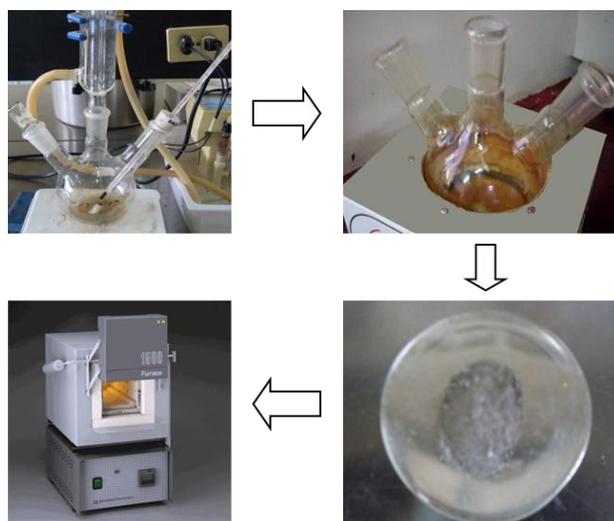


Figura 2. 2 Diagrama de flujo de la reacción de combustión.

2.2 Caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La técnica de espectroscopia de Infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intermolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales [77].

Debido a la utilización de compuestos orgánicos en la síntesis por el método de combustión es necesario el seguimiento de las muestras mediante un análisis que nos permita observar los grupos funcionales presentes a las diferentes temperaturas del tratamiento térmico.

Para la determinación de los grupos funcionales se utilizó un equipo Nicolet 380 FT-IR (Thermo Electron Corporation), el equipo cuenta con un aditamento para muestras en polvo el cual contiene una punta de diamante para realizar la medición. El barrido se realizó de 400 a 4000 cm^{-1} , realizando una medición previa de un blanco para eliminar la contribución de CO_2 presente en el aire. Para la identificación de las bandas absorción se utilizaron las cartas de correlación elaboradas por N.B. Colthup [77].

2.3 Modificación de los materiales mediante la técnica de electroless

Los materiales con diferentes texturas se modificaron con la deposición de nanopartículas metálicas de Ni y Ru mediante la técnica de Electroless.

Primeramente, se activó la superficie de los materiales por medio de un pre-tratamiento de dos pasos, utilizando soluciones de HCl (0.1M) con SnCl₂ y PdCl₂, con una concentración de 0.01M y 0.003M respectivamente, durante 15 min cada uno en una relación de 20g/L. Se filtraron los materiales y se realizaron enjuagues con agua desionizada después de cada solución para eliminar el excedente, a continuación se dejaron secar a 80°C durante 1 hora para posteriormente llevar a cabo la reacción de electroless con los diferentes baños utilizando una relación de solución-fotocatalizador de 100 g/L haciendo un seguimiento de la reacción durante 30 minutos con temperaturas entre 20-80°C.

Los baños de níquel utilizados se realizaron basados en el trabajo de M.Z. Figueroa Torres y colaboradores utilizados para el depósito de nanopartículas de Níquel en nanotubos de carbono (MWCNT)[78] utilizando dos diferentes agentes reductores: DMAB e Hidracina, como se muestra en la tabla 2.1.

TABLA 2. 1

Componentes y concentraciones de los baños de Níquel.

Baños de Níquel	Baño DMAB (g/L)	Baño de Hidracina (g/L)
Fuente de Ni	NiSO ₄ •6H ₂ O 20	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ •4H ₂ O 29.86
Complejante	Na ₃ (citrate) 15.3	Na ₂ EDTA** 5.96
Estabilizador	2MBT* (mg/L) 5	Ácido láctico 13.51
Agente reductor	DMAB ⁺ 3.9	Hidracina 12.82
		NaOH 7.5

*2MBT = 2-Mercaptobenzothiazol. **EDTA = sal disódica dihidrato de sodio

Para los baños de rutenio se utilizó como base el baño propuesto por Cheng-Hong Liu y colaboradores para realizar recubrimientos de Ni/Ru[68] utilizando hidracina como agente reductor. Se le hicieron algunas modificaciones al baño para lograr el depósito de las nanopartículas, la composición de dicho baño se muestra en la tabla 2.2.

TABLA 2. 2

Componentes y concentraciones del baño de rutenio.

Baño de Rutenio	(g/L)
Fuente de Ru	RuCl ₃ • xH ₂ O 2.62
Complejante	Na ₃ (Citrato) 4
Estabilizador	Ácido láctico 0.6
Agente reductor	Hidracina (mL/L) 2.5

2.4 Oxidación parcial y total de nanopartículas.

Con la finalidad de analizar el efecto del grado de oxidación de los metales depositados se realizaron tratamientos térmicos para oxidar parcial y totalmente las nanopartículas metálicas.

Para realizar la oxidación parcial se realizó un tratamiento térmico a 200°C durante 1 hora [33], mientras que para la oxidación total se utilizó una temperatura de 400°C, durante 1 hora [42].

2.5 Caracterización Estructural

Para la determinación de la composición mineralógica, estructura cristalina y microestructuras presentes comúnmente se utilizan las técnicas estructurales tales como difracción de rayos X (DRX).

La aplicación principal de esta técnica, es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Las fases y estructuras de los materiales se determinaron mediante un equipo de DRX Bruker D2 PHASER. Las muestras se corrieron en un intervalo de 2θ de 10 a 90 grados, con una velocidad de 0.02 grados/segundo, utilizando radiación de Cu $K\alpha$ 1.5406 Å. Posteriormente la identificación de fases se realizó utilizando la base de datos Powder Diffraction File (PDF) contenida en el software EVA.

2.6 Análisis Morfológico

Con la finalidad de observar la morfología y las fases presentes en las materias primas y los productos obtenidos después de la síntesis, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).

El MEB es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, obteniendo información morfológica del material analizado. Se pueden realizar estudios morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

Se tomaron muestras de los materiales y se esparcieron sobre trozos de cinta de carbón adheridos a un portamuestras de acero inoxidable para analizarse en un MEB de Bajo Vacío Marca JEOL Modelo 6490-LV con detector para obtención de imágenes de electrones secundarios (tridimensionales) e imágenes de mapas de puntos por espectroscopia de energía dispersiva EDS (mapping). El detector de EDS permite además la realización de microanálisis cualitativos y cuantitativos, los cuales se utilizaron para determinar la cantidad de Níquel y Rutenio depositados.

2.7 Determinación de Propiedades Texturales

La técnica de fisorción de gases es la más usual en la determinación de área superficial y distribución de tamaños de poro de los catalizadores.

En este caso se utilizó la técnica de Fisorción con Nitrógeno para la determinación del área superficial específica S_{BET} empleando el método de BET (Brunauer, Emmet Teller), el cual se basa en la adsorción de un gas, generalmente N_2 , en un intervalo de baja presión a una temperatura de 77 K, condiciones en las cuales se forma un monocapa sobre la superficie del sólido.

En la literatura podemos encontrar miles de isotermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC [79].

Según la geometría del poro puede ocurrir que la condensación capilar se produzca a una presión diferente a la que se produce la evaporación del poro, ocasionándose un ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción-desorción, por lo cual dicho isoterma nos dará información de la forma del poro [80].

Existen numerosas variantes del procedimiento algebraico necesario para deducir la distribución de tamaños de poro en el rango de la mesoporosidad, a partir de la isoterma de adsorción. De entre todos los métodos propuestos en la literatura, el

método BJH es el más ampliamente aceptado y utilizado desde que en 1951 Barrett, Joyner y Halenda la propusieran por primera vez.

Para determinar las propiedades texturales de los materiales se empleó un analizador textural BELSORP-mini II, marca BEL Japan, INC, con los datos obtenidos se realiza por medio del software el análisis matemático para determinar el área superficial mediante el método de BET, distribución de tamaño de poro mediante el método BJH y volumen de poro. Dicho análisis se llevó a cabo bajo los siguientes parámetros:

Tiempo de desgasificación: 1hr.

Temperatura de desgasificación: 300°C

Intervalo P/P_0 : 0.05- 0.995.

2.8 Determinación de Propiedades ópticas

2.8.1 Espectroscopia de UV-Vis

La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano).

Para la determinación del valor de E_g de los materiales, se utilizaron los espectros de absorción de UV-Visible, los cuales se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR

Cary Serie 5000, con una esfera de integración que utiliza un detector PbSmart, con los siguientes parámetros de operación:

Intervalo de medición: 200-900 nm

Velocidad de escaneo: 600 nm/min

Posteriormente mediante el software Cary-UV se realizó el análisis de los datos obtenidos utilizando la función Kubelka-Munk, el cual es un modelo matemático de los más empleados para determinar de manera más precisa el valor de E_g , obteniendo una gráfica en función de la energía donde la extrapolación de la línea nos da el valor de la energía de la banda prohibida.

2.8.2 Espectroscopia de fluorescencia

La espectroscopia de fluorescencia es una importante técnica analítica utilizada para la detección y caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos. El fenómeno de fluorescencia involucra excitación por absorción, cruzamiento entre sistemas y la emisión. Si se mantiene la longitud de onda de excitación fija y se registra la radiación emitida, se obtiene un espectro de emisión.

La fluorescencia de emisión se analizó en un espectrofotómetro de fluorescencia Cary Eclipse, donde la fluorescencia es medida usando una fuente de excitación colocada a 90° del detector de emisión, con una lámpara de flash de xenón y monocromadores del

tipo Czerny-Turner, con una rejilla de dispersión. Con el fin de analizar el efecto de las nanopartículas depositadas en las propiedades ópticas y electrónicas del material se realizaron los espectros de emisión, relacionando cambios en la intensidad de emisión con el tiempo de recombinación de las cargas. Las mediciones se realizaron bajo las siguientes condiciones:

Excitación: 210 nm

Rango: 450-600 nm

Slit: 2.5 nm.

2.9 Evaluación Fotocatalítica para producción de Hidrógeno

Para evaluar la producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de la reacción de descomposición del agua utilizando los materiales modificados y sin modificar, se utilizó una solución de fotocatalizador-agua en relación peso volumen (g/L) de 1:1 respectivamente, la cual se colocó en un reactor de vidrio con recirculación de agua, dicho reactor cuenta con un compartimiento para colocar una lámpara de Hg heterocromática de alta presión de 400W que se utilizó como fuente de irradiación.

El reactor está adaptado a un sistema con control de gases. Una vez que el sistema sea purgado se procede a encender la lámpara de irradiación y se registra la temperatura, la presión del sistema y el tiempo de muestreo.

La reacción de producción de hidrógeno se llevó a cabo durante 6 horas tomando muestras cada 30 minutos y se determinó la cantidad de hidrógeno que se produce utilizando un Cromatógrafo de gases Varian CP 3380 con detector TCD, utilizando Argón como gas de acarreo. Una vez realizada la medición se determina el valor del área bajo la curva de la gráfica expresada en Volts²/seg y dicho valor se transforma a μ moles de H₂ con ayuda de un factor determinado mediante calibración, el cual es igual al área dividida entre 0.139.

Una vez terminada la reacción se libera la presión del sistema y se procede a retirar la mezcla y se recupera el material fotocatalizador para su análisis y uso posterior.

CAPÍTULO 3

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

3.1 Síntesis

3.1.1 Material con Textura Lisa (TL)

Se realizó la caracterización estructural posterior a cada paso en la elaboración del material con textura lisa sintetizado por reacción en estado sólido. En la figura 3.1 se muestran los difractogramas correspondientes a las diferentes etapas de la síntesis de este material.

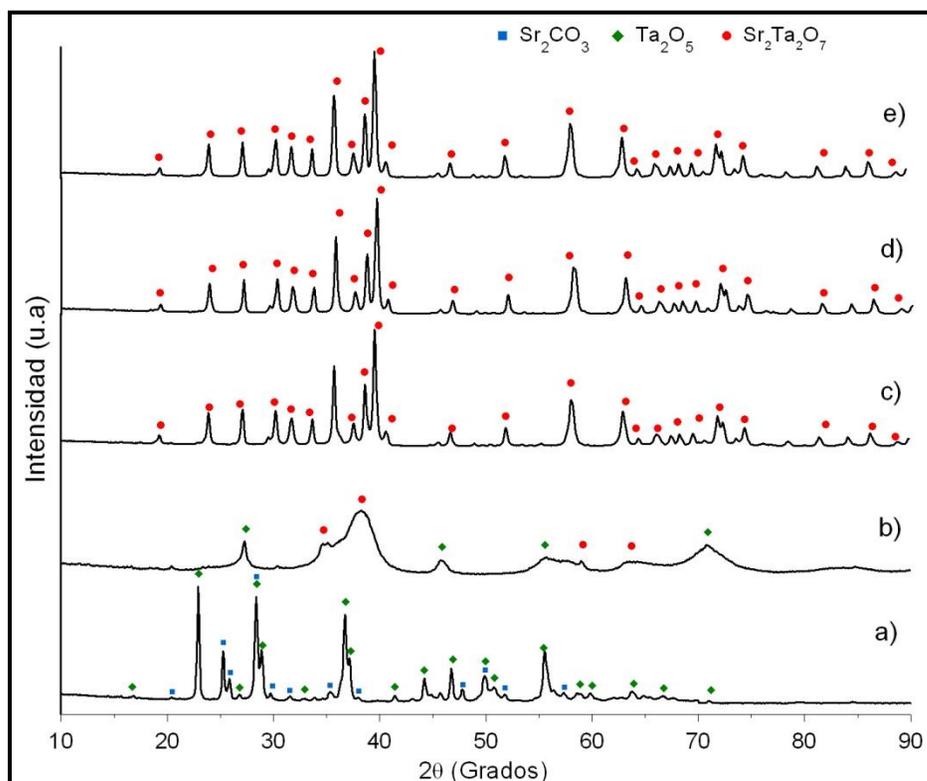


Figura 3. 1 Patrones de difracción del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ sintetizado por reacción de estado sólido
a) Óxidos precursores, b) 800 °C, c) 900 °C, d) 950 °C y f) 1000 °C.

Previamente a la fabricación de las pastillas, se realizó el análisis a la mezcla de los óxidos precursores, (figura 3.1 a), el patrón de difracción puede ser indexado con las fases SrCO_3 (PDF 01-084-1778) y Ta_2O_5 (PDF 00-025-0922).

En la figura 3.1 (b) se muestra el difractograma correspondiente a la etapa de descarbonatación, 800°C , el difractograma presentó picos poco definidos, además se observa que empiezan a aparecer los primeros picos correspondientes a la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (PDF 01-072-0921), lo cual indica el inicio de cristalización del material. En la temperatura de 900°C (figura 3.1 c) los picos corresponden totalmente con la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, por lo que se asoció este comportamiento a la cristalización total de la fase. Se incrementó la temperatura hasta 1000°C , sin embargo, los difractogramas de los materiales tratados entre 900°C y 1000°C (figura 3.1 c-e) no mostraron diferencias, por lo cual se concluye que es posible obtener la fase ortorrómbica de la perovskita doble laminar $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ a 900°C .

En la figura 3.2 se muestra el diagrama de fase del sistema $\text{SrO-Ta}_2\text{O}_5$, en el cual se aprecia que la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ se forma a temperaturas superiores a los 1000°C con una relación molar 2:1. En la literatura se encuentra que se ha realizado la síntesis de dicho material por la misma técnica a temperaturas de 1450K (1176°C) durante 200h [22]. En esta investigación, la disminución de aproximadamente 250°C en temperatura de síntesis, se atribuye a una mejor interacción entre las partículas del material al sintetizarlo en forma de pastillas.

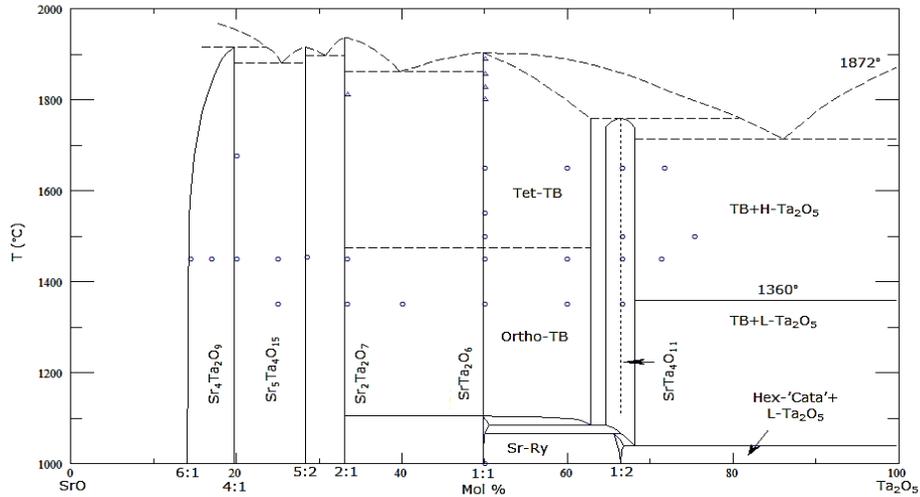


Figura 3. 2 Diagrama de fases del sistema SrO-Ta₂O₅.

3.1.2 Material con Textura Porosa (TP)

Para analizar la formación de la fase en función de la temperatura para la síntesis del material de textura porosa se realizó la caracterización estructural posterior a cada tratamiento térmico, los resultados de la misma se muestran en la figura 3.3.

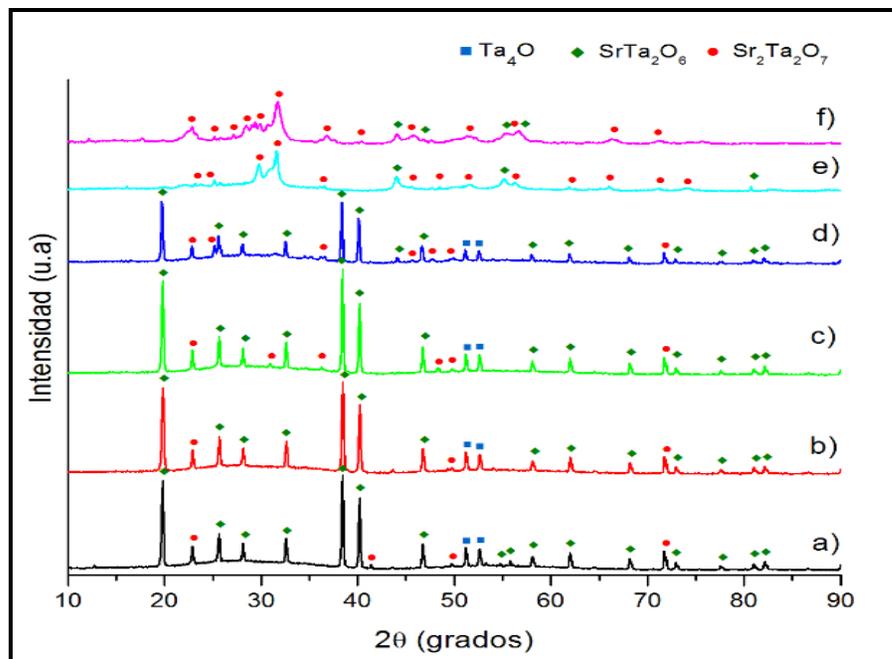


Figura 3. 3 Patrones de difracción del material sintetizado por el método de combustión a) sin calcinar, b) 300°C, c) 400°C, d) 500°C, e) 600°C y f) 700°C.

Adicionalmente para dar seguimiento a la eliminación de compuestos orgánicos, se realizaron análisis de infrarrojo. En la figura 3.4 se muestran los espectros correspondientes a cada temperatura.

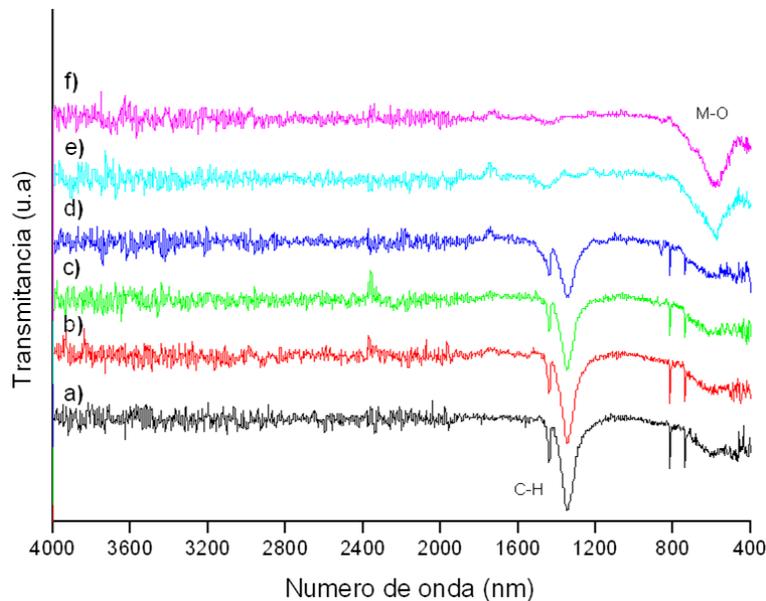


Figura 3. 4 Espectros de infrarrojo de la reacción de combustión a) sin calcinar, b) 300°C, c) 400°C, d) 500°C, e) 600 °C y f) 700°C.

Después de la reacción de combustión se analizaron las muestras, previo a la etapa de calcinación, en el patrón de difracción (figura 3.3 a), se puede detectar la formación de las fases $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (PDF 01-072-0921) con estructura ortorrómbica de perovskita doble laminar, SrTa_2O_6 (PDF 01-077-0943) con estructura ortorrómbica y Ta_4O (PDF 03-065-6450) lo cual nos indica que estos son los productos de reacción, mientras en el análisis de infrarrojo no se detecta la presencia de los reactivos de partida, como se muestra en la figura 3.4 (a), lo que nos demuestra que las temperaturas alcanzadas en la reacción de combustión son suficientes para lograr la formación de las fases.

Al realizar los tratamientos térmicos entre las temperaturas de 300°C a 500°C, figura 3.3 (b-d), se observa que al incrementar la temperatura, se van observando pequeñas diferencias al presentarse reflexiones de baja intensidad correspondientes a la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. En la figura 3.4 (b-d) se muestra el análisis de infrarrojo de dichas muestras, en los espectros correspondientes, se observa la presencia de enlaces C-H, los primeros entre 1340-1470 cm^{-1} correspondientes al grupo de los alcanos y entre 690-860 cm^{-1} correspondientes al grupo alqueno, ambos cada vez con menor intensidad conforme se incrementa la temperatura lo cual nos indica una transformación que se puede relacionar a la formación de la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$.

A 600°C, (figura 3.3 e), se presenta un cambio significativo en el patrón de difracción, donde se aprecia la ausencia de la fase Ta_4O y un cambio en el contenido de las fases SrTa_2O_6 y $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, para identificar la fase principal y para determinar la fracción en peso de cada fase se llevó a cabo un análisis semi-cuantitativo del patrón de difracción mediante el cálculo del área de los picos más intensos, ubicados en una posición 2θ : 44.07 para el SrTa_2O_6 y 31.71 para la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, lo cual nos indicó que se presentaban en una relación de porcentaje de 33.2 y 66.8% respectivamente, de igual manera, se observó un gran cambio en el espectro de infrarrojo, figura 3.4 (e), en el cual se presentó una banda en aproximadamente 600cm^{-1} que indica la presencia de los enlaces metal- oxígeno (M-O).

Por último a 700°C, en el difractograma se observa un mayor contenido de la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (aproximadamente 91%), lo cual demuestra que se favoreció la formación de dicha fase con el incremento de la temperatura. Por otro lado, en el espectro de infrarrojo se muestra solamente la banda correspondiente a los enlaces metal-oxígeno (M-O) que además incremento su intensidad, lo cual nos indica que se logró descomponer los compuestos orgánicos y se obtuvieron las fases cristalinas.

Con base en los resultados reportados por otros autores [72,81,82], a temperaturas menores a 1000°C, rango fuera del diagrama de fases, el sistema Ta-Sr-O es muy sensible a cambios de estequiometría y temperatura que permiten la coexistencia de varias fases cuando se realizan métodos de síntesis alternos al estado sólido. Como se observa en el diagrama de fases (figura 3.2), las fases SrTa_2O_6 y $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ están presentes cuando se cumple con la estequiometría exacta, relación molar 1:1- 2:1 respectivamente, como observo J.C. Grivel al analizar el comportamiento del sistema Ta_2O_5 -SrO a 900°C [82]. Sin embargo cambios en el método de síntesis pueden ocasionar que los reactivos, solventes u otras sustancias que se utilicen, además de las condiciones de reacción interfieran en la adecuada formación de las fases.

K. Yoshioka y colaboradores [72] encontraron que al sintetizar diversos tantalatos de estroncio mediante el método de complejos polimerizables, observaban que cambios en la temperatura y tiempo de calcinación originaban cambios de fase significativos, los cuales relacionaron con la estructura que se formaba y posteriormente con sus

propiedades fotocatalíticas. V. Rodríguez-González y colaboradores [81], sintetizaron el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ mediante el método de sol-gel, y observaron de igual manera que el material contaba con la coexistencia de varias fases en su estructura ($\text{Sr}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$, $\text{SrTa}_4\text{O}_{11}$ y $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$), ellos mencionan que las fases que coexisten a baja temperatura son pertenecientes al sistema ortorrómbico y a mayor temperatura se transforman al sistema tetragonal.

En este caso, la existencia de la fase SrTa_2O_6 se atribuye a una deficiencia de SrO ocasionada por una competencia por el oxígeno del medio, presente en el aire, el cual se utiliza para realizar la combustión y posteriormente para la eliminación del carbono residual contenido en la muestra después de esta reacción. Como se muestra en el anexo A, se realizaron diversas pruebas para intentar favorecer el contenido de la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, algunas de ellas agregando excedentes de Sr, sin embargo, se observó que contrariamente solo se favorecía la formación de la fase SrTa_2O_6 .

3.2 Propiedades Texturales.

Se realizó la caracterización de las propiedades texturales para ambos materiales. En la figura 3.5 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno correspondientes al análisis de las muestras.

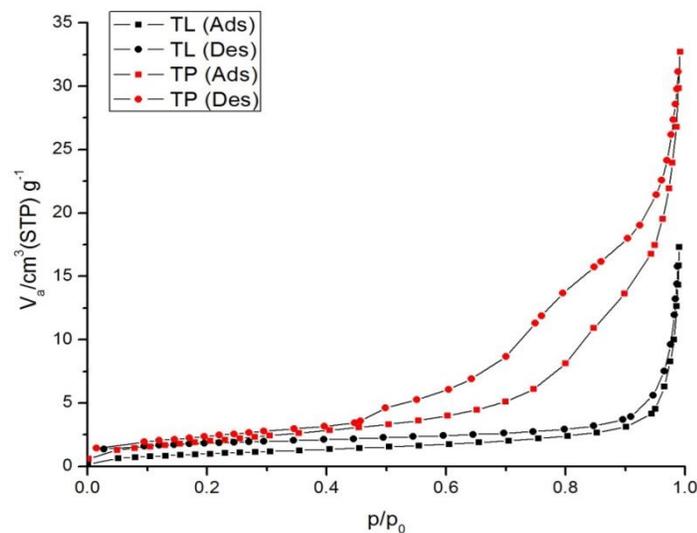


Figura 3. 5 Isotermas de adsorción-desorción de los materiales sintetizados.

Como se muestra en la figura 3.5, ambos materiales presentan diferentes propiedades, ya que el sintetizado por reacción en estado sólido presenta un isoterma de tipo II el cual nos indica que es un material sólido no poroso, presentando una histeresis de tipo B, lo que indica que está formado por placas apiladas, mientras que el preparado por el método de combustión presenta una isoterma tipo IV que corresponde a materiales mesoporosos y presenta una histeresis de tipo C, que caracteriza a los poros en forma de "V", con base en la clasificación de la IUPAC.

Se determinó la distribución de tamaño de poro mediante el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), como se observa la figura 3.6. El cálculo nos muestra que el material sintetizado por reacción de estado sólido no se presenta intensidad debido a que es no poroso, mientras el sintetizado mediante reacción de combustión cuenta con poros de tamaños en el rango de 2-15 nm, con un máximo en 5nm, corroborando que es un material mesoporoso.

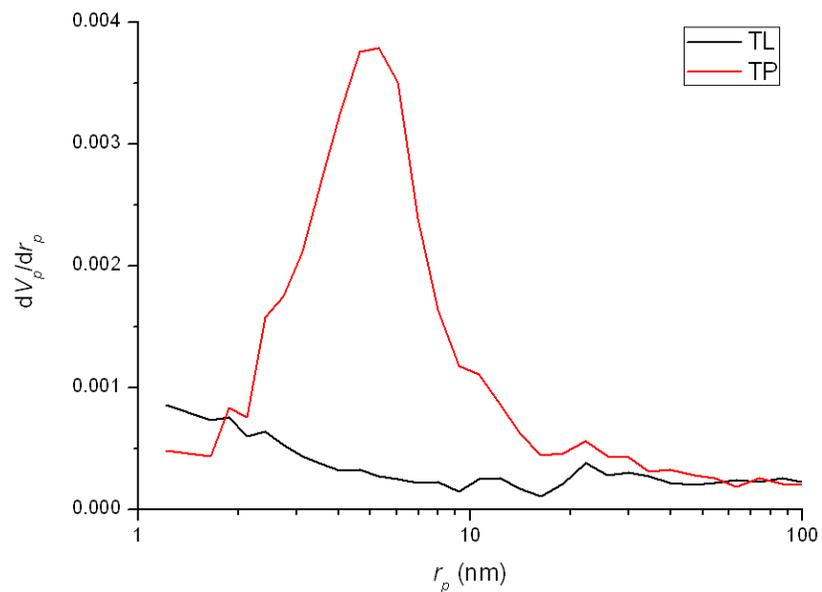


Figura 3. 6 Distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados.

Los valores de área superficial se determinaron utilizando el método de BET para ambos materiales, dando como resultado un valor de $3.58 \text{ m}^2/\text{g}$ para el material con textura lisa, mientras que el material de textura porosa, presentó un valor de $7.83 \text{ m}^2/\text{g}$, un valor de área mayor al doble del obtenido para el material de textura lisa.

3.3 Análisis morfológico

En las imágenes obtenidas mediante la técnica microscopía electrónica de barrido se observaron las diferencias en la morfología y tamaños de partícula para ambos materiales.

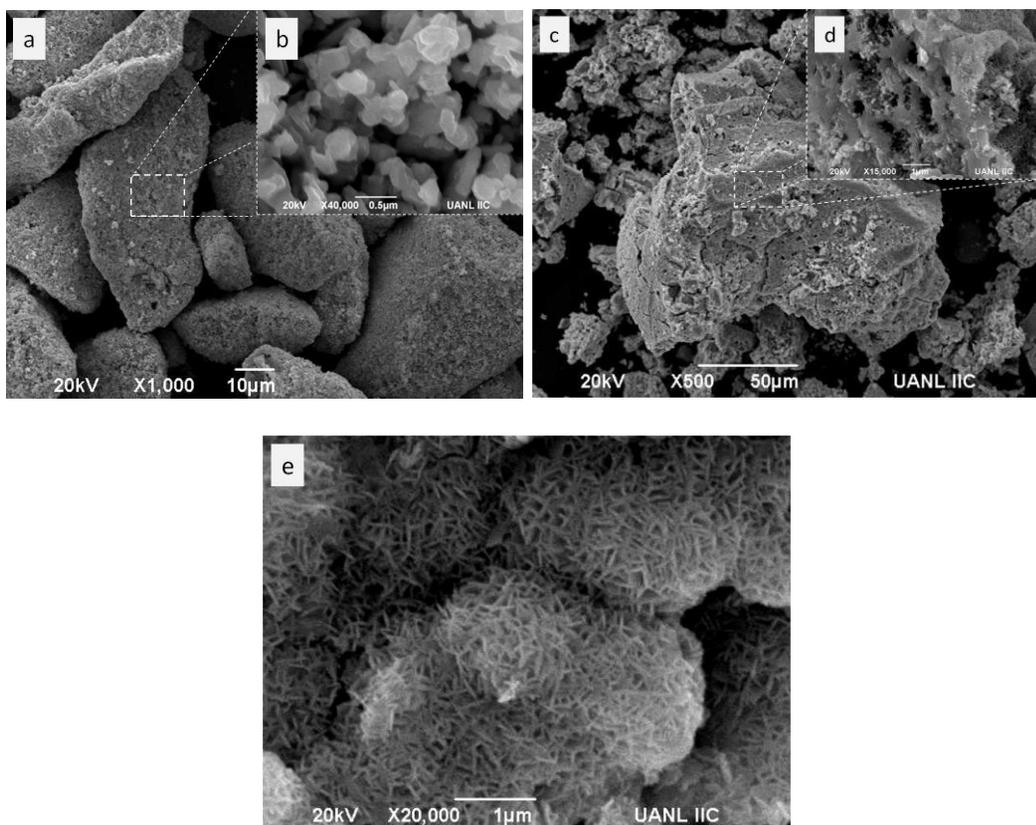


Figura 3. 7 Imágenes de MEB de los materiales obtenidos a) y b) mediante la reacción de estado sólido, c), d) y e) por reacción de combustión.

En el material con textura lisa se observaron placas semiesféricas con un tamaño promedio de 0.5 μm , figura 3.7 (b), las cuales se encontraron formando aglomerados de tamaños mayores a 50 μm de morfología irregular, como se observa en la figura 3.7

(a), lo que se relaciona con método de síntesis, ya que la síntesis por reacción de estado sólido se caracteriza por la sinterización de las partículas a altas temperaturas, lo cual ocasiona la formación de aglomerados que forman partículas irregulares de mayor tamaño.

En la figura 3.7 (c) se muestran las partículas del material con textura porosa, dichas partículas se encontraron en diferentes tamaños con formas irregulares y gran cantidad de poros como se observa en la figura 3.7 (d), este tipo de morfología coincide con lo que se ha reportado en la literatura para este tipo de síntesis [74,76], en donde destacan principalmente la gran cantidad de poros de diferentes tamaños, por lo cual se denomina como morfología de espuma, dichas características se asocian con la naturaleza de la reacción de combustión, que ocasiona la rápida generación y liberación de gas [74]. Adicionalmente, se encontró que las paredes de los poros están formadas por aglomerados de partículas de forma alargada como agujas, las cuales tienen un tamaño promedio de 200 nm de largo y un ancho de aproximadamente 50 nm como se puede apreciar en la figura 3.7 (e).

3.4 Modificación mediante la técnica de Electroless

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al modificar los materiales con el depósito de nanopartículas de Ni y Ru mediante la técnica de electroless. Se muestran

detalladamente las condiciones exploradas, comportamiento de las reacciones, así como la caracterización morfológica de los depósitos.

3.4.1 Depósitos de Níquel

Con la finalidad de encontrar las condiciones adecuadas para controlar el depósito de las nanopartículas, se ensayaron temperaturas en el rango de 20 a 80°C, en función del tipo de baño utilizado, con tiempos de hasta 30 minutos.

Por lo general, las superficies de los materiales, requieren de un pretratamiento para la activación de la superficie [83], sin embargo hay materiales que por naturaleza cuentan con superficies que son activas para realizar el depósito, por lo tanto, primeramente se realizaron pruebas para el depósito de las nanopartículas sin el pretratamiento convencional, para comprobar si las superficies tenían características para iniciar la reacción. Estas pruebas se realizaron a temperaturas de 60°C para el caso del baño base DMAB y a 80°C para el baño de hidracina, durante 2 horas para ambos materiales, sin embargo estos no iniciaban la reacción por lo cual se llevaron a cabo todas las pruebas con el material pre-tratado con Sn-Pd.

Posteriormente se exploraron diferentes condiciones para cada baño y material, las cuales se muestran en la tabla 3.1.

TABLA 3. 1
Condiciones exploradas para la deposición de Níquel.

	Baño DMAB	Baño Hidracina	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Observaciones
TL	•		30, 40,50 y 60	5-30	Se logra depositar a partir de 40°C, teniéndose mayor control de la reacción a dicha temperatura, ya que a partir de 50°C se alcanzan %Ni > 10 en menos de 10 minutos.
		•	60, 70, 80	5-30	La reacción inicia a 70°C, se logra obtener depósitos de hasta ≈ 5% a 80°C, en ambos casos con reacciones controladas.
TP	•		20, 30 y 40	5-30	Se logra depositar a partir de 20°C con reacciones controladas a temperaturas menores a 40°C donde se obtienen rápidamente depósitos de ≈ 12% Ni
		•	60, 70, 80	5-30	La reacción inicia desde 60°C, a la mayor temperatura (80°C) se obtienen depósitos de hasta 9% Ni, en todas las temperaturas las reacciones son controladas con tasas entre 0.03- 0.3 %Ni / min.

En la tabla 3.1 se puede observar que en ambos baños el material con textura porosa requirió menor temperatura para poder dar inicio a la reacción, además que ambos materiales muestran comportamientos diferentes en cada baño en cuanto a las tasas de depósito y porcentajes alcanzados. A continuación se analizan con más detalle los resultados obtenidos en el seguimiento de las reacciones para cada baño.

En la preparación de los materiales con el baño que contenía el agente reductor DMAB se exploraron temperaturas entre 20 y 60°C. En la figura 3.8 se muestran los perfiles de depósito de Níquel base DMAB, se puede observar que cada material y temperatura presentó comportamientos diferentes para cada caso.

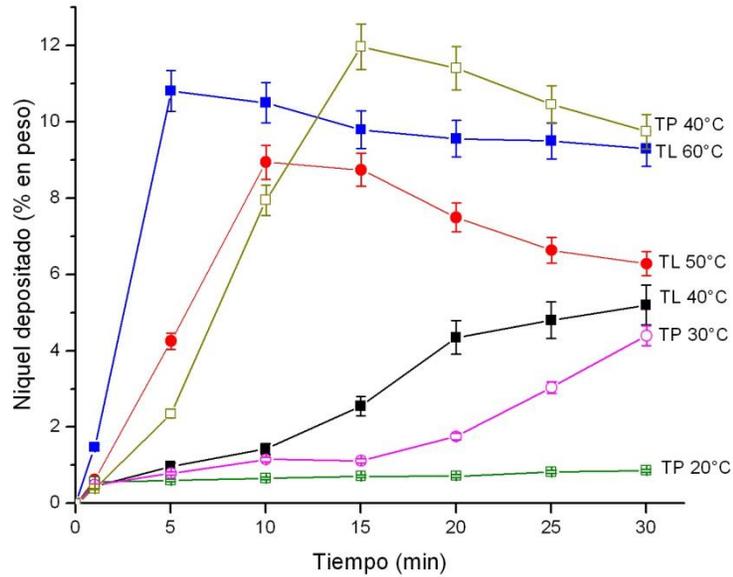


Figura 3. 8 Cantidad de Ni (% en peso) depositado en función del tiempo y la temperatura de depósito utilizando el agente reductor DMAB.

Como se observa en la figura 3.8 pequeños cambios en la temperatura modifican significativamente la tasa de depósito en ambos materiales. Por un lado se logró iniciar la reacción del material con textura lisa a partir de 40°C, temperatura en la cual presentó el mejor comportamiento con una reacción controlada y una tasa de depósito de aproximadamente 0.16% en peso/ min. Sin embargo, al incrementar la temperatura a 50 y 60°C las reacciones eran difíciles de controlar debido a que se llevaban a cabo con mayor velocidad con tasas de depósito de 0.89 y 2.16%/min respectivamente, alcanzando porcentajes de hasta 9 y 11% en menos de 10 minutos, y posteriormente se saturaba la superficie del material por lo que se observó un desprendimiento de los depósitos lo que ocasiono que dichos porcentajes disminuyeran.

Mientras tanto, el material con textura porosa, en este mismo baño, inició la reacción de depósito a partir de 20°C, sin embargo, la velocidad de la reacción era demasiado lenta (aproximadamente 0.02%/min) por lo cual se exploraron temperaturas mayores a dicho valor. En 30°C se observó que en un tiempo de 1-15 minutos la reacción presentaba una tasa de depósito de aproximadamente 0.06%/min, y a partir de 15 minutos se observa un incremento de aproximadamente 3.5 veces, pasando de 0.06 a 0.21%/min, mientras que al incrementar la temperatura a 40°C la reacción incremento significativamente su velocidad alcanzando valores de hasta 12%, con un comportamiento similar al del material de textura lisa a 50 y 60°C.

Por otro lado, se encontró que el baño que contenía el agente reductor hidracina requirió mayor temperatura para iniciar la reacción, en la literatura se reportan rangos de 60-90°C, por lo que se llevaron a cabo los seguimientos con dichas temperaturas, observándose que a 90°C se presentaban problemas para controlar las reacciones ya que el baño se desestabilizaba debido a que comenzaba a evaporar, por lo que se trabajó en un rango de temperatura 60 a 80°C. En la figura 3.9 se muestran los perfiles de depósito de los materiales preparados con el agente reductor hidracina.

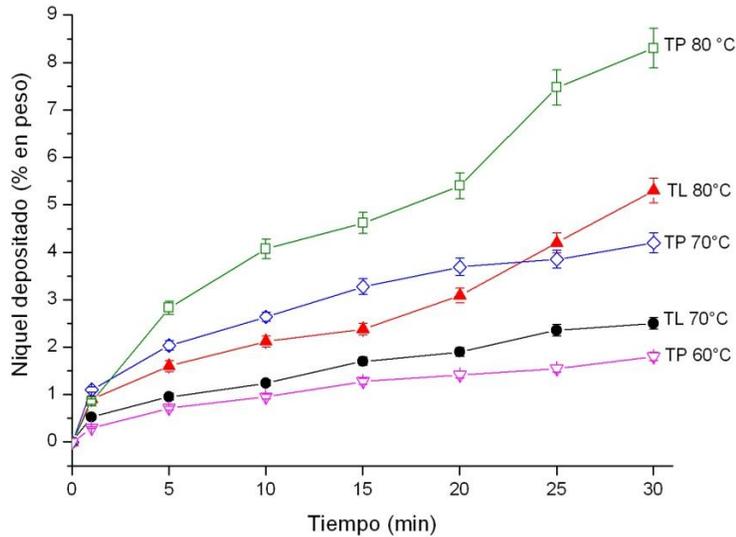


Figura 3. 9 Cantidad de Ni (% en peso) depositado en función del tiempo y la temperatura de depósito utilizando el agente reductor hidracina.

En este caso nuevamente, se observa que el material con textura lisa requiere de mayor temperatura para iniciar la reacción de depósito, lo cual se logró a partir de 70°C, en ambos casos, 70 y 80°C, se obtuvieron tasas de depósito controladas, en la primera presentando un valor de 0.08%/min, mientras que a 80°C se presentó una velocidad de 0.1%/min hasta los primeros 15 minutos y a partir de este tiempo se incrementó la velocidad al doble con una tendencia lineal, mientras que en el material con textura porosa se iniciaron las reacciones a partir de 60°C, en este material se observa un cambio proporcional, en el cual aproximadamente se duplican las tasas de depósito por cada incremento de 10°C, obteniendo tasas de 0.06, 0.14 y 0.28%/min a 60, 70 y 80°C respectivamente.

Finalmente, los resultados obtenidos indican que una temperatura adecuada para controlar el depósito de níquel con el baño base DMAB fue de 40°C en el material con textura lisa y 30°C para el material con textura porosa, mientras que con el baño base

hidracina fueron de 80 y 70°C respectivamente, debido a que se busca controlar el depósito de cantidades menores al 5%, que son los valores recomendados para aplicaciones fotocatalíticas.

Adicionalmente, se analizó la morfología de los depósitos mediante microscopía electrónica, comparando muestras con diferentes porcentajes de depósito.

En primer lugar se analizaron los materiales con el Ni depositado con el baño base DMAB, los cuales se muestran en la figura 3.10.

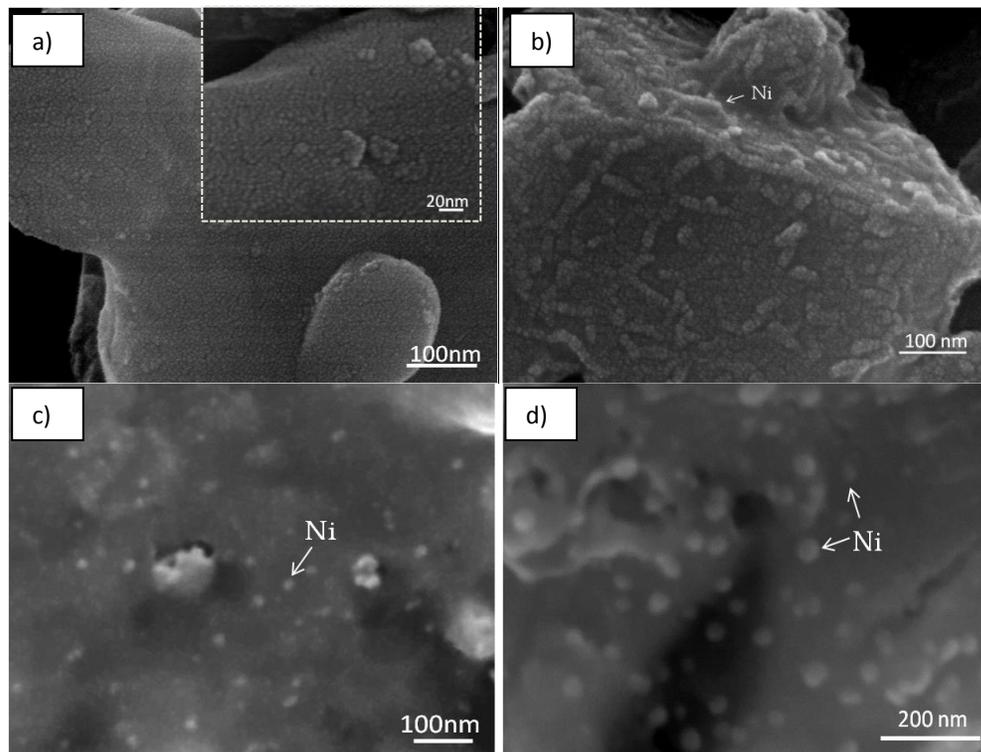


Figura 3. 10 Depósitos de Níquel realizados mediante la técnica de electroless utilizando el agente reductor DMAB a) 1% y b) 4% en el material con textura lisa y c) 1% y d) 4% en el material con textura porosa.

En la figura 3.10 (a) y (c) se observa que en ambos materiales, con un contenido de 1% en peso, se presentaron partículas con morfología esférica de aproximadamente 5-10

nm, las cuales se encuentran en toda la superficie y presentan mayor dispersión en el material con textura porosa, en dicho material al incrementar el porcentaje de depósito, sólo se observa que hay un incremento en el tamaño de las partículas, figura 3.10 (d), mientras que en el material con textura lisa, se observa que desde 1% la superficie está totalmente cubierta y conforme se incrementa el porcentaje, se presentan aglomerados de partículas con tendencia a formar barras, como se puede apreciar en la figura 3.10 (b).

De igual forma se analizaron los depósitos realizados con el baño base hidracina, los cuales se muestran en la figura 3.11.

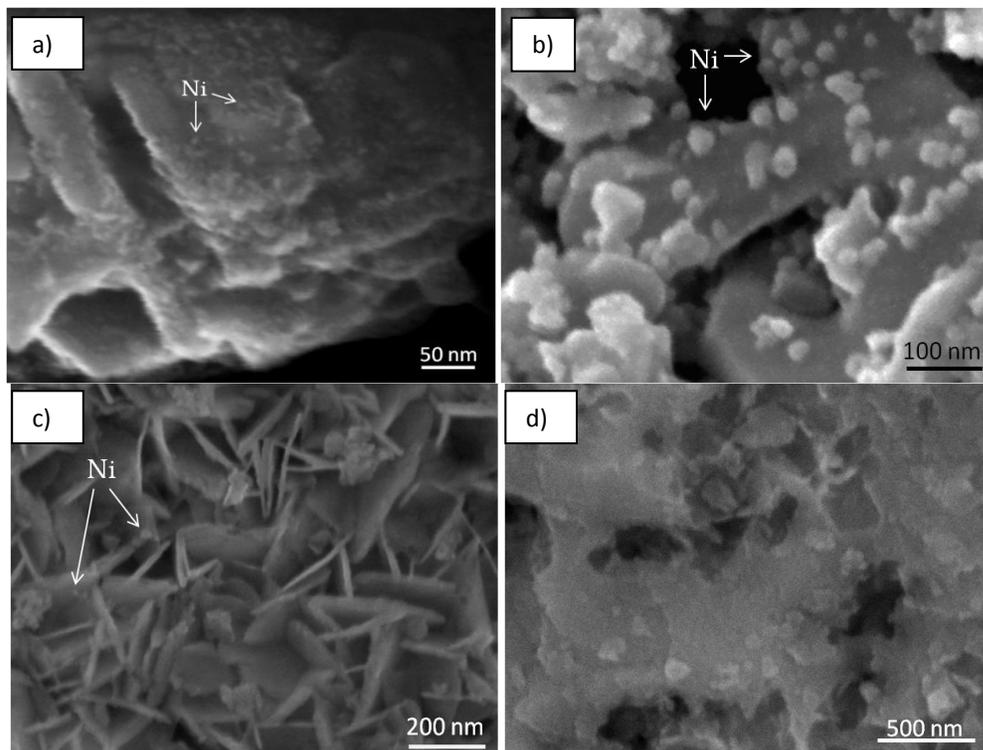


Figura 3. 11 Depósitos de Níquel realizados mediante la técnica de electroless utilizando el agente reductor hidracina a) 1% y b) 3% en el material con textura lisa y c) 1% y d) 3% en el material con textura porosa.

En este caso se observó que en el material con textura lisa con depósitos de 1% en peso, figura 3.1 (a), al igual que con el agente reductor DMAB, presentaba pequeñas partículas esféricas, esta vez con tamaños de 2-5 nm las cuales al incrementar el porcentaje conservaban la morfología y solo incrementaban su tamaño como se muestra en la figura 3.11 (b).

Por otro lado, el material con textura porosa nuevamente mostró mayor dispersión de las partículas en su superficie, se observaba que los depósitos estaban presentes incluso dentro de los poros, presentando aglomerados de nanopartículas semiesféricas con tamaños menores a 5 nm, figura 3.11 (c), sin embargo, al incrementar dicho porcentaje a 3% se presentó una mayor cantidad de aglomerados por lo cual se recubrió la superficie, tapando los poros como se puede observar en la figura 3.11 (d).

3.4.2 Depósitos de Rutenio

Las reacciones realizadas para el depósito de las partículas de rutenio se exploraron en las condiciones que se muestran en la tabla 3.2.

TABLA 3. 2
Condiciones exploradas para la deposición de Rutenio.

	Baño Hidracina	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Observaciones
LISO	•	60,70, 80	5-30	La reacción inicia a 70°C, se logra obtener depósitos de hasta ≈ 5% a 80°C, en ambos casos con reacciones controladas.
POROSO	•	60,70, 80	5-30	La reacción inicia desde 60°C, a la mayor temperatura (80°C) se obtienen depósitos de hasta 9% Ni, en todas las temperaturas las reacciones son controladas con tasas entre 0.06- 0.28 %Ru / min.

De igual manera que en los depósitos de níquel, al utilizar como agente reductor hidracina, los depósitos de rutenio requirieron temperaturas entre 60-80°C. La relación del porcentaje depositado con respecto al tiempo de estas reacciones se muestra en la figura 3.12.

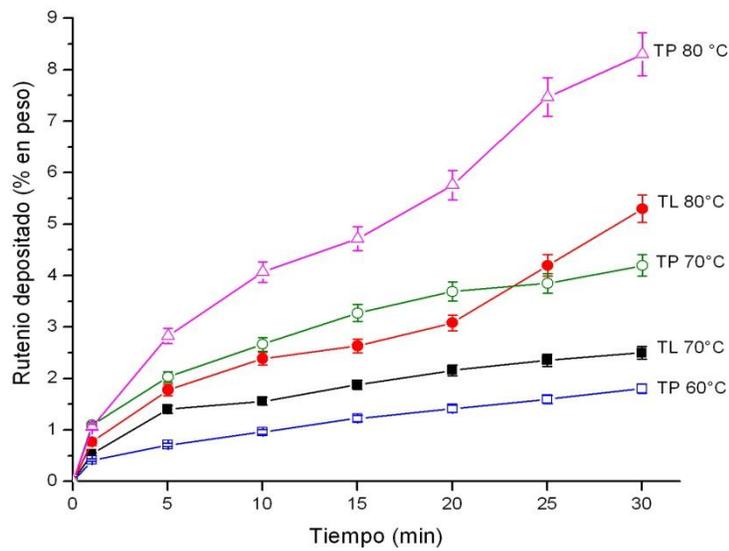


Figura 3. 12 Cantidad de Ru (% en peso) depositado en función del tiempo y la temperatura de depósito utilizando el agente reductor hidracina.

De manera general, para este tipo de depósitos, se observó un comportamiento similar al del baño de níquel utilizando el mismo agente reductor. El material con textura lisa nuevamente dio inicio a la reacción a partir de 70°C, mientras que en el material con textura porosa a partir de 60°C. Las tasas de depósito para estos materiales fueron de 0.08%/min a 70°C y 0.15%/min con un cambio a 0.23 en un tiempo de 20 minutos a 80°C con la textura lisa, mientras que para la textura porosa se presentaron tasas de 0.06, 0.15 y 0.28% para las temperaturas de 60, 70 y 80°C respectivamente, por lo que se observa que nuevamente dicha tasa presenta un cambio proporcional al incremento de temperatura.

Posteriormente la realizó el análisis morfológico, el cual se muestra en la figura 3.13.

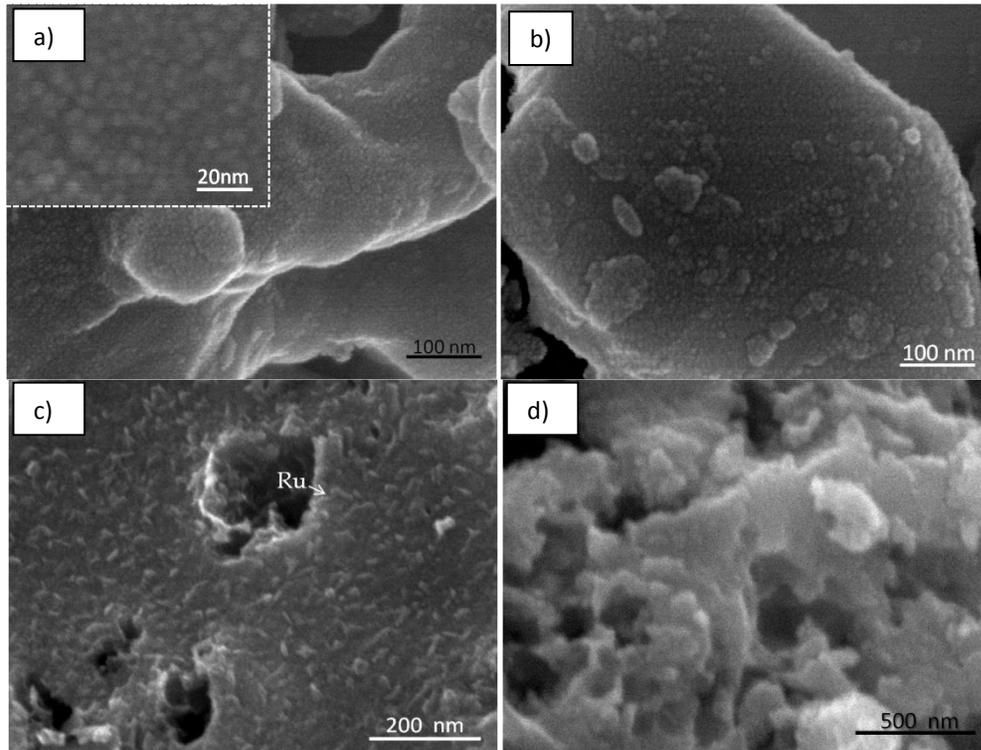


Figura 3. 13 Depósitos de Rutenio realizados mediante la técnica de electroless utilizando el agente reductor hidracina a)1% y b)3% en el material con textura lisa y c)1% y d) 3% en el material con textura porosa.

Al analizar la morfología de los materiales se observó que con un contenido de 1% en peso, se presentaban en ambos materiales depósitos de pequeñas partículas semiesféricas menores a 3nm, como se observa en la figura 3.13 (a), los cuales se encontraban recubriendo toda la superficie del material con textura lisa, mientras que en la textura porosa tendían a formar aglomerados en forma de barras, como se muestra en la figura 3.13 (c). Nuevamente, al igual que con el baño de níquel base hidracina, se observó que al incrementar el porcentaje de depósito en ambas texturas, se formaron aglomerados con forma irregular de diferentes tamaños, figura 3.13 (b) y (d), sin embargo en este caso para la textura porosa no se realizó en forma de

recubrimiento, por lo cual se seguían apreciando los poros como se muestra en la figura 3.13 (d).

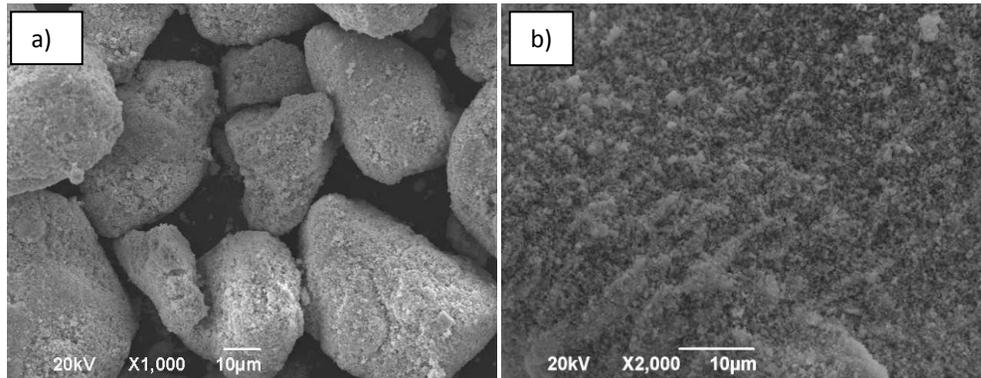


Figura 3. 14 Cambios en el tamaño de partícula a) antes de reacción y b) después de reacción en el material con textura lisa.

Al realizar la caracterización morfológica de todos los depósitos se observó una desaglomeración de las partículas, posterior a las reacciones, en el material con textura lisa, cómo se observa en la figura 3.14, por lo cual se midió nuevamente el área superficial para ambos materiales con diferentes porcentajes del metal depositado, los valores obtenidos en dicho análisis se muestran en la tabla 3.3.

TABLA 3. 3

A_{BET} de los materiales antes y después de las reacciones de electroless.

Muestra	Área superficial (m^2/g)
TL	3.6
TL - 1% Ni	9.9
TL - 4% Ni	9.2
TP	7.8
TP - 1% Ni	7.8
TP - 4% Ni	9.2

Como se observa en la tabla 3.3 ambos materiales presentaron cambios, pero se puede apreciar que dichos cambios son de diferente naturaleza, ya que el material con textura lisa presenta un área aproximadamente 3 veces mayor con 1% de depósito con respecto al material base, mientras que conforme se incrementa el porcentaje de depósito no se observa un cambio significativo, por lo cual se puede relacionar que el incremento es resultado de la desaglomeración de las partículas después de la reacción, mientras que en el material con textura porosa se observa un cambio proporcional al porcentaje depositado, por lo cual se asocia dicho incremento a las partículas presentes en la superficie. Finalmente, el incremento en el área superficial por la desaglomeración de las partículas puede ser un resultado adicional positivo para la aplicación de estos materiales en la evolución de hidrógeno vía fotocátalisis a partir de agua pura, ya que el área superficial es uno de los parámetros de interés, con mayor influencia en la actividad fotocatalítica [18,24].

También se realizó la caracterización de los materiales mediante DRX con diferentes porcentajes de depósito, sin embargo, no se observó ningún cambio en la relación de las fases, además, no se detectó la presencia de difracciones correspondientes al níquel o rutenio, lo cual verifica que las fases obtenidas son estables y que por lo general los depósitos por electroless son de naturaleza amorfa.

3.5 Propiedades ópticas

Los procesos fotocatalíticos que se llevan a cabo para la producción de hidrógeno a partir de agua utilizando semiconductores, están directamente relacionados con las propiedades ópticas de estos materiales. A continuación se muestran los resultados obtenidos en el análisis de las propiedades ópticas de los materiales con diferente textura y posteriormente con los depósitos de nanopartículas de níquel y rutenio.

En primer lugar se realizó la determinación del valor de ancho de banda (E_g) de los materiales base. En la figura 3.15 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de los materiales sintetizados.

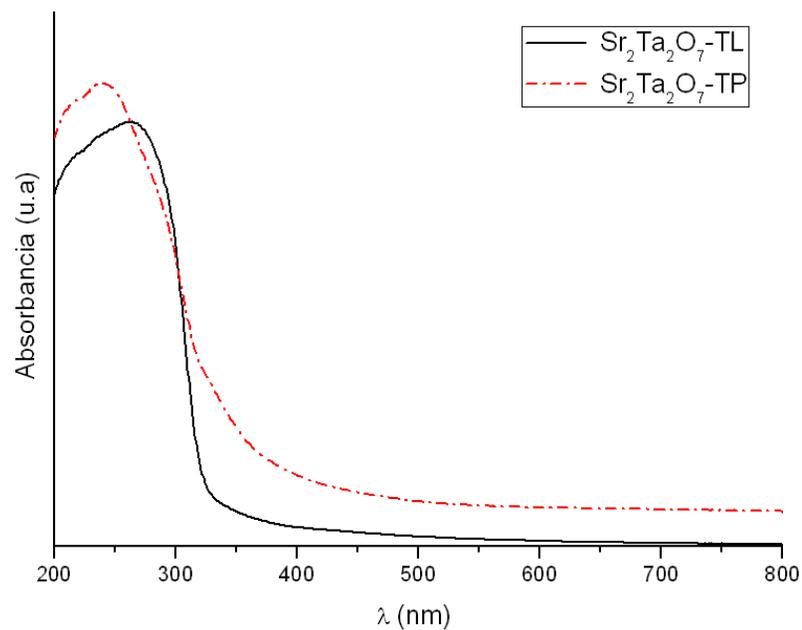
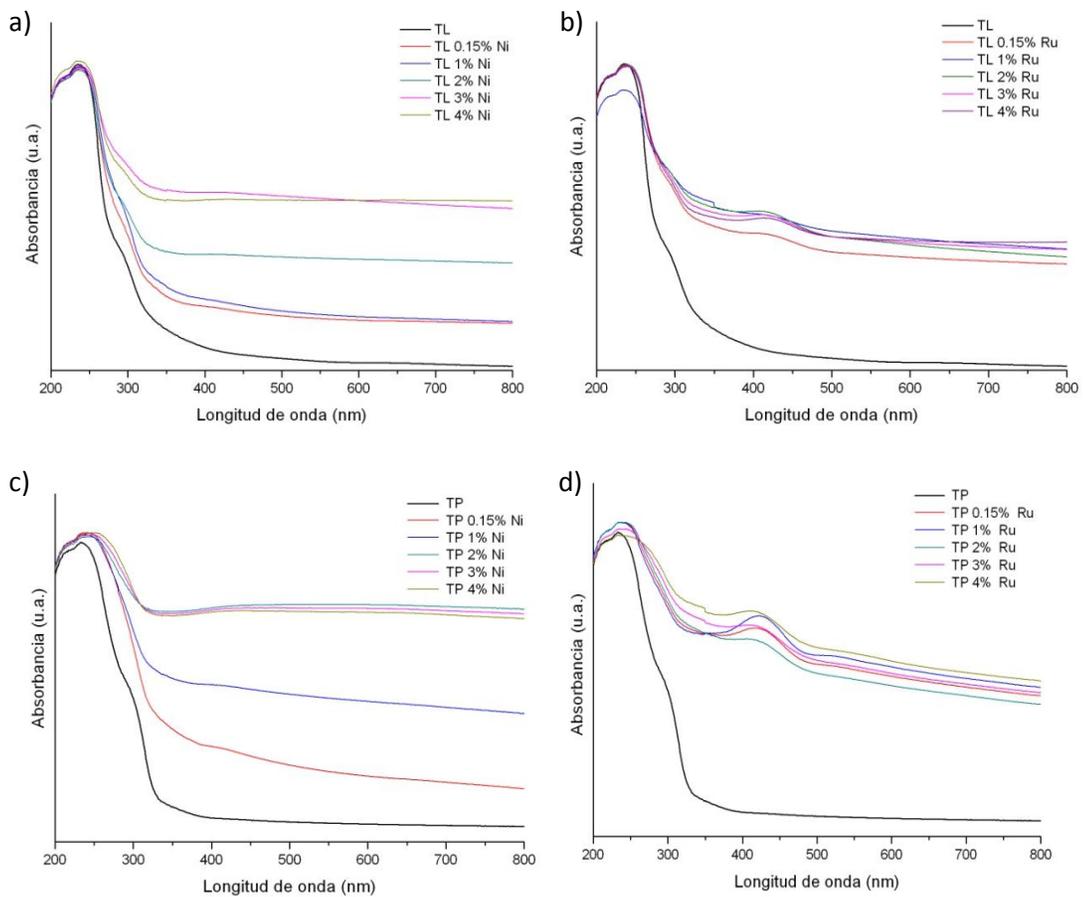


Figura 3. 15 Valores de absorción de los materiales sintetizados.

La determinación del valor de energía de banda prohibida E_g se llevó a cabo aplicando la ecuación de Kubelka-Munk, obteniendo un valor de 4.6 eV para el material con

textura lisa. De acuerdo al valor obtenido de E_g , el material absorbe radiación en la región ultravioleta y coincide con lo reportado por otros autores [37][84] en este tipo de síntesis para el $Sr_2Ta_2O_7$. Mientras que para el material $SrTa_2O_6$ se reporta en la literatura un valor de E_g de 4.49 eV [72]. En el caso del material con textura porosa el valor obtenido fue 3.8 eV por lo cual se observa que hubo una ligera reducción en el ancho de banda, sin embargo, como se puede observar en la figura 3.15, ambos materiales absorben principalmente en el rango de luz UV (<400nm).

En la figura 3.16 se muestran los valores de absorción UV-Vis de los materiales con y sin depósito, así como su emisión de luminiscencia bajo excitación de 210 nm.



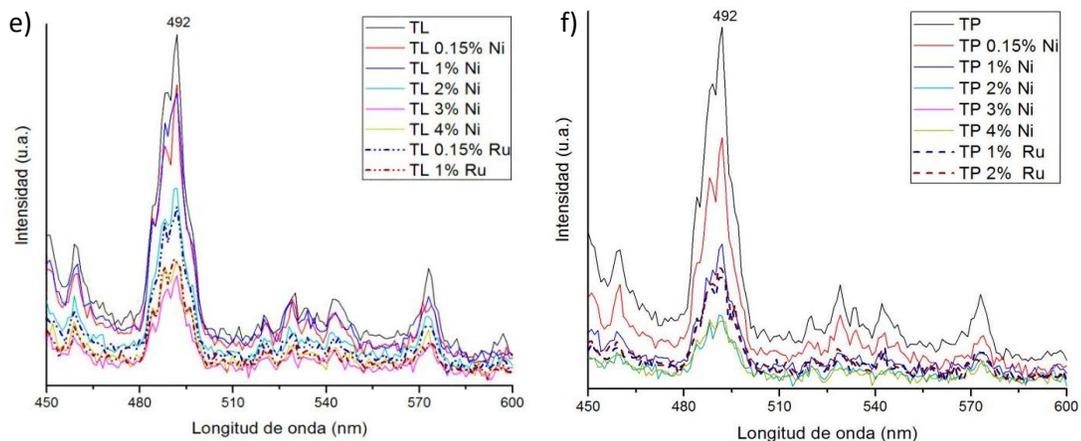


Figura 3. 16 Espectros de absorción UV-Vis $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ a) TL con níquel b) TL con rutenio, c) TP con níquel y d) TP con rutenio y emisión a 210 nm $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ d) TL y e) TP con diferentes porcentajes de depósito de níquel y rutenio.

Los espectros de absorción, figura 3.16 (a), (b), (c) y (d), mostraron un incremento en la absorbancia para ambos materiales principalmente en la región visible (400-800 nm), en el caso del níquel, figura 3.16 (a) y (c), se mostró un incremento significativo y proporcional a la cantidad depositada hasta llegar a 2%, donde los valores de absorción son similares hasta 4%, mientras que con rutenio, figura 3.16 (b) y (d), se observa que los valores son más cercanos entre sí independientemente del porcentaje, además, con este depósito se presentó una banda adicional en la región de los 400 a los 500 nm, la cual se relaciona con un efecto plasmónico de la partícula, dicho efecto fue más evidente en el material de textura porosa. Para ambos casos se observa adicionalmente un corrimiento de la banda principal, lo cual puede resultar en la activación del material con menor cantidad de energía.

El hecho de que en los espectros de absorción de Ni no se aprecie el plasmón característico ($\sim 400\text{-}500\text{nm}$), se atribuye a las características de las nanopartículas depositadas (cantidad, tamaño, morfología y distribución), como se ha observado anteriormente por otros autores, dichos parámetros influyen en las propiedades ópticas de las nanopartículas y su respuesta a la radiación [85,86].

En los espectros de emisión, figura 3.16 (e) y (f), se observó un máximo de intensidad a 492 nm para ambas texturas. Al analizar los materiales con los depósitos metálicos, níquel y rutenio, se observó que no hubo un cambio en la estructura del espectro de emisión, sin embargo hubo una disminución de la señal emitida que se atribuye a una disminución en la tasa de recombinación de las cargas, como efecto del metal depositado en la superficie, dicha disminución se mantiene proporcional al porcentaje depositado en la textura porosa, como se muestra en la figura 3.16 (f), sin embargo en la textura lisa, figura 3.16 (e), se presenta un comportamiento diferente, ya que la disminución es menor con los mismos porcentajes, lo que se atribuye al tamaño y dispersión de las nanopartículas en la superficie, los cuales son menos homogéneos en este material que en el material con textura porosa como se observó en el análisis morfológico de los depósitos (figuras 3.10, 3.11 y 3.13) .

De igual forma se caracterizaron los materiales con los depósitos oxidados, sin embargo, estos presentaron características similares a las partículas en estado metálico, por lo que podemos concluir que las propiedades ópticas de los depósitos se

ven influenciadas principalmente por la naturaleza del material, tamaño y cantidad utilizada.

3.6 Evaluación Fotocatalítica para producción de Hidrógeno.

En la realización de las pruebas fotocatalíticas, primeramente se evaluaron los materiales con diferente textura sin cocatalizador. En la figura 3.17 se muestra la producción de hidrógeno de estos materiales en función del tiempo.

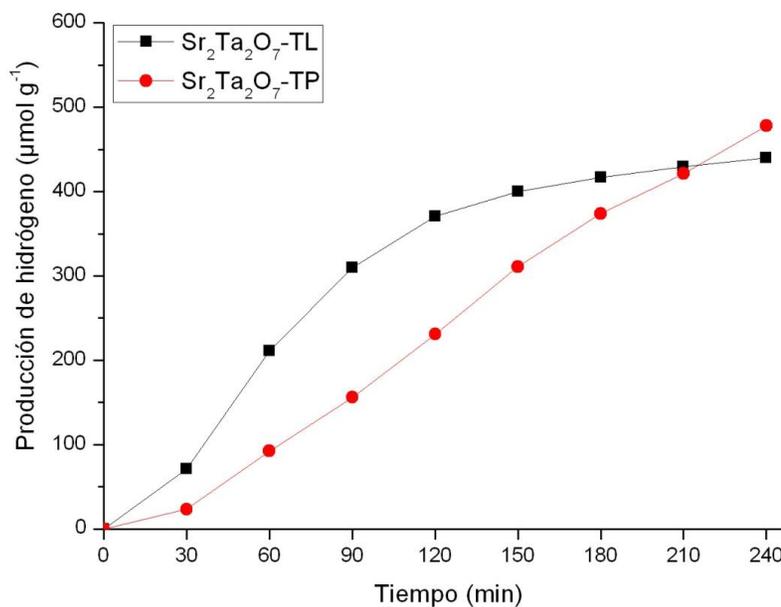


Figura 3. 17 Producción de H₂ del Sr₂Ta₂O₇ sin depósitos.

Como se observa en la figura 3.17, ambos materiales presentaron comportamientos de reacción diferentes, el material con textura lisa presentó una tendencia logarítmica, con una producción de 110 µmoles h⁻¹ g⁻¹, sin embargo, la mayor cantidad de H₂ se produjo en las primeras 2 horas, tiempo a partir del cual la tasa de producción se fue

estabilizando hasta obtener un valor de aproximadamente $20 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$, mientras que la textura porosa presentó un comportamiento lineal, con una tasa producción de aproximadamente $120 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$, por lo que, desde un inicio se pueden apreciar diferencias en el comportamiento de las reacciones al utilizar los materiales con texturas diferentes.

3.6.1 Producción de hidrógeno de los materiales modificados con níquel.

Para poder seleccionar el tipo de depósito de níquel a utilizar entre los baños base DMAB e Hidracina, se realizó un análisis en el material con textura porosa, seleccionando el mejor resultado para trabajar con dicho baño. También se realizaron reacciones con el material pre-tratado para evaluar si tenía algún efecto dicho pre-tratamiento en la reacción fotocatalítica. Los resultados obtenidos se presentan en el anexo B.

El material con el pre-tratamiento no mostró ningún cambio en la actividad fotocatalítica, mientras que el baño que presentó mejores resultados fue el baño de níquel base DMAB, razón por la cual se decidió realizar la evaluación fotocatalítica de los materiales modificados con este baño.

En la figura 3.18 se muestran los resultados de las pruebas fotocatalíticas utilizando el material modificado con níquel preparado con el baño base DMAB para ambos materiales.

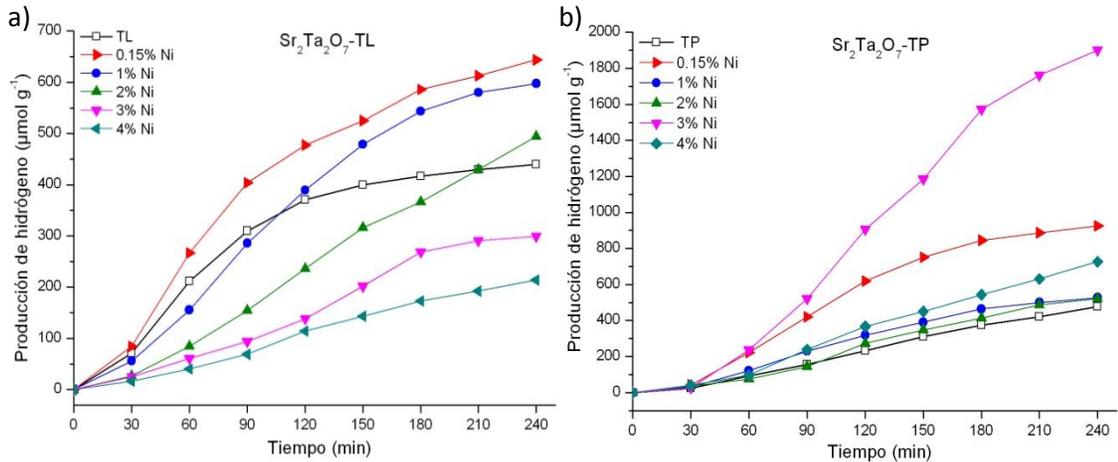


Figura 3. 18 Producción de H_2 del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ con níquel a) Textura lisa y b) Textura porosa.

Como se observa en la figura 3.18 (a), el material con textura lisa mostró un incremento en su actividad fotocatalítica con contenidos de hasta 1% en peso de níquel, ya que una vez excedido dicho porcentaje se redujo la tasa de producción a valores por debajo de los obtenidos por el material base. El comportamiento más lineal se presentó al utilizar 2% en peso, material que presentó una tasa de producción aproximada de $124 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$, mientras que el mayor incremento en la actividad fotocatalítica de este material se obtuvo con 0.15% en peso, coincidiendo con el porcentaje utilizado por otros autores [22,24,72], en donde se obtuvo una producción de $160 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$, seguido por el material con 1% de depósito con una producción de $150 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$. En este caso se observa que el mejor resultado se obtuvo con el

porcentaje más bajo, a pesar de la disminución del tiempo de recombinación y el incremento en la absorción en el espectro visible con mayores cantidades de depósito (Figura 3.16), lo cual puede estar relacionado con la saturación del Ni en la superficie a partir de 1%, cómo se apreciaba en la figura 3.10, interfiriendo en la adsorción de luz por el semiconductor y por lo tanto disminuye la generación de pares hueco-electrón.

Por otro lado, en el material con textura porosa se logró incrementar la actividad del material con todos los porcentajes utilizados, como se observa en la figura 3.18 (b) ya que la presencia de estos depósitos incrementó la absorción de radiaciones de menor energía, permitiendo aprovechar más la radiación de la lámpara heterocromática y disminuyó el tiempo de recombinación al actuar como trampa de electrones [22]. En este caso se presentó el mejor resultado con 3% en peso de níquel, alcanzando una producción de $475 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$, esto es, casi 4 veces mayor al valor obtenido por el material base, seguido por el 0.15 % en peso, el cual presentó una tasa de producción de aproximadamente $230 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

Finalmente, se encontró que el níquel en forma metálica presentó una buena sinergia con el tantalato de estroncio, lo que se atribuye principalmente a la modificación de las propiedades ópticas, como se mostró en la sección 3.5. Sin embargo, se puede apreciar como la dispersión de las partículas en la superficie, determinada por la textura del

material, juega un papel muy importante en el incremento en la producción de hidrógeno de cada material.

3.6.2 Producción de hidrógeno de los materiales modificados con rutenio

De igual manera que con los depósitos de níquel, se realizó la evaluación de los materiales con depósitos de rutenio, con diferentes porcentajes en ambas texturas, los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.19.

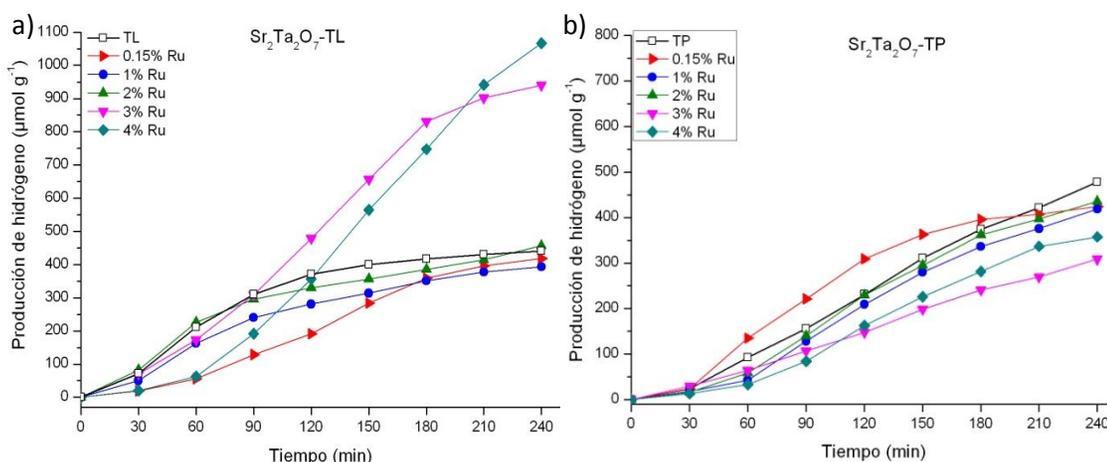


Figura 3.19 Producción de H_2 del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ con rutenio a) Textura lisa y b) Textura porosa.

El material con textura lisa, figura 3.19 (a), presentó mejora en su actividad fotocatalítica con valores de 3 y 4% en peso de rutenio, con tasas de producción de 235 y 260 $\mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$ respectivamente. En este caso el material mostró un comportamiento contrario al presentado con los depósitos de níquel, ya que con dichos depósitos, conforme se incrementaba el porcentaje de depósito, se disminuía la actividad, mientras que en este caso se obtuvieron los mejores resultados con los valores de depósito más altos.

Sin embargo, en el material con textura porosa no se observó mejora en la actividad, de forma tal, que los materiales presentaron tasas similares o incluso menores a las obtenidas por el material base, por lo cual puede observar que en este caso el rutenio presenta una sinergia diferente y a pesar de que dicho material presentó mejores resultados en las condiciones anteriores.

A pesar de que en el análisis de las propiedades ópticas de ambas texturas, se observaron cambios que podrían indicar un incremento en la actividad de ambos tantalatos, al igual que con el níquel, de manera general, no se observa mejoramiento de la actividad fotocatalítica, lo cual se atribuye a que la partícula al encontrarse en estado metálico puede disminuir las tasas de producción, como se ha observado anteriormente por otros autores [44,87].

3.6.3 Producción de hidrógeno con los cocatalizadores parcial y totalmente oxidados.

Con el fin de evaluar el efecto del estado de oxidación del cocatalizador en la producción de hidrógeno del material con textura porosa, los metales se oxidaron parcial y totalmente utilizando los mismos porcentajes de los cocatalizadores en estado metálico, como se muestra en las figuras 3.20 y 3.22.

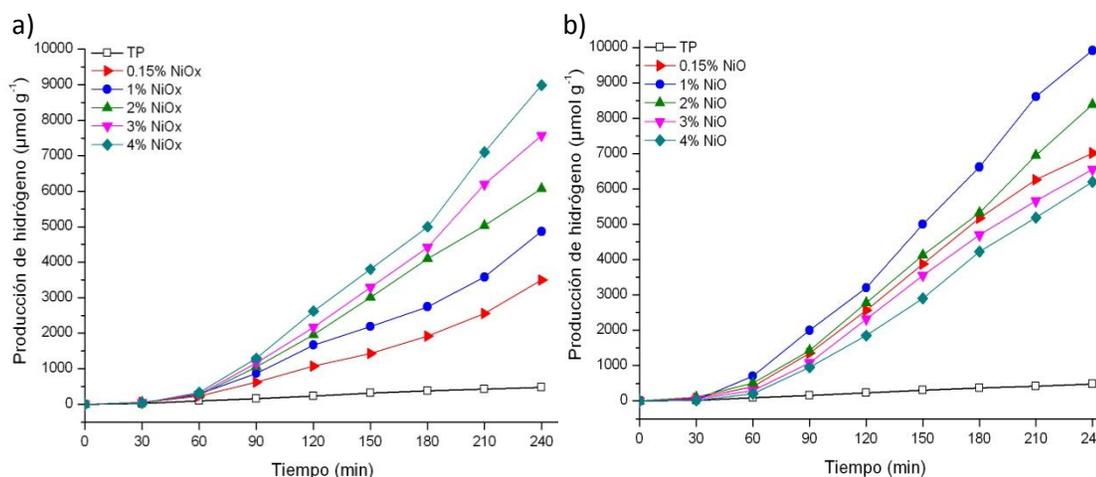


Figura 3. 20 Producción de H₂ del Sr₂Ta₂O₇ con textura porosa a) NiOx y b) NiO.

Para el caso del níquel parcial y totalmente oxidado, figura 3.20, al igual que con el níquel en estado metálico, se observaron mejoras en las tasas de producción en todos los porcentajes explorados con respecto al material base, y en todos los casos la evolución del hidrógeno presenta una tendencia lineal en función del tiempo de irradiación.

En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos en el material con los depósitos parcialmente oxidados, figura 3.20 (a), en donde se presentó un comportamiento

proporcional al porcentaje depositado, esto es, conforme se incrementaba la cantidad del depósito, la tasa de producción aumentó de igual forma, de manera que, se incrementó la tasa de producción de $875 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$ producidos con 0.15% de depósito, hasta alcanzar el mejor resultado con un contenido de 4% en peso, el cual presentó un valor de $2250 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

Posteriormente al realizar la oxidación total, se mostró un comportamiento diferente, ya que la tasa más alta se obtuvo en el material con un contenido de 1%, seguido por los porcentajes cercanos a este valor, 2% y 0.15%, con tasas de 2480, 2095 y 1750 $\mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$ respectivamente, con 3 y 4% se presentaron tasas de 1640 y 1550 $\mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$, por lo que se puede observar que a excepción del material con 0.15%, al contrario que con la oxidación parcial, al incrementar el porcentaje de depósito disminuye la tasa de producción.

Finalmente se observó que al presentarse de forma oxidada, las especies de níquel lograron incrementar significativamente la actividad del tantalato de estroncio con textura porosa. La figura 3.21 muestra de manera comparativa la tasa de producción de hidrógeno del material modificado con Ni a diferentes contenidos y estado de oxidación.

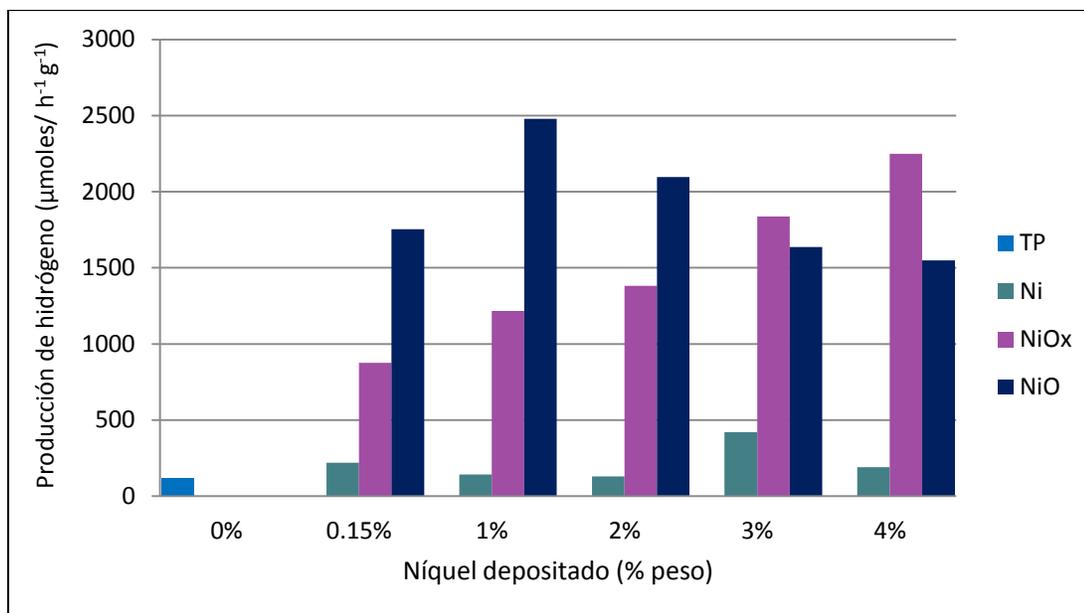


Figura 3. 21 Producción de H₂ del Sr₂Ta₂O₇ con textura porosa con níquel metálico, NiOx y NiO.

Comparando los resultados obtenidos con los diferentes grados de oxidación se observó que con porcentajes $\leq 2\%$ se presentó una mejora en la producción de H₂ en el orden NiO>NiOx>Ni, mientras que al incrementar dicho porcentaje se observó un orden NiOx>NiO>Ni, lo cual indica la importancia del tratamiento de las nanopartículas para proporcionar las mejores condiciones del níquel como cocatalizador, además que el mismo es susceptible a la cantidad de metal depositado.

El realizar el tratamiento de oxidación logró incrementar de manera significativa la actividad del material base, ya que presenta un acoplamiento en la estructura de bandas del tantalato de estroncio con el cocatalizador NiO que contribuye a la transferencia de los electrones de la banda de valencia del Sr₂Ta₂O₇ a la banda de conducción del NiO [22,24].

Además, como se ha discutido anteriormente por otros autores [22,23,33,42,88,89], la formación de capas de óxido de níquel sobre el mismo metal, produce partículas compuestas que mejoran la transferencia de cargas, incrementando los valores de producción de hidrógeno, de forma que, si bien con el níquel metálico se consigue un incremento en la actividad fotocatalítica, al realizar las oxidaciones, este incremento es aún más significativo, ya que con las especies metálicas se logró una tasa 4 veces mayor el valor obtenido por el material base, mientras que con la oxidación total este valor se incrementó hasta 20 veces más.

De manera paralela se realizó la evaluación fotocatalítica de las especies oxidadas de rutenio, cuyos resultados se muestran en la figura 3.22.

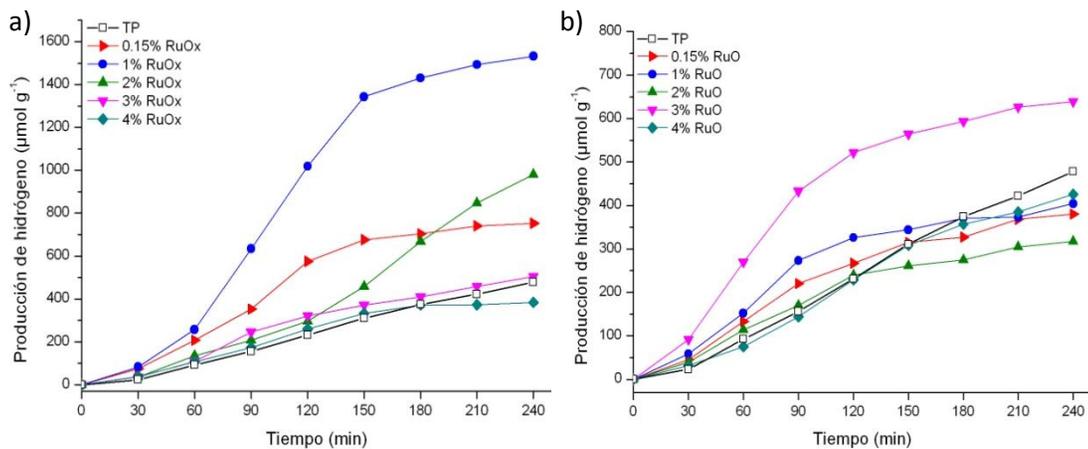


Figura 3. 22 Producción de H₂ del Sr₂Ta₂O₇ de textura porosa a) RuOx y b) RuO.

En primer lugar, se puede observar que al realizar la oxidación parcial y total del rutenio, a diferencia del Ni, no se observa una tendencia entre el grado de oxidación y

el porcentaje depositado, con respecto a los cambios en las tasas de producción, presentándose mejoras en ambos casos con solo ciertos porcentajes.

En este caso, se observó que para la oxidación parcial, figura 3.21 (a), se logró incrementar la actividad del material con depósitos de hasta 3% en peso, valor a partir del cual presento valores cercanos al material base. El mejor resultado se obtuvo en el material con 1%, el cual alcanzó una producción de más de 1500 $\mu\text{moles/g}$ en un tiempo de 4 horas, sin embargo, su tasa de producción fue muy variable, mostrando la mayor producción entre 60 y 150 minutos, pero a partir de dicho tiempo la tasa de producción se estabilizó en un valor de aproximadamente $126 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Un comportamiento similar se presentó en el material con 0.15%, el cual presentó una tasa de producción final de $50 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$. Finalmente, el material que mostró una tendencia lineal fue el que contenía 2% de depósito, que presentó una tasa de $245 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

Posteriormente al realizar la oxidación total de las partículas de Ru, se observó un cambio en el comportamiento de las reacciones, ya que en un inicio presentaron tasas de producción entre 114 y $260 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$, sin embargo, después de 2 horas, las tasas se estabilizaron alcanzando valores cercanos o menores a los obtenidos por el material base, a excepción del material con 3% RuO, el cual alcanzó una producción de más de 600 μmoles , con una tasa final de $60 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

Comparando los resultados de los tres grados de oxidación se observa más claramente las diferencias entre cada uno de ellos, cómo se muestra en la figura 3.23.

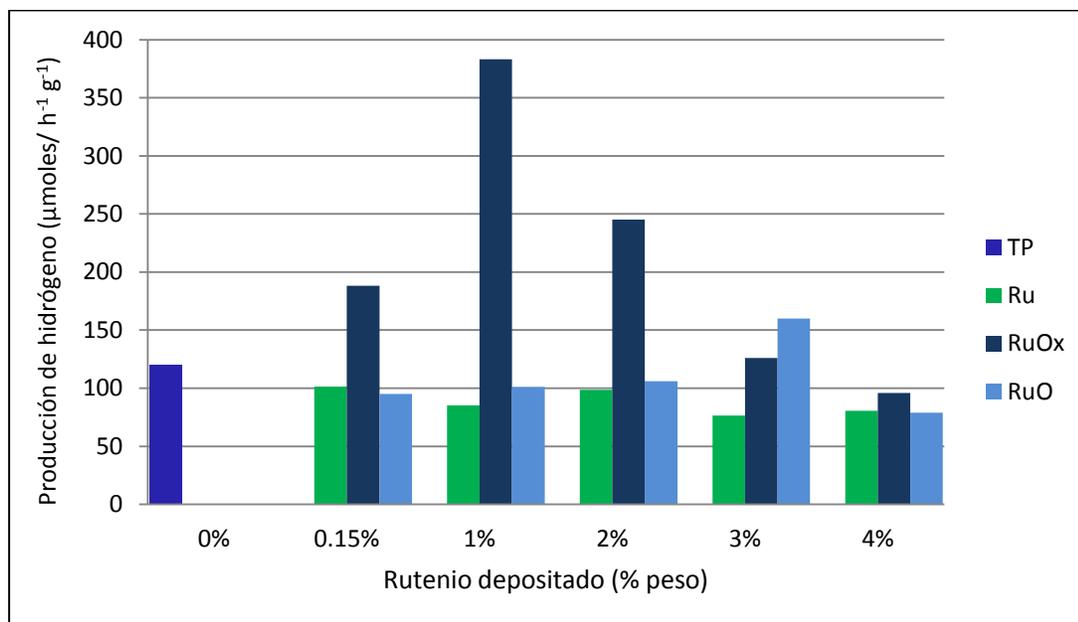


Figura 3. 23 Producción de H₂ del Sr₂Ta₂O₇ con textura porosa con rutenio metálico, RuOx y RuO.

En la figura 3.23 se puede apreciar, que también el rutenio presenta susceptibilidad al grado de oxidación y el tamaño (relacionado con el porcentaje depositado) como se ha observado por otros autores [87]. Un comportamiento similar se encontró en el trabajo realizado por Mitsuru Kohno y colaboradores[49], en donde observaron que al dispersar óxido de rutenio en diferentes titanatos de Bario, la temperatura de oxidación del rutenio tenía una influencia significativa en la actividad fotocatalítica, lo cual relacionaron con un estado óptimo de oxidación del RuO₂ para transferir cargas, ellos atribuían dicho incremento al tratamiento de reducción- oxidación realizado a los depósitos obtenidos a partir de RuCl₃ (precursor utilizado también en este trabajo), al igual que el níquel[88], permitía la formación de una capa de óxido sobre un núcleo

metálico, que al formarse, provoca fuertes interacciones interfaciales entre las partículas de rutenio y la superficie del material.

En este caso, se realiza la reducción del metal mediante la técnica de depósito, y la oxidación se lleva a cabo mediante el tratamiento térmico, obteniendo los mejores resultados con una temperatura de calcinación de 200°C, presentando una tendencia en el orden $\text{RuO}_x > \text{RuO} > \text{Ru}$, a excepción del contenido de 3%, en donde se presenta en el orden $\text{RuO} > \text{RuO}_x > \text{Ru}$. Finalmente el mejor resultado se obtuvo con la condición con un contenido de 1% en peso de RuO_x , el cual presenta una tasa 3.2 veces mayor al material base con una producción de $385 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$.

Las diferencias en el incremento de la actividad fotocatalítica, entre los cocatalizadores de Ni y Ru utilizados, pueden estar relacionadas principalmente por la naturaleza del metal utilizado y su interacción con el tantalato de estroncio, demostrando que como ha sido reportado anteriormente, las especies de Ni presentan una mejor sinergia con el tantalato [18,23].

En cuanto al efecto de la oxidación parcial y total de las partículas, comparando ambos metales se observa que los mejores resultados se encuentran con la misma cantidad de depósito, 1%, pero en diferente grado de oxidación, ya que para el Ni se presenta con el tratamiento a 400°C, donde de acuerdo con las referencias [88], el metal se encuentra completamente oxidado, mientras que para el Ru a 200°C, teniéndose una

oxidación parcial del Ru [49]. Dicho comportamiento se atribuye a la formación del óxido en la superficie y la cantidad de oxígeno contenido en la partícula. En la figura 3.24 se muestra el mecanismo de formación del óxido en la superficie de la partícula metálica y la variación del espesor del mismo en función de la temperatura.

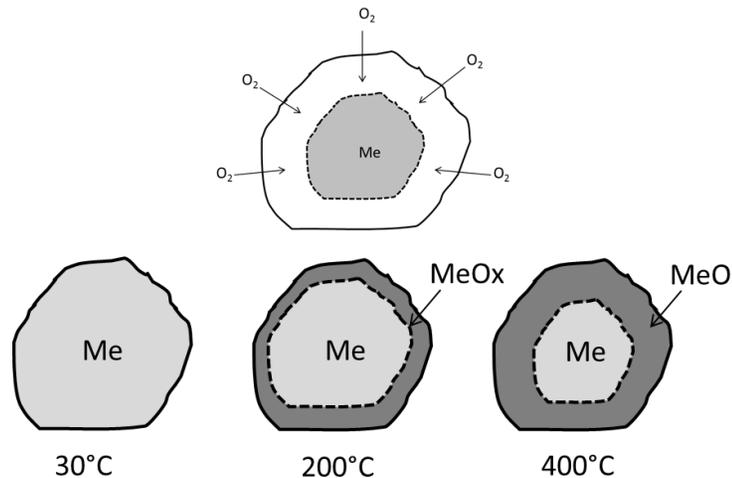


Figura 3. 24 Mecanismo de difusión del oxígeno para la formación del óxido metálico y estructura de las partículas en los diferentes estados de oxidación a) Metálico, b) Parcialmente oxidado (200°C) y c) Totalmente oxidado (400°C).

Como se observa en la figura 3.24, conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico aplicado a las partículas de Ni y Ru, se incrementa el espesor de la capa de óxido del metal en su superficie, sin embargo, dicho espesor no solo está determinado por la temperatura, sino también por la cantidad de metal y la afinidad de éste por el oxígeno. Esta afinidad es un parámetro muy importante, ya influye en la difusión del gas hacia el centro de la partícula, y por ende, en la cantidad de óxido en el cocatalizador, si se excede el contenido de oxígeno puede ser perjudicial para el desarrollo de las reacciones, debido a que el metal en contacto con el fotocatalizador, juega un papel importante en la actividad [88], por lo que el cocatalizador no debe

estar oxidado completamente, y debe presentar una estructura “*core-shell*” metal-óxido. Este tipo de arreglos han sido probados con diferentes materiales y mayormente estudiados en los últimos años debido a que cumplen dos funciones fundamentales para la reacción de evolución de hidrógeno: la extracción de los electrones fotogenerados desde el fotocatalizador y el aporte de sitios activos para la reducción de H^+ [42,90,91].

Es por ello que es importante cuidar la relación metal-óxido en la partícula para obtener los resultados deseados. Un ejemplo es el trabajo realizado por Kazunari Domen y colaboradores, ellos observaron que al realizar diferentes tratamientos térmicos a partículas de Ni depositadas sobre $SrTiO_3$, un exceso de oxígeno en la partícula del cocatalizador ocasionaba un efecto negativo, que se vio reflejado en la disminución de la actividad de producción del titanato, además que al llevar a cabo la reacción de producción de hidrógeno a partir de agua, el exceso de oxígeno originaba que una parte de la superficie del NiO se transformara a $Ni(OH)_2$ [88].

En este trabajo se observa una disminución proporcional al incremento de la cantidad de óxido en los cocatalizadores, en el caso del Ni a partir de 2% en peso con el tratamiento a $400^\circ C$, mientras que en el Ru a partir de 2% a $200^\circ C$, lo cual se atribuye a que dicho metal tiene una mayor afinidad por el oxígeno.

Estos efectos se ven reflejados en los resultados obtenidos en las diferentes evaluaciones de producción de H₂ con ambas texturas. A continuación, en la tabla 3.4 se muestran los mejores resultados obtenidos en cada condición analizada.

TABLA 3. 4
Mejores resultados obtenidos en ambas texturas por condición.

Condición		Porcentaje de depósito (% en peso)	Producción de H ₂ (μmoles/hg)	Incremento
TL	s/Cocatalizador	0	110	-
	Ni	0.15	160	1.5
	Ru	4	260	2.4
TP	s/Cocatalizador	0	120	-
	Ni	3	475	4.0
	NiOx	4	2250	18.8
	NiO	1	2480	20.7
	Ru	-	-	-
	RuOx	1	380	3.2
	RuO	3	160	1.3

Las diferencias entre los incrementos obtenidos se atribuyen a que cada condición de la partícula, tiene una función diferente, ya que al contener las partículas metálicas, principalmente se influye en la disminución de la tasa de recombinación, mientras que al tener la mezcla de metal-óxido, la reacción que se ve favorecida es principalmente la reducción del agua por parte del óxido, mientras en núcleo metálico sigue actuando como trampa de electrones, incrementando significativamente la tasa de producción de H₂.

Como se puede observar en la tabla 3.4, de todas las condiciones exploradas para ambos materiales, el material con textura porosa con 1% en peso de NiO, fue el que

presentó el mejor resultado, con un incremento de más de 20 veces la tasa obtenida por el material base, lo cual puede relacionarse con la alta dispersión de las nanopartículas, así como un tamaño de aproximadamente 10 nm. En la tabla 3.5 se muestra la comparación de este resultado con los obtenidos por otros autores para el tantalato de estroncio.

TABLA 3. 5

Comparación de los resultados obtenidos con otros trabajos realizados sobre el $Sr_2Ta_2O_7$.

Referencia	Método de síntesis	Cocatalizador (% en peso)	Fuente de luz	Solución de la reacción	Producción de H_2 sin cocatalizador (μ moles/hg)	Producción de H_2 con cocatalizador (μ moles/hg)	Incremento
[22]	Estado sólido	NiO (0.15%)	400 W Hg	Agua pura	52	1000	19.2
[72,92]	Complejos polimerizables	NiO (0.15%)	400 W Hg	Agua pura	200	3517	17.6
[24]	Hidrotermal	NiO (0.15%)	350 W Hg	Agua pura	3600	5200	1.4
[26]	Estado sólido	Dopaje xN_x Pt (0.5%)	300 W Xe	Metanol	52	1940	37.3
[26]	Estado sólido	Dopaje xN_x /Grafeno Pt (0.5%)	300 W Xe	Metanol	52	2930	56.3
En este trabajo	Combustión	NiO (1 %)	400 W Hg	Agua pura	120	2480	20.7

Como se observa en la tabla 3.5, en el trabajo realizado por Aniruddh Mukherji y colaboradores [26], se logró un incremento significativo en la actividad del $Sr_2Ta_2O_7$ mayor a todos los trabajos realizados, sin embargo, analizando solamente los trabajos realizados con agua pura, ya que en dicho trabajo se utilizó un agente de sacrificio (metanol), en este trabajo se encontró el mayor incremento con la adición del cocatalizador NiO, con respecto al material base, en la actividad del $Sr_2Ta_2O_7$ en la producción de Hidrógeno.

Se puede concluir que la textura del fotocatalizador tiene una gran influencia en la distribución del depósito de nanopartículas mediante la técnica de electroless, lo cual influye directamente en el efecto de las mismas al actuar como cocatalizadores. Adicionalmente, la oxidación de las nanopartículas metálicas mediante tratamiento térmico en aire, contribuye a incrementar la eficiencia de la reacción de evolución de hidrógeno vía fotodescomposición de la molécula de H₂O de los fotocatalizadores.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

4.1 CONCLUSIONES

- La técnica de electroless permitió el depósito de nanopartículas de níquel y rutenio, dispersas en toda la superficie con tamaños menores a 10 nm. Las temperaturas adecuadas para un mejor control en la velocidad de depósito fueron de 40°C para la textura lisa y 30°C para la textura porosa al utilizar el agente reductor DMAB, mientras que para los baños base Hidracina se realizaron los depósitos a 80°C y 70°C respectivamente, apreciándose una clara influencia de la textura en la cinética de reacción de depósito.
- La textura del fotocatalizador es determinante para tener una buena dispersión de nanopartículas en la superficie, lo cual influye directamente en el comportamiento de la reacción de evolución de hidrógeno a partir de agua pura.
- La naturaleza del metal depositado tiene gran influencia en la sinergia de éste con el fotocatalizador. El depósito de las nanopartículas de níquel mejoró significativamente la actividad fotocatalítica del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ en ambas texturas, obteniendo los mejores resultados con 1% en peso en la textura lisa y 3% en

peso en la textura porosa, logrando un incremento de 1.5 y 3.5 veces respectivamente. Mientras que el depósito de nanopartículas de rutenio solo presento incremento en la producción de hidrógeno del material con textura lisa, en este material el mejor resultado se obtuvo con 4% en peso, alcanzando una tasa de producción 2.3 veces mayor a la obtenida por el material base.

- Los mejores resultados se presentaron al realizar la oxidación de las nanopartículas, en el caso del níquel al estar completamente oxidado (400°C, NiO), mientras que para el rutenio con la oxidación parcial (200°C, RuOx), comprobando que el grado de oxidación y cantidad de oxígeno en la partícula está relacionado directamente con el desempeño del cocatalizador.
- La mayor sinergia entre el cocatalizador y el fotocatalizador para mejorar la tasa de producción de hidrógeno, se encontró en el material de textura porosa con 1% de níquel y tratamiento térmico a 400°C, Sr₂Ta₂O₇-TP-1%NiO (2480 μmoles h⁻¹ g⁻¹). En el cual se obtuvo un incremento en la tasa de producción de más de 20 veces, comparado con el material base, demostrando la efectividad del cocatalizador NiO.
- El depósito de nanopartículas por la técnica de electroless es una ruta prometedora para la obtención de cocatalizadores con alta dispersión y mejor control en el tamaño de partícula, que ayuden a incrementar la actividad

fotocatalítica de los materiales utilizados para la evolución de hidrógeno a partir de agua pura.

4.2 RECOMENDACIONES

Se recomienda:

- Evaluar la actividad fotocatalítica del $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ - TP- 1% NiO durante varios ciclos de re-uso para determinar su estabilidad, buscando su aplicación a mayor escala.
- Realizar pruebas con diferentes relaciones fotocatalizador agua, con el fin de determinar la relación adecuada en función a las propiedades del fotocatalizador utilizado.
- Caracterizar las nanopartículas mediante Microscopia de Transmisión para determinar las propiedades estructurales de los cocatalizadores obtenidos.
- Determinar el estado de oxidación de las nanopartículas de Ni y Ru en las diferentes condiciones (200 y 400°C) para poder establecer la cantidad de oxígeno óptima para mejorar la efectividad del cocatalizador.

ANEXO A

SÍNTESIS DEL $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ POR REACCIÓN DE COMBUSTIÓN

ANEXO A

SÍNTESIS DEL $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ POR REACCIÓN DE COMBUSTIÓN

Anteriormente el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ no se había sintetizado por este método, por lo cual fue necesario explorar diferentes condiciones que permitieran obtener el material. En la preparación de los materiales por el método de combustión se utilizaron como precursores acetato de estroncio Sr $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (Aldrich $\leq 98\%$) y etóxido de tántalo Ta $(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ (Aldrich 99.98%) variando la relación de disolventes, acetilacetona y etanol (99%), como se muestra en la tabla A.1.

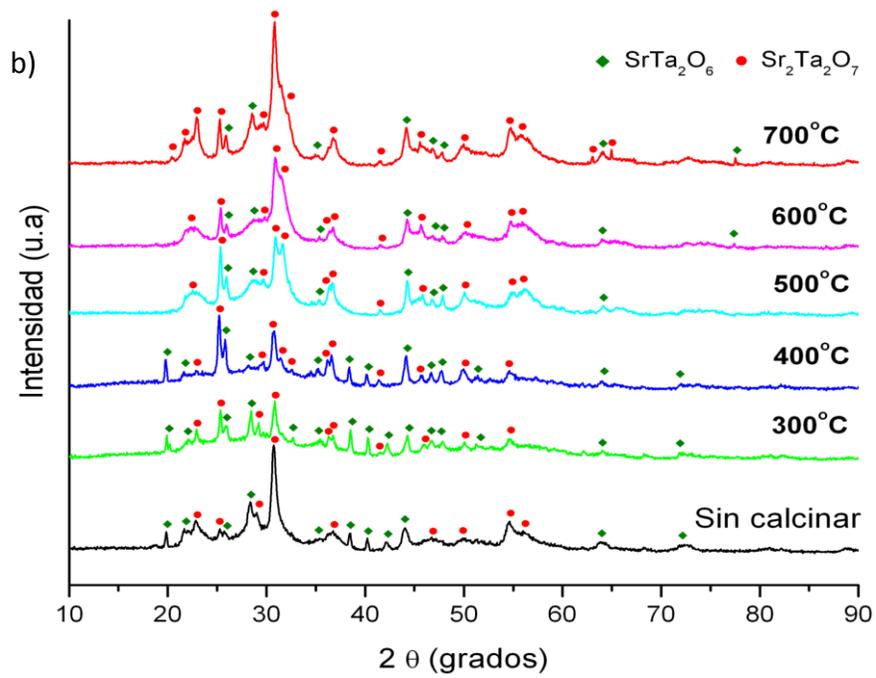
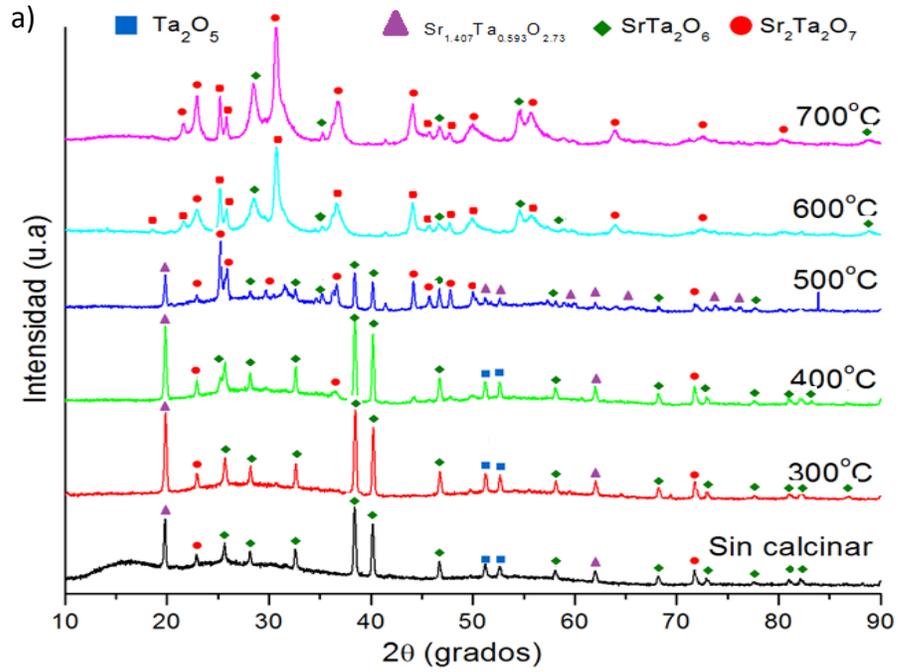
TABLA A. 1

Proporciones utilizadas de disolventes para la síntesis por reacción de combustión.

Muestra	Proporción Acetilacetona:Etanol
SC1	1:0
SC2	1:1
SC3	0:1

A continuación se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras, en donde se buscaba la formación de la fase pura $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (DRX), por lo cual en las señales de infrarrojo solo debía estar presente el enlace M-O sin ninguna banda adicional para asegurarse de la correcta eliminación de los orgánicos (FT-IR) y que permitiera obtener partículas porosas (MEB).

❖ DRX



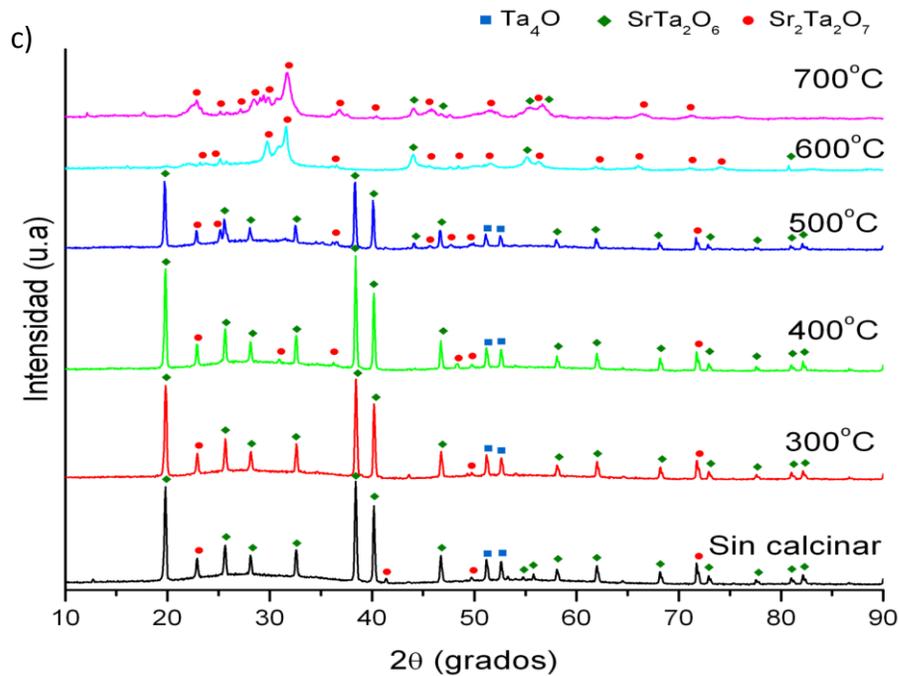


Figura A. 1 Patrones de difracción del material sintetizado por el método de combustión a) SC1 (1:0), b) SC2 (1:1) y c) SC3 (0:1)

En este caso, al realizar la caracterización estructural mediante DRX, figura A.1 (a), se observó que posterior a la reacción de combustión (muestra sin calcinar), se encuentran presentes cuatro fases, entre ellas el $Sr_2Ta_2O_7$ (PDF 01-072-0921), y es hasta 500°C donde se observa un cambio en donde se aprecian varias reflexiones correspondientes a tres diferentes tantalatos, entre ellos uno no estequiométrico y la ausencia de la fase Ta_2O_5 (PDF 00-025-0922), posteriormente al incrementar la temperatura se observa un cambio significativo en los 3 casos, sin embargo a 600 y 700°C se seguía presentado una mezcla de fases $Sr_2Ta_2O_7$ y $SrTa_2O_6$.

❖ FT-IR

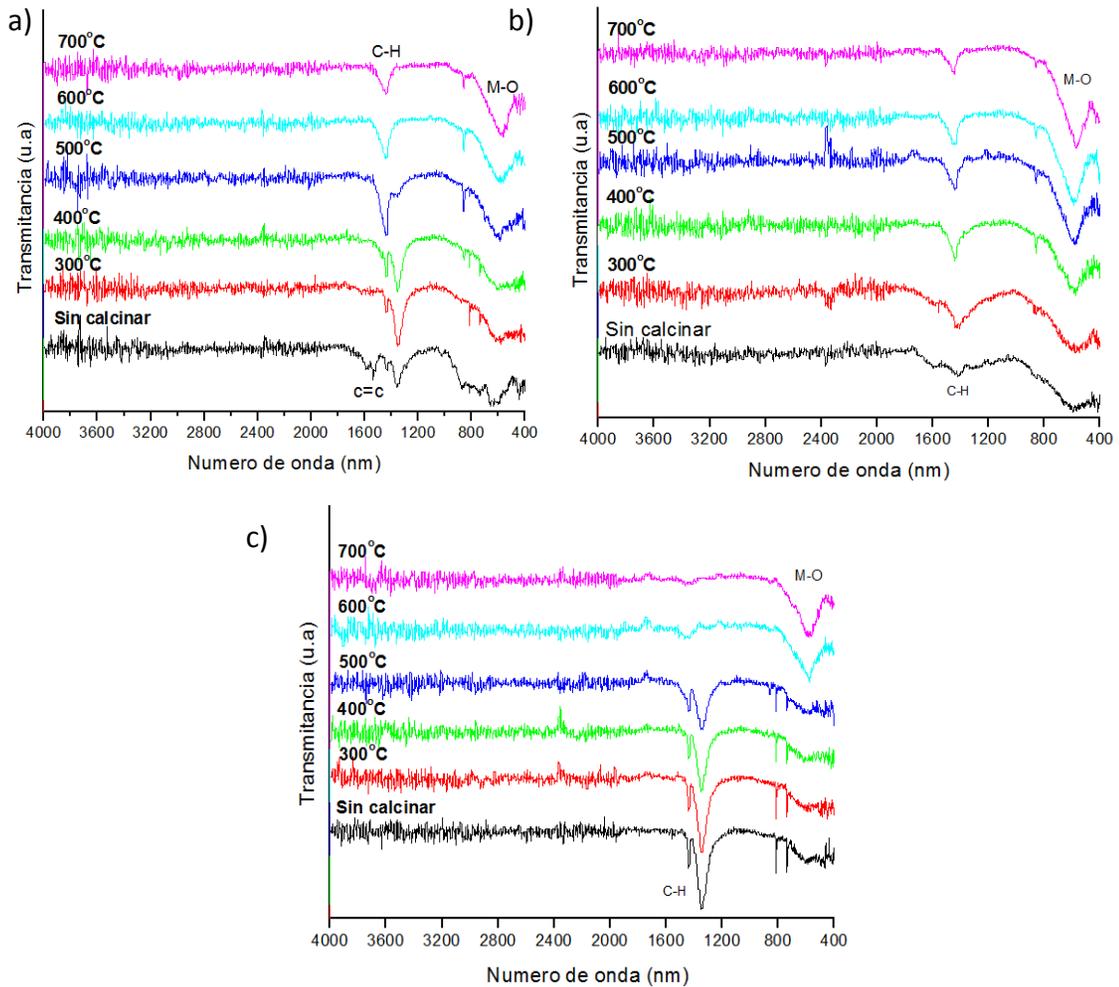


Figura A. 2 Espectros de infrarrojo a) SC1 (1:0), b) SC2 (1:1) y c) SC3 (0:1).

Por otro lado, al realizar el análisis de las muestras mediante espectroscopia de infrarrojo se observó que nuevamente las muestras presentaban similitudes entre la muestra sin calcinar y hasta 500°C, apreciándose cambios solamente en la intensidad de las bandas, siendo hasta 600°C donde se observa un cambio significativo. Sin embargo, la única muestra que presento solamente el enlace M-O, sin residuos de los precursores, fue el sintetizado con la mezcla 0:1 (SC3).

❖ Morfología (MEB)

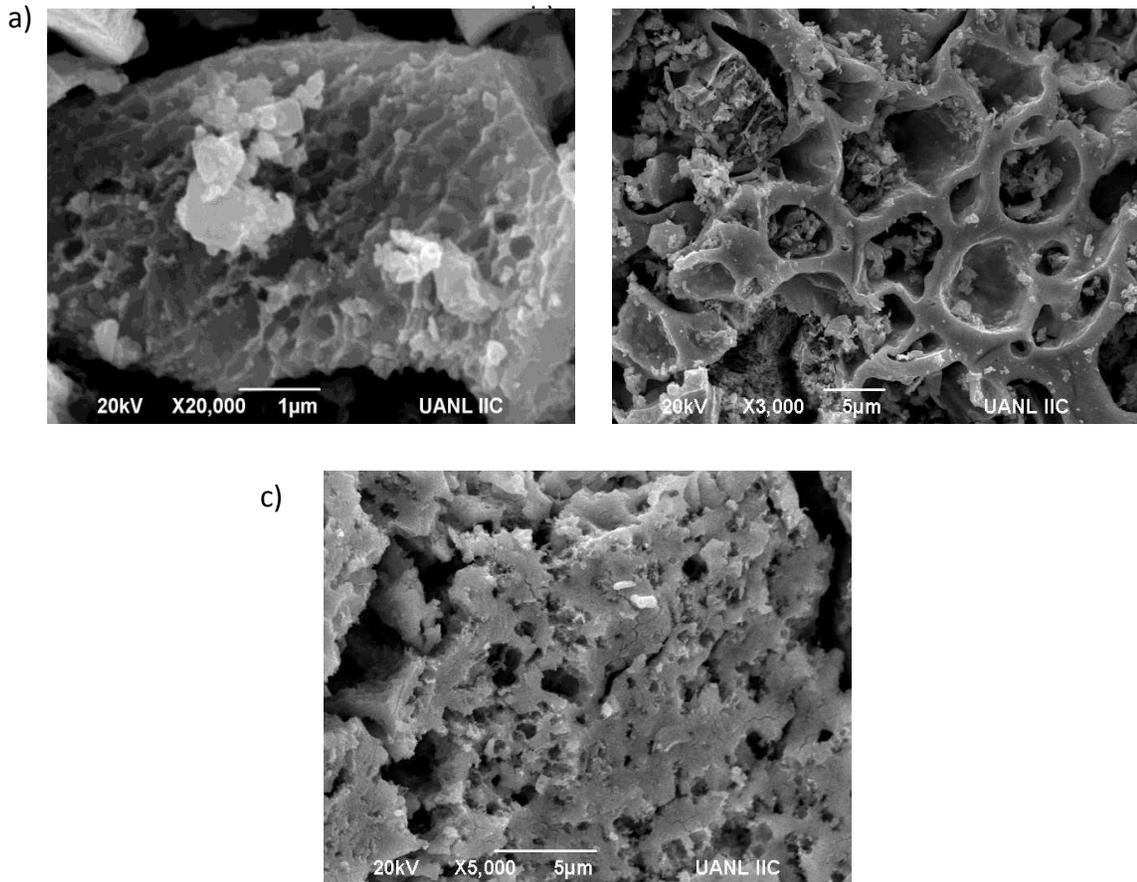


Figura A. 3 Imágenes de los materiales obtenidos mediante la reacción de combustión
a) SC1 (1:0), b) SC2 (1:1) y c) SC3 (0:1)

Finalmente, en el análisis morfológico se observó que todos los materiales presentaban estructuras porosas, de diferentes tamaños, lo cual es característico de este método de síntesis [74,93].

Como se observó en los difractogramas obtenidos a 700°C, la segunda fase que se forma es la SrTa_2O_6 , la cual presenta una deficiencia de SrO para formar el $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, por lo cual se exploraron diferentes proporciones de acetato de estroncio tratando de favorecer la formación de la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, como se muestra en la tabla A.2. Debido a

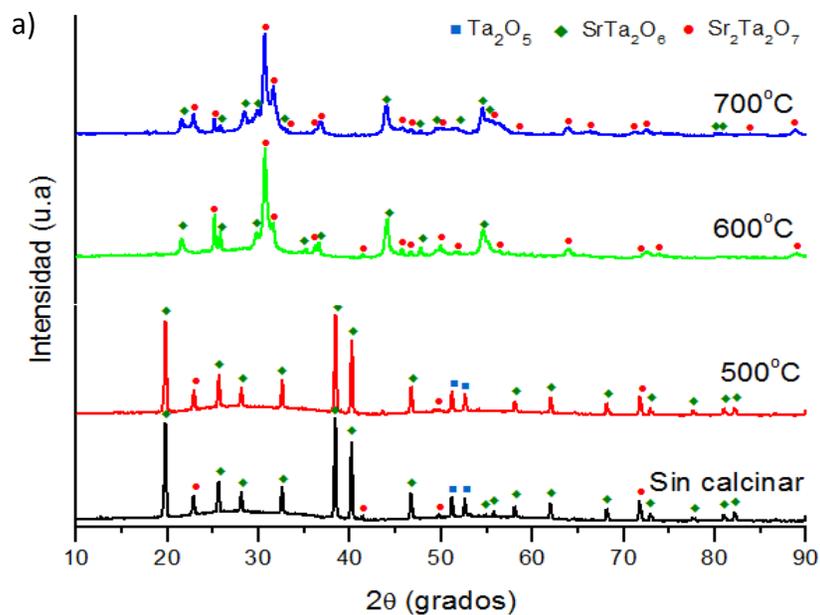
que utilizando sólo etanol como disolvente se obtuvo el mayor porcentaje de la fase, y fue la única condición en la que se logró la eliminación de los compuestos orgánicos por completo, se realizaron las pruebas de síntesis con excedente de Sr utilizando solo dicho disolvente.

TABLA A. 2
Proporciones estequiométricas Acetato de estroncio- Etóxido de Tantalato

Muestra	Proporción estequiométrica Sr: Ta
SC3	1:1
SC4	1.5: 1
SC5	1.7: 1

Debido a que entre 300 y 500°C no se observaron cambios significativos en el contenido de las fases, la caracterización de las siguientes muestras se realizó entre 500 y 700°C.

❖ DRX



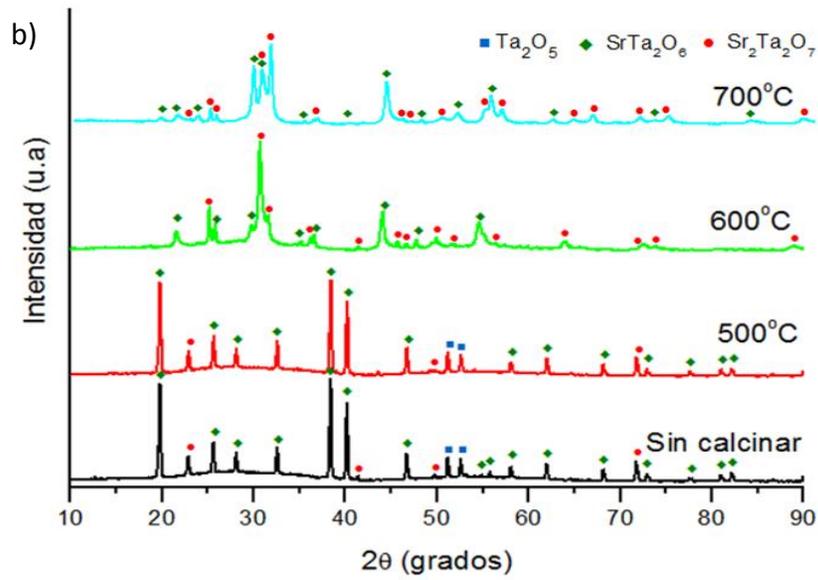


Figura A. 4 Patrones de difracción del material sintetizado por el método de combustión a) SC4 (0:1 + 50% Sr) y b) SC5 (0:1 + 70% Sr)

❖ FT-IR

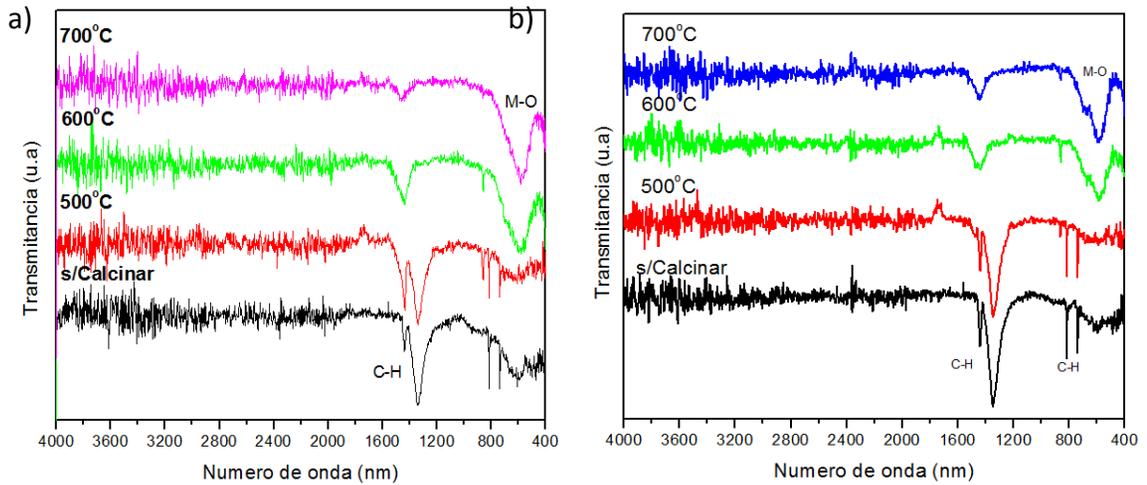


Figura A. 5 Espectros de infrarrojo a) SC4 (0:1 + 50% Sr) y b) SC5 (0:1 + 70% Sr)

❖ Morfología (MEB)

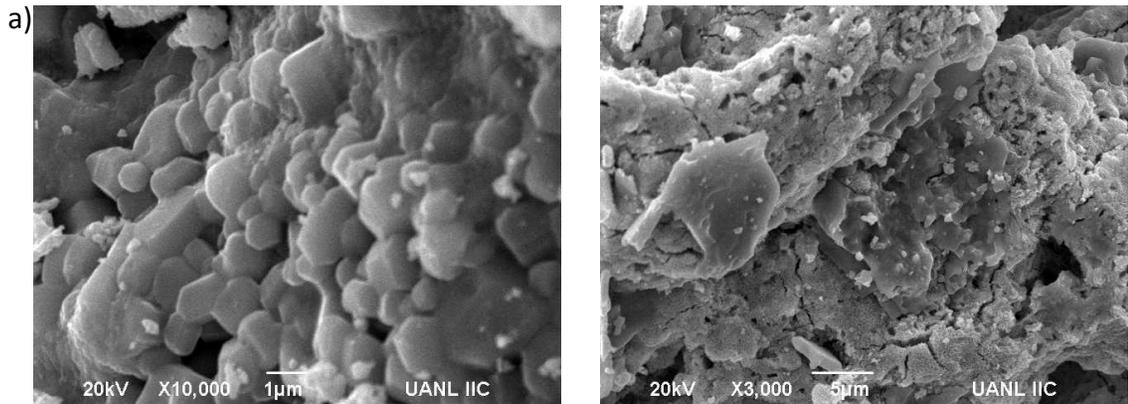


Figura A. 6 Imágenes de los materiales obtenidos mediante la reacción de combustión
a) SC4 (0:1 + 50% Sr) y b) SC5 (0:1 + 70% Sr)

Cómo se puede observar, en todas las condiciones exploradas se conservó la mezcla de fases $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y SrTa_2O_6 en diferentes proporciones, sin poder obtener la fase pura. Adicionalmente, en los espectros de infrarrojo se siguieron presentando las bandas correspondientes a los precursores. En la morfología de la muestra SC4 se presentaron placas hexagonales, que estaban constituidas principalmente por estroncio, mientras que en la muestra SC5 se observaba una morfología similar a las presentadas por las muestras SC1, SC2 y SC3.

Se realizó un análisis semi-cuantitativo de las fases a 600 y 700°C, calculando el área de los picos más intensos de cada fase, obteniendo una proporción del contenido correspondiente a cada una, los resultados de dicho cálculo se muestran en la tabla A.3.

TABLA A. 3Contenido de las fases $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y SrTa_2O_6 a 600 y 700°C.

Muestra	Temperatura (°C)	% $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	% SrTa_2O_6
SC1 (1:0)	600	46.9	53.1
	700	44.7	55.3
SC2 (1:1)	600	71.3	28.7
	700	41.6	53.6
SC3 (0:1)	600	66.8	32.2
	700	90.8	9.2
SC4 (0:1)+ 50%Sr	600	69.3	21.7
	700	82	18
SC5 (0:1)+70%Sr	600	9.4	90.6
	700	42.8	57.2

Como se puede apreciar en la tabla A.3, el material SC3 calcinado a 700°C, fue el que presento el mayor contenido de la fase $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (aproximadamente 91%), además que fue la única condición que mostró la completa eliminación de los precursores orgánicos, y cuenta con la estructura porosa que se deseaba obtener, razones por lo cual dicho material fue el seleccionado para realizar las pruebas experimentales desarrolladas en este trabajo.

ANEXO B

PRUEBAS PRELIMINARES DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON DEPÓSITOS DE NÍQUEL

ANEXO B

PRUEBAS PRELIMINARES DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO CON DEPÓSITOS DE NÍQUEL

Con la finalidad de determinar cuál baño de níquel ofrecía las mejores características para el depósito de cocatalizadores, se compararon los resultados obtenidos en los materiales preparados mediante el baño base DMAB (Ni-D) y el baño base hidracina (Ni-H), en pruebas preliminares para la evaluación fotocatalítica con porcentajes de 0.15, 1 y 3% en peso de depósito en el material con textura porosa. En la figura B.1 se muestra el comportamiento presentado por los materiales durante la reacción de producción de hidrógeno y en la tabla B.1 se comparan las tasas de producción presentadas por cada una de ellas.

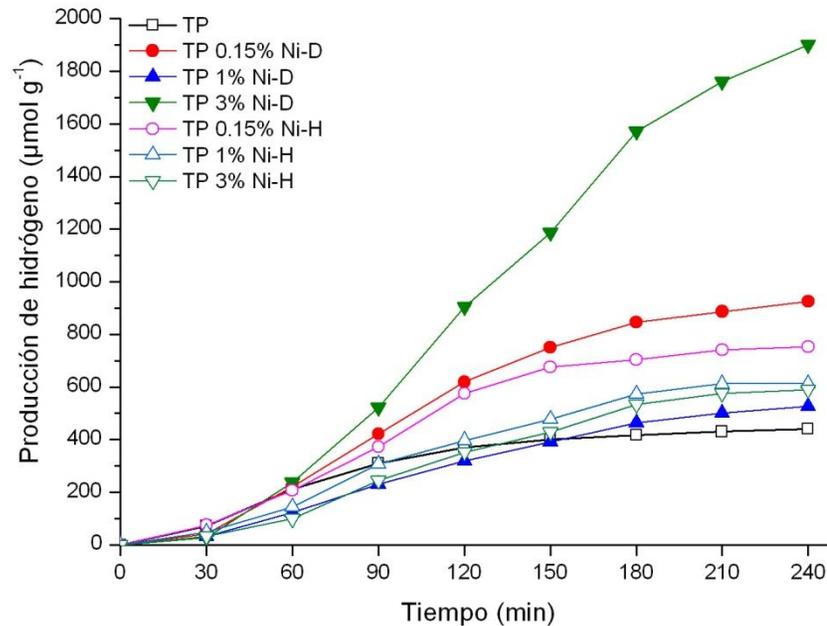


Figura B. 1 Producción de H₂ del Sr₂Ta₂O₇ con textura porosa con depósitos de níquel.

TABLA B. 1
Tasas de producción de H₂ de los materiales evaluados ($\mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$)

	0%	0.15%	1%	3%
TP-Ni-D	120	230	135	475
TP-Ni-H		190	150	145

Como se puede observar en la tabla B.1 en todos los casos, los materiales con depósitos de níquel presentaron un incremento en la actividad fotocatalítica, sin embargo, el material preparado utilizando el baño base DMAB mostró valores más altos en la mayoría de los casos, en la figura B.1 se puede apreciar que entre 0.15% y 1% las variaciones son menores, pero en 3% la diferencia entre cada baño es significativa, además que con los depósitos realizados con el baño base hidracina existe una tendencia a reducir la velocidad de reacción en el rango de 150- 240 minutos.

Finalmente, con base en los resultados presentados en esta sección, se decidió utilizar los materiales con los depósitos preparados empleando el baño base DMAB, para la evaluación de ambas texturas en la reacción de producción de hidrógeno.

5. REFERENCIAS

- [1] Liao C-H, Huang C-W, Wu JCS. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. *Catalysts* 2012;2:490–516. doi:10.3390/catal2040490.
- [2] Maeda K, Domen K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *J Phys Chem Lett* 2010;1:2655–61. doi:10.1021/jz1007966.
- [3] Navarro RM, Sánchez-Sánchez MC, Alvarez-Galvan MC, Valle F del, Fierro JLG. Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities. *Energy Environ Sci* 2009;2:35. doi:10.1039/b808138g.
- [4] Gene D Berry SMA. La Economía del Hidrógeno como Solución al Problema de la Estabilización del Clima Mundial. *Acta Univ Univ Guanajuato* 2006;16:5–14.
- [5] Nowotny J, Sorrell C, Sheppard L, Bak T. Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future. *Int J Hydrogen Energy* 2005;30:521–44. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.06.012.
- [6] SET-TE Producción de Hidrógeno n.d. http://www.energiaycambioclimatico.com/export/sites/foro/resources/pdf/programa_investigacion/investigacion/101126_SET-TE_H2.pdf.
- [7] Yi H. Photocatalytic H₂ production from methanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:672–8. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.10.034.
- [8] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 1972;238:37–8. doi:10.1038/238037a0.
- [9] Dufour J. Producción de hidrógeno a partir de energía solar y etanol. 2011. <http://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2011/05/18/131202>.
- [10] Ashley Black Serra. Síntesis, caracterización y ensayos cinéticos del nanocomposite RuO₂/TiO₂/MWCNT/Pt en la producción fotocatalítica de combustibles solares bajo iluminación UV y Vis. Universidad Autónoma de Barcelona, 2011.
- [11] Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renew Sustain Energy Rev* 2007;11:401–25. doi:10.1016/j.rser.2005.01.009.

- [12] Melo MDO, Silva LA. Photocatalytic Production of Hydrogen: an Innovative Use for Biomass Derivatives. *J Braz Chem Soc* 2011;22:1399–406.
- [13] Giraldo LFG, Franco EAM, Arango JJS. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Rev Lasallista Investig* 2004;1:83–92.
- [14] Craig PJ, Mennie D, Ostah N, Donard OFX, Martin F. Communication. Novel methods for derivatization of mercury(II) and methylmercury(II) compounds for analysis. *Analyst* 1992;117:823. doi:10.1039/an9921700823.
- [15] Maeda K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2011;12:237–68. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001.
- [16] Li A, Kato H, Kudo A. Water Splitting into H₂ and O₂ on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO₃ 2001;3:4285–92.
- [17] Kim J, Hwang DW, Kim HG, Bae SW, Lee JS, Li W, et al. Highly Efficient Overall Water Splitting Through Optimization of Preparation and Operation Conditions of Layered Perovskite Photocatalysts. *Top Catal* 2005;35:295–303. doi:10.1007/s11244-005-3837-x.
- [18] Zhang P, Zhang J, Gong J. Tantalum-based semiconductors for solar water splitting. *Chem Soc Rev* 2014;43:4395–422. doi:10.1039/c3cs60438a.
- [19] N. ISHIZAWA, F.MARUMO, T. KAWAMURA MK. Compounds with Perovskite-Type Slabs . II . The Crystal Structure of Sr₂Ta₂O₇. *Acta Cryst* 1976;B32:2564–6.
- [20] Kudo A. Photocatalyst materials for water splitting 2003;7:1–3.
- [21] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* 2009;38:253–78. doi:10.1039/b800489g.
- [22] Kudo A, Kato H, Nakagawa S. Water Splitting into H₂ and O₂ on New Sr₂M₂O₇ (M) Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures□: Factors Affecting the Photocatalytic Activity 2000;7:571–5.
- [23] Kato H, Kudo A. Photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ over various tantalate photocatalysts. *Catal Today* 2003;78:561–9. doi:10.1016/S0920-5861(02)00355-3.
- [24] Zhou C, Chen G, Li Y, Zhang H, Pei J. Photocatalytic activities of Sr₂Ta₂O₇ nanosheets synthesized by a hydrothermal method. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:2113–20. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.12.074.

- [25] Yoshino M, Kakihana M. Polymerizable Complex Synthesis of Pure $\text{Sr}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_7$ Solid Solutions with High Photocatalytic Activities for Water Decomposition into H_2 and O_2 2002;2:3369–76.
- [26] Mukherji A, Seger B, Lu GQM, Wang L. Nitrogen doped $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ coupled with graphene sheets as photocatalysts for increased photocatalytic hydrogen production. *ACS Nano* 2011;5:3483–92. doi:10.1021/nn102469e.
- [27] Pena Naya D. Influencia de los agentes de sacrificio en la producción de H_2 mediante descomposición fotocatalítica de agua con Pt/ TiO_2 2010.
- [28] Corredor Rojas LM. Revisión de los materiales fotocatalíticos para la producción de hidrógeno a partir de h_2s . *Ing Y Univ n.d.*;15:171 – 195.
- [29] Maruthamuthu P, Ashokkumar M. Hydrogen production with visible light using metal loaded- WO_3 and MV^{2+} in aqueous medium. *Int J Hydrogen Energy* 1989;14:275–7. doi:10.1016/0360-3199(89)90064-5.
- [30] Maruthamuthu P. Hydrogen generation using Cu(II)/WO_3 and oxalic acid by visible light. *Int J Hydrogen Energy* 1988;13:677–80. doi:10.1016/0360-3199(88)90077-8.
- [31] Chen X, Shen S, Guo L, Mao SS. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem Rev* 2010;110:6503–70. doi:10.1021/cr1001645.
- [32] Mao SS, Shen S, Guo L. Nanomaterials for renewable hydrogen production, storage and utilization. *Prog Nat Sci Mater Int* 2012;22:522–34. doi:10.1016/j.pnsc.2012.12.003.
- [33] Tian M, Shangguan W, Yuan J, Wang S, Ouyang Z. Promotion effect of nanosized Pt, RuO_2 and NiO_x loading on visible light-driven photocatalysts $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{M}_{10}\text{O}_{30}$ (M=Ta, Nb) for hydrogen evolution from water decomposition. *Sci Technol Adv Mater* 2007;8:82–8. doi:10.1016/j.stam.2006.09.001.
- [34] Kato H, Kudo A. Water Splitting into H_2 and O_2 on Alkali Tantalate Photocatalysts ATaO_3 (A = Li, Na, and K). *J Phys Chem B* 2001;105:4285–92. doi:10.1021/jp004386b.
- [35] Tian M, Shangguan W, Yuan J, Wang S, Ouyang Z. Promotion effect of nanosized Pt, RuO_2 and NiO_x loading on visible light-driven photocatalysts $\text{K}_4\text{Ce}_2\text{M}_{10}\text{O}_{30}$ (M=Ta, Nb) for hydrogen evolution from water decomposition. *Sci Technol Adv Mater* 2007;8:82–8. doi:10.1016/j.stam.2006.09.001.

- [36] Osterloh FE. Reviews Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water 2008;0:35–54.
- [37] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* 2009;38:253–78. doi:10.1039/b800489g.
- [38] Kudo A. Photocatalysis and solar hydrogen production. *Pure Appl Chem* 2007;79:1917–27. doi:10.1351/pac200779111917.
- [39] Maeda K, Domen K. Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges. *J Phys Chem Lett* 2010;1:2655–61. doi:10.1021/jz1007966.
- [40] Yang J, Wang D, Han H, Li C. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. *Acc Chem Res* 2013;46:1900–9. doi:10.1021/ar300227e.
- [41] Noda Y, Lee B, Domen K, Kondo JN. Synthesis of Crystallized Mesoporous Tantalum Oxide and Its Photocatalytic Activity for Overall Water Splitting under Ultraviolet Light Irradiation 2008:5361–7.
- [42] Townsend TK, Browning ND, Osterloh FE. Overall photocatalytic water splitting with NiOx–SrTiO3 – a revised mechanism. *Energy Environ Sci* 2012;5:9543. doi:10.1039/c2ee22665k.
- [43] Kohno M, Kaneko T, Ogura S, Sato K, Inoue Y. Dispersion of ruthenium oxide on barium titanates (Ba Ti O , Ba Ti O , BaTi O and Ba Ti O) and photocatalytic activity for water decomposition 1998;94:89–94.
- [44] Sakata T, Hashimoto K, Kawai T. Catalytic Properties of Ruthenium Oxide on n-Type Semiconductors under Illumination. *J Phys Chem* 1984;88:5214–21.
- [45] Maeda K, Abe R, Domen K. Role and Function of Ruthenium Species as Promoters with TaON-Based Photocatalysts for Oxygen Evolution in Two-Step Water Splitting under Visible Light. *J Phys Chem C* 2011;115:3057–64. doi:10.1021/jp110025x.
- [46] Sato J, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y. New Photocatalyst Group for Water Decomposition of RuO₂-Loaded p-Block Metal (In, Sn, and Sb) Oxides with d 10 Configuration 2001;105:20–2.
- [47] Sato J, Kobayashi H, Saito N, Nishiyama H, Inoue Y. Photocatalytic activities for water decomposition of RuO₂-loaded AlnO₂ (A=Li, Na) with d10 configuration. *J Photochem Photobiol A Chem* 2003;158:139–44. doi:10.1016/S1010-6030(03)00028-5.

- [48] Torres-Martínez LM, Gómez R, Vázquez-Cuchillo O, Juárez-Ramírez I, Cruz-López a., Alejandre-Sandoval FJ. Enhanced photocatalytic water splitting hydrogen production on RuO₂/La:NaTaO₃ prepared by sol-gel method. *Catal Commun* 2010;12:268–72. doi:10.1016/j.catcom.2010.09.032.
- [49] Kohno M, Kaneko T, Ogura S, Sato K, Inoue Y. Dispersion of ruthenium oxide on barium titanates (Ba₆Ti₁₇O₄₀, Ba₄Ti₁₃O₃₀, BaTi₄O₉ and Ba₂Ti₉O₂₀) and photocatalytic activity for water decomposition. *J Chem Soc Faraday T Rans* 1998;94:89–94.
- [50] White RJ, Luque R, Budarin VL, Clark JH, Macquarrie DJ. Supported metal nanoparticles on porous materials. Methods and applications. *Chem Soc Rev* 2009;38:481–94. doi:10.1039/b802654h.
- [51] Agarwala RC, Agarwala V. Electroless alloy / composite coatings: A review 2003;28:475–93.
- [52] Frida Ghanem. Elaboration et Caractérisation de Films de Cuivre par la Méthode de Dépôt Chimique Dynamimique. Ecole Centrale de Lyon, 2003.
- [53] Metal Handbook C. A. Deckert Vol. 5. Electroless Copper plating. American Society for Metals; 1994.
- [54] Ohno. Electrochemistry of electroless plating. *Mat Sci Eng* 1991;A 146:33–49.
- [55] G. O. Mallory JBH. Plating: Fundamentals and Applications. (AESF), Orlando, FL; 1990.
- [56] M. Scfflesinger. Electroless deposition on noncatalytic surfaces. *Electroless Deposition of Metals and Alloys*. Elec Soc 1988:93–9.
- [57] Bhandari R, Ma YH. Pd–Ag membrane synthesis: The electroless and electroplating conditions and their effect on the deposits morphology. *J Memb Sci* 2009;334:50–63. doi:10.1016/j.memsci.2009.02.014.
- [58] Bulasara VK, Thakuria H, Uppaluri R, Purkait MK. Effect of process parameters on electroless plating and nickel-ceramic composite membrane characteristics. *Desalination* 2011;268:195–203. doi:10.1016/j.desal.2010.10.025.
- [59] Agarwal A, Pujari M, Uppaluri R, Verma A. Optimal electroless plating rate enhancement techniques for the fabrication of low cost dense nickel / ceramic composite membranes. *Ceram Int* 2013:1–7. doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.056.

- [60] Changrong X, Xiaoxia G, Fanqing L, Dingkun P, Guangyao M. Preparation of asymmetric Ni/ceramic composite membrane by electroless plating. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2001;179:229–35. doi:10.1016/S0927-7757(00)00642-7.
- [61] Zhao H-B, Xiong G-X, Baron G. Preparation and characterization of palladium-based composite membranes by electroless plating and magnetron sputtering. *Catal Today* 2000;56:89–96. doi:10.1016/S0920-5861(99)00266-7.
- [62] Wang L, Liu X, Yang M, Fan Y, Zhan J. Electroless Plating of Nickel Nanoparticles on CdS Nanowires. *Eur J Inorg Chem* 2009;2009:897–902. doi:10.1002/ejic.200800855.
- [63] Figueroa-Torres MZ, Dominguez-Rios C, Cabanas-Moreno JG, Suarez-Alcantara K, Aguilar-Elguezabal A. Nickel Nanoparticles on Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Hydrogen Storage 2010;13:277–82. doi:10.14447/jnmes.v13i3.170.
- [64] Zou G, Cao M, Lin H, Jin H, Kang Y, Chen Y. Nickel layer deposition on SiC nanoparticles by simple electroless plating and its dielectric behaviors. *Powder Technol* 2006;168:84–8. doi:10.1016/j.powtec.2006.07.002.
- [65] Figueroa-Torres MZ, Domínguez-Ríos C, Cabañas-Moreno JG, Vega-Becerra O, Aguilar-Elguézabal a. The synthesis of Ni-activated carbon nanocomposites via electroless deposition without a surface pretreatment as potential hydrogen storage materials. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:10743–9. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.097.
- [66] Wu Z, Ge S, Zhang M, Li W, Tao K. Synthesis of nickel nanoparticles supported on metal oxides using electroless plating□: Controlling the dispersion and size of nickel nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* 2009;330:359–66. doi:10.1016/j.jcis.2008.10.083.
- [67] Figueroa-Torres MZ, De la torre Sáenz L, Domínguez Ríos C, Torres-Sánchez R, Aguilar-Elguézabal a. Nickel Nanoparticles Dispersion on Carbon Molecular Sieve by Electroless Deposition. *Top Catal* 2011;54:568–71. doi:10.1007/s11244-011-9621-1.
- [68] Liu C-H, Chen B-H, Hsueh C-L, Ku J-R, Jeng M-S, Tsau F. Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ni–Ru nanocomposite as catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:2153–63. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.12.059.

- [69] Muench F, Kaserer S, Kunz U, Svoboda I, Brötz J, Lauterbach S, et al. Electroless synthesis of platinum and platinum–ruthenium nanotubes and their application in methanol oxidation. *J Mater Chem* 2011;21:6286. doi:10.1039/c0jm03522j.
- [70] Ryi S-K, Li A, Lim CJ, Grace JR. Novel non-alloy Ru/Pd composite membrane fabricated by electroless plating for hydrogen separation. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:9335–40. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.014.
- [71] Rahaman MN. *Ceramic Processing and Sintering*. 2003.
- [72] Yoshioka K, Petrykin V, Kakihana M, Kato H, Kudo a. The relationship between photocatalytic activity and crystal structure in strontium tantalates. *J Catal* 2005;232:102–7. doi:10.1016/j.jcat.2005.02.021.
- [73] Agrafiotis CC, Pagkoura C, Lorentzou S, Kostoglou M, Konstandopoulos AG. Hydrogen production in solar reactors. *Catal Today* 2007;127:265–77. doi:10.1016/j.cattod.2007.06.039.
- [74] Ruiz-Gómez M a., Gómez-Solís C, Zarazúa-Morín ME, Torres-Martínez LM, Juárez-Ramírez I, Sánchez-Martínez D, et al. Innovative solvo-combustion route for the rapid synthesis of MoO₃ and Sm₂O₃ materials. *Ceram Int* 2013. doi:10.1016/j.ceramint.2013.07.095.
- [75] Ruiz-Gómez M a., Gómez-Solís C, Zarazúa-Morín ME, Torres-Martínez LM, Juárez-Ramírez I, Sánchez-Martínez D, et al. Innovative solvo-combustion route for the rapid synthesis of MoO₃ and Sm₂O₃ materials. *Ceram Int* 2014;40:1893–9. doi:10.1016/j.ceramint.2013.07.095.
- [76] Gómez-Solís C, Ruiz-Gómez M a., Torres-Martínez LM, Juárez-Ramírez I, Sánchez-Martínez D. Facile solvo-combustion synthesis of crystalline NaTaO₃ and its photocatalytic performance for hydrogen production. *Fuel* 2014;130:221–7. doi:10.1016/j.fuel.2014.04.019.
- [77] Skoog DA, Crouch SR, Holler FJ. *Principios de analisis instrumental*. Cengage Learning Latin America; 2008.
- [78] M.Z. Figueroa-Torres, C. Dominguez-Rios, J.G. Cabanas-Moreno KS-AAA-E. Nickel Nanoparticles on Carbon Nanotubes□: Synthesis , Characterization and Hydrogen Storage 2010;282:277–82.
- [79] Sangwichien C, Aranovich GL, Donohue MD. Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops. *Colloids and Surfaces* 2002;206:313–20.

- [80] Dumeignil F, Sato K, Imamura M, Matsubayashi N, Payen E, Shimada H. Modification of structural and acidic properties of sol – gel-prepared alumina powders by changing the hydrolysis ratio 2003;241:319–29.
- [81] Rodríguez-González V, García-Montelongo XL, Garza-Tovar LL, Lee SW, Torres-Martínez LM. Strontium tantalum oxides with perovskite-type structure: synthesis and dye photodecomposition properties. *Res Chem Intermed* 2009;35:187–96. doi:10.1007/s11164-008-0021-5.
- [82] Grivel J-C. Subsolidus phase relations of the SrO–Ta₂O₅–CuO system at 900°C in air. *J Alloys Compd* 2009;486:293–8. doi:10.1016/j.jallcom.2009.06.133.
- [83] Schlesinger M, Paunovic M. *Modern Electroplating*. vol. 4. 5th ed. 2010.
- [84] Xiomara L, López C. Desarrollo de semiconductores con estructuras tipo perovskitas para purificar el agua mediante oxidaciones a voltajes anodizados 2010.
- [85] Nouneh K, Oyama M, Diaz R, Abd-Lefdil M, Kityk IV, Bousmina M. Nanoscale synthesis and optical features of metallic nickel nanoparticles by wet chemical approaches. *J Alloys Compd* 2011;509:5882–6. doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.164.
- [86] Xiong Z, Chen X, Wang X, Peng L, Yan D, Lei H, et al. Size dependence of plasmon absorption of Ni nanoparticles embedded in BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices. *Appl Surf Sci* 2013;268:524–8. doi:10.1016/j.apsusc.2012.12.161.
- [87] Teramura K, Maeda K, Saito T, Takata T, Saito N, Inoue Y, et al. Characterization of Ruthenium Oxide Nanocluster as a Cocatalyst with (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) for Photocatalytic Overall Water Splitting 2005;3:21915–21.
- [88] Domen K, Kudo A, Onishi T, Kosugi N, Kuroda H. Photocatalytic Decomposition of Water into H₂ and O₂ over NiO–SrTiO₃ Powder. 1. Structure of the Catalyst. *J Phys Chem* 1986;90:292–5.
- [89] Kudo A. Photocatalyst materials for water splitting 2003;7:1–3.
- [90] Maeda K, Sakamoto N, Ikeda T, Ohtsuka H, Xiong A, Lu D, et al. Preparation of core-shell-structured nanoparticles (with a noble-metal or metal oxide core and a chromia shell) and their application in water splitting by means of visible light. *Chemistry* 2010;16:7750–9. doi:10.1002/chem.201000616.
- [91] Maeda K, Teramura K, Lu D, Saito N, Inoue Y, Domen K. Noble-Metal/Cr₂O₃ Core/Shell Nanoparticles as a Cocatalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting. *Angew Chemie* 2006;118:7970–3. doi:10.1002/ange.200602473.

- [92] Yoshino M, Kakihana M. Polymerizable Complex Synthesis of Pure $\text{Sr}_2\text{Nb}_x\text{Ta}_{2-x}\text{O}_7$ Solid Solutions with High Photocatalytic Activities for Water Decomposition into H_2 and O_2 2002;2:3369–76.
- [93] Gómez-Solís C, Sánchez-Martínez D, Juárez-Ramírez I, Martínez-de la Cruz a., Torres-Martínez LM. Facile synthesis of $m\text{-WO}_3$ powders via precipitation in ethanol solution and evaluation of their photocatalytic activities. *J Photochem Photobiol A Chem* 2013;262:28–33. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.04.011.