

Portada Externa de Tesis

Autor: Luis Alejandro Martínez Chávez

Síntesis, caracterización y evaluación
del fotocatalizador $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ en la
generación de Hidrógeno como vector
Energético.

2017



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



Nombre de la tesis:

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL
FOTOCATALIZADOR $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ EN LA GENERACIÓN DE
HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO.

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA



Portada Interna de Tesis

Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR TiO₂-Pt EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO.

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Luis Alejandro Martínez Chávez

Dirigido por:

Dr. Carlos Guzmán Martínez

Centro Universitario

Querétaro, Qro.

Marzo 2017

México

RESUMEN

En la actualidad el problema de la contaminación por altos niveles de CO₂ en el ambiente provocados por diversos sectores de la industria para la generación de energía ha orillado al campo de la investigación a desarrollar nuevos métodos para la producción de energía de manera eficiente y sin generar un impacto negativo en el medio ambiente.

Existen distintos métodos para la producción de energía sin impactos negativos en el ambiente, las celdas químicas basadas en catalizadores de platino son la principal opción para obtener energía a través de reacciones de oxidación de distintos compuestos. El principal problema de estos métodos es su costo debido a la cantidad de platino en el catalizador y la vida media de este.

La fotocatalisis del Oxido de Titanio (TiO₂) ha sido estudiado como una tecnología prometedora para la producción de hidrógeno. En este trabajo se realizó el estudio de la síntesis de un material fotocatalítico nanoestructurado de dióxido de titanio dopado con platino soportado sobre electrodos de trabajo para su uso en electrolizadores, el material fue sintetizado por el método sol gel asistido por microondas. Se evaluaron diferentes variables en el material: la variación de la concentración de platino en la muestra y el efecto de la iluminación sobre el fotocatalizador. El material sintetizado fue caracterizado físicamente por TEM, SEM Reflectancia difusa (UV-Visible), XRD y Raman.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el mejor fotocatalizador de TiO₂-Pt contiene 0.7%w de platino, el dióxido de titanio se encuentra en fase anatasa y se sintetizó por el método sol-gel asistido por microondas. La carga ideal es de 0.1 g de carga catalizador para un electrodo de trabajo con un área de 9 cm².

Palabras claves: Fotocatálisis, TiO₂, Nanotecnología, Electrolizador, Catalizador.

ABSTRACT

Nowadays, the problem of pollution caused by high levels of CO₂ in the environment caused by various sectors of the industry for the generation of energy has led the field of research to develop new methods for energy production efficiently and without generating A negative impact on the environment.

There are different methods for the production of energy without negative impacts on the environment, the chemical cells based on platinum catalysts are the main option to obtain energy through oxidation reactions of different compounds. The main problem with these methods is their cost due to the amount of platinum in the catalyst and the half-life of the catalyst.

Photocatalysis of Titanium Oxide (TiO₂) has been studied as a promising technology for the production of hydrogen. In this work the study of the synthesis of a nano-structured photocatalytic material of titanium dioxide doped with platinum was carried out on working electrodes for their use in electrolyzers, the material was synthesized by the microwave assisted sol gel method. Different variables were evaluated in the material: the variation of the concentration of platinum in the sample and the effect of the illumination on the photocatalyst. The synthesized material was physically characterized by TEM, SEM, diffuse reflectance (UV-Visible), XRD and Raman.

According to the results, the best TiO₂-Pt photocatalyst contains .7% w of platinum, titanium dioxide is in the anatase phase and synthesized by the microwave assisted sol-gel method. The ideal charge is 0.1 g of catalyst charge for a working electrode with an area of 9 cm².

Keywords: Photocatalysis, TiO₂, Nanotechnology, Electrolyser, Catalyst.

A mi familia, mis amigos, grupo de trabajo y profesores por ayudarme a alcanzar una meta más.

“The scariest moment is always just before you start. After that, things can only get better”

S.King.

AGRADECIMIENTOS

Agradecer infinita y principalmente a mi familia, mis padres Juan Carlos y María Eugenia que siempre estuvieron ahí, incluso cuando no aún no terminan de comprender que estudio y con qué motivo, a ellos que me inculcaron los valores desde la casa y han trabajado siempre para que yo pueda ser alguien en la vida a través de una carrera, un párrafo queda muy pequeño para terminar de agradecer todo lo que han hecho por mí para llegar hasta este punto, muchas gracias papás, sin ustedes no sería nada.

A mis hermanos Jorge Carlos y Karla María, que desde pequeño me han seguido, comprendido y apoyado cuando nadie más lo hizo, a ellos les debo la perseverancia y la paciencia que hoy tengo, gracias por siempre ser mis cómplices en todo aquello que nadie creía que podía hacer, a mi prima Bárbara que siempre ha sido una hermana para mí y siempre está ahí cuando la necesito. A tías, tíos, primos y sobrinos, a todos ellos que sin entender de qué les hablaba siempre mostraron interés en saber a qué me iba a dedicar en la vida y para que me estaba preparando.

A la Universidad Autónoma de Querétaro por permitirme iniciar y concluir con mi experiencia como universitario, esta institución me dio una mejor visión del panorama a lo que nos enfrentamos como ingenieros en una sociedad donde se vive corrompida por el conformismo y no por la superación, por demostrarme que delante de todo esfuerzo se obtiene un gran logro, y sobre todo, por darme la oportunidad de estudiar esta carrera.

A todos los docentes de esta institución que me brindaron la oportunidad de aprender y mejorar, gracias por siempre ser pacientes conmigo y mis compañeros durante la carrera.

A mis amigos, por los consejos que siempre me han dado, por el apoyo y el interés que muestran cada que hablo acerca de esta investigación, por siempre darme una segunda opinión y siempre ayudarme a ser mejor persona, por nunca dejarme sentir solo en este camino tan duro y por siempre demostrarme que no me equivoque cuando elegí esta carrera sobre las demás, muchas gracias por ser cómplices de

este gran sueño, de esta gran meta y de un futuro incierto para nosotros como ingenieros, gracias a todo mis compañero de generación que nunca se dieron por vencidos en este camino y hoy lo hemos logrado, agradecimiento a aquellos que día con día me soportaron desde un inicio, a Diego y Ricardo, que no hubo materia en la que no estuviéramos como equipo ni día en el que no nos jugáramos bromas pesadas, agradecerles por demostrarme que aun siendo tan diferentes personas con diferentes pensamientos siempre se puede trabajar en equipo con resultados destacados sobre mis demás compañeros, gracias por las criticas tan duras, que sé que siempre han sido sinceras y muchas gracias por aun seguir aquí cada que los necesito, a los “Fapper” (José, Hernán, Ángel, Luis Miguel, Rivera, Ricardo, Diego, Roca, Ramón y Limón) que no faltó día para convivir con ellos, para olvidarme de los momentos negativos durante este proceso y para celebrar los logros, a las mujeres de mi generación que han resultado un gran ejemplo para mí y que día con día trabajan en pro de las mujeres investigadoras demostrando que ellas también tienen espacio en este ambiente y pueden destacar con proyectos importantes.

Al grupo de trabajo conformado por la Dra. Karen Esquivel Escalante, el Dr. Carlos Guzmán Martínez y el Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña, por permitirme desarrollar esta investigación junto con ellos. Al Dr. Carlos por confiar en mí para este proyecto sin tener algún antecedente mío como estudiante, por ser atento conmigo y llevarme paso a paso en la investigación. Al Dr. Eduardo por siempre ser paciente conmigo y darme las herramientas para seguir este proceso. A la Dra. Karen que sin ser mi asesora siempre estuvo ahí atrás de mí, presionándome para terminar este trabajo, siempre pendiente de esta investigación, gracias por ser lo más paciente posible con alguien como yo que no tuvo una formación química en su bachillerato, gracias por tratarme como si fuera un hijo, por preocuparse por mi trabajo y por la manera en la que aplico todo lo que he aprendido de ella.

Gracias a Isidoro, Rafa y Alicia, que son parte fundamental en el proceso de posgrado al que ahora me enfrento, por ayudarme, aconsejarme, orientarme y por resolver todas mis dudas.

INDICE

	Página
Resumen.....	i
Abstract	ii
Dedicatorias.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Índice General.....	v
Índice de Cuadros.....	vi
Índice de Figuras.....	vii
CAPITULO I. INTRODUCCION.....	1
CAPITULO II. REVISION DE LA LITERATURA.....	2
2.1 Nanotecnología.....	2
2.2 Nanopartículas	5
2.3 Electrolisis	7
2.4 Electrolizadores tipo PEM.....	7
2.5 Fotocatálisis.....	10
2.6 Dióxido de titanio como material fotocatalítico.....	13
2.7 Platino como catalizador.....	16
2.8 Método Sol-Gel.....	17
2.9 Justificación.....	19
CAPITULO III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	22
3.1 Hipótesis	22
3.2 Objetivo General.....	22
3.2 Objetivos particulares	22
CAPITULO IV. METODOLOGÍA.....	23
4.1 Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio dopadas a diferentes concentraciones de platino.....	23
4.2 Caracterización física del material.....	26
4.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	27
4.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica en el electrolizador.....	28
CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
5.1 Caracterización física del material.....	34
5.1.1 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)	34
5.1.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	36
5.1.3 Caracterización por dispersión de energía de rayos x (EDS).....	38
5.1.4 Reflectancia Difusa (UV-Vis).....	39
5.1.5 Caracterización por difracción de rayos X (XRD).....	41
5.1.6 Caracterización por Raman.....	44
5.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	48
5.2.1 Proceso fotocatalítico con iluminación UV.....	48
5.2.2 Proceso fotocatalítico con iluminación solar.....	49

5.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	50
5.3.1 Proceso fotocatalítico con iluminación UV.....	51
5.3.2 Proceso fotocatalítico con iluminación solar.....	53
5.3.3 Proceso de electrolisis (ausencia de iluminación).....	54
CAPITULO VI. CONCLUSIONES.....	55
Bibliografía.....	57
APENDICES.....	69
A.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	69
A.2 ESPECTROSCOPÍA RAMAN.....	70
A.3 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	71

INDICE DE TABLAS

Tabla	Nombre	Página
5.1	Valores del tamaño de partícula de las muestras de TiO ₂ -Pt sintetizadas por SG-MW	34
5.2	Valores de band gap de las diferentes muestras de TiO ₂ -Pt	39
5.3	Tamaño de cristalito de las diferentes muestras de TiO ₂ -Pt	42
5.4	Tiempos promedio para el desplazamiento de un volumen de 20 ml en distintas condiciones de iluminación.	43

INDICE DE ECUACIONES

Número	Nombre de la Ecuación	Página
1	Ecuación de Kubelka-Munk	39
2	Ecuación de Debye-Scherrer	42
3	Ley de Bragg	43
4	Ecuación de la distancia interplanar para un sistema tetraédrico	43

INDICE DE FIGURAS

Figura	Nombre	Página
2.1	Formas alotrópicas del carbono en función de la dimensión. Fullerenos (0D). Nanotubo (1D), Grafeno (2D), Grafito y Diamante (3D).	5
2.2	Esquema de las rutas de síntesis "Top-Down" y "Bottom-Up" para la síntesis de nanomateriales.	6
2.3	Diagrama básico de un electrolizador tipo PEM.	8
2.4	Estructura general de un electrolizador tipo PEM.	9
2.5	Esquema energético de las bandas de un metal, un semiconductor y un aislante.	12
2.6	Fases cristalinas del TiO ₂ .	13
2.7	Diagrama de las bandas de valencia y conducción del TiO ₂ con su fase anatasa y rutilo combinados.	14
2.8	Espectro solar a nivel del mar. La región sombreada representa la porción del espectro solar que absorbe el TiO ₂ .	15
2.9	Efecto par electrón-hueco.	16
2.10	Diagrama del proceso de síntesis Sol-gel.	18
4.1	Diagrama de la metodología empleada para la síntesis del material TiO ₂ -Pt.	23
4.2	Sistema de reacción controlando una atmósfera inerte al emplear un flujo constante de hidrógeno	24
4.3	Nanopartículas de Pt-TiO ₂ después del proceso hidrotérmico	25
4.4	Muestras de Pt-TiO ₂ a diferentes concentraciones de platino después de la calcinación a 550°C.	25
4.5	Sistema de reacción para pruebas de fotocatalisis.	27
4.6	Electrodos de trabajo con fotocatalizador dispersado sobre la superficie.	28
4.7	Conjunto cátodo-membrana-ánodo para su uso en un Electrolizador tipo PEM.	29
4.8	Montaje del electrolizador tipo PEM. a) Componentes del Sistema. b) Configuración del sistema Cuerpo de acrílico (1), Difusor, Cátodo-Membrana-Ánodo. c) Montaje del difusor y cuerpo de acrílico (2), d) Electrolizador Montado en el sistema de reacción.	30
4.9	Sistema de recolección del flujo de hidrógeno.	31
4.10	Electrolizador fotocatalítico tipo PEM.	31
4.11	Electrolizador fotocatalítico en reacción bajo iluminación ultravioleta.	32
4.12	Electrolizador fotocatalítico en reacción bajo iluminación solar.	33
4.13	Electrolizador en reacción.	33
5.1	Imágenes obtenidas por TEM para TiO ₂ (a) y para TiO ₂ -Pt al 0.1%wt (b), 0.3%wt (c), 0.5%wt (d), 0.7%wt (e), 1%wt (f), 3%wt (g), 5%wt (h), 7%wt (i), y al 10%wt (j).	35
5.2	Imágenes obtenidas por TEM para TiO ₂ (a) y para TiO ₂ -Pt al 0.1%wt (b), 0.3%wt (c), 0.5%wt (d), 0.7%wt (e), 3%wt (f), 7%wt (g), y al 10%wt (h).	37
5.3	Imágenes obtenidas por mapeo estructural SEM para TiO ₂ -Pt al 0.3%wt.	39
5.4	Imágenes obtenidas por mapeo estructural SEM para TiO ₂ -Pt al 0.3%wt eliminando el fondo blanco (TiO ₂).	39

5.5	Gráficos de Tauc obtenidos a través del método Kubelka-Munk para el cálculo de band gap del TiO ₂ -Pt en diferentes %wt de Pt.	41
5.6	Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores de TiO ₂ -Pt en diferentes %wt de Pt.	42
5.7	Patrones de espectroscopia Raman para los fotocatalizadores de TiO ₂ -Pt.	45
5.8	Patrones de espectroscopia Raman para los fotocatalizadores de TiO ₂ -Pt en diferentes %wt de Pt.	46
5.9	Patrones de espectroscopia Raman para modos vibracionales a) 144 cm ⁻¹ , b) 399 cm ⁻¹ , c) 515 cm ⁻¹ , y d) 639 cm ⁻¹	48
5.10	Relación del volumen de agua desplazado en la probeta de acuerdo al fotocatalizador en un tiempo de reacción de 4 horas bajo iluminación UV en diferentes %wt de Pt.	49
5.11	Relación del volumen de agua desplazado en la probeta de acuerdo al fotocatalizador en un tiempo de reacción de 4 horas bajo iluminación solar.	50
5.12	Flujos volumétricos del sistema electrolizador reaccionando bajo iluminación ultravioleta.	53
5.13	Flujos volumétricos del sistema electrolizador reaccionando bajo iluminación solar.	54
5.14	Flujos volumétricos del sistema electrolizador reaccionando en ausencia de iluminación.	55
A.1	Difracción de Rayos X.	70
A.2	Diagrama energético mostrando el origen de la dispersión Raman.	71

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

Ante la falta de sostenibilidad del modelo de producción de energía actual, debido a los recursos energéticos limitados, el impacto medioambiental y falta de equidad en el acceso a estos recursos, se hace necesario un modelo alternativo capaz de dar soporte al nivel de desarrollo que nos ha permitido alcanzar la era del petróleo, para pretender mantenerlo y fomentarlo [1].

La demanda actual de petróleo crecerá en las próximas décadas, debido al crecimiento demográfico y económico y a la urbanización. El aumento del precio relativo del petróleo crudo promoverá el recurso a productos sustitutivos como el gas natural, o crudos pesados que inmensas cantidades de gases de efecto invernadero en el proceso de producción de combustibles y derivados [2].

La sociedad actual depende completamente de combustibles fósiles para la producción de energía en cantidades industriales, en grandes rasgos la búsqueda de nuevas tecnologías para la producción de energía se debe a diferentes aspectos:

- El sector agroindustrial depende de fertilizantes y plaguicidas cuya producción requiere, como la propulsión de la maquinaria de laboreo, lo que significa grandes cantidades de combustible.
- Las ciudades, cada vez más numerosas, populosas y extensas serían inviables sin el combustible que consumen en transporte, climatización e iluminación.
- En los procesos industriales y en todas las ramas de los servicios donde la informática se ha vuelto vertebral, es una necesidad absoluta un suministro constante de electricidad, generada sobre todo en centrales térmicas de petróleo o gas.
- Las sociedades complejas son enormemente vulnerables a un encarecimiento o a una escasez de hidrocarburos [3].

La energía es un recurso natural que puede aprovecharse industrialmente a partir de la aplicación de tecnología y de diversos recursos asociados. El concepto

también permite nombrar a la capacidad de poner en movimiento o transformar algo. Entre los modelos con mayor potencial para este propósito, se encuentra, sin duda, la alternativa del hidrógeno. Esta tecnología ha experimentado durante los últimos quince años una importante evolución técnica, fruto de la labor de investigadores e inversores tanto de origen privado (fabricantes de automóviles o de celdas de combustibles de uso estacionario) como de origen público. [4]–[6]

La motivación de la apuesta por la alternativa del hidrógeno ha sido alimentada principalmente por tres hechos importantes: una serie de avances tecnológicos en los electrolizadores más adecuados para su uso en aplicaciones de transporte y producción de energía, una creciente preocupación sobre los problemas medioambientales hacia los que nos estamos viendo dirigidos como consecuencia de la inercia del actual modelo especialmente el calentamiento global, se centran en la reducción de las emisiones de CO₂ y en asegurar el abastecimiento energético, y por último, el hecho de que se han producido innovaciones tecnológicas relativamente importantes y necesarias en cuanto a la producción de hidrógeno libre de emisiones de efecto invernadero. [7]

En la actualidad prácticamente el 95% del hidrógeno mundial se produce a partir de combustibles fósiles, principalmente por reformado de gas natural, y se utiliza como un componente que forma parte de multitud de procesos industriales convencionales (refinación del petróleo, producción de amoníaco, metanol, etc). Se destina aproximadamente el 4% del hidrógeno producido a otras transformaciones de la industria química y, el resto, se utiliza en propulsión de vehículos espaciales [8].

En este sentido conviene recalcar que el hidrógeno no es un recurso. El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, no se puede acceder a él por minería o extracción como en los combustibles fósiles. Por tanto, si queremos obtener hidrógeno, necesariamente habrá que producirlo a partir de diversas materias primas (agua, hidrocarburos, biomasa) y, en el proceso de transformación de estas materias para producir hidrógeno, habrá que consumir alguna energía primaria (fósil, renovable, nuclear) [9].

De cara a un futuro basado en un desarrollo sostenible, el vector energético hidrógeno, producido a partir de energías renovables, está adquiriendo cada vez más protagonismo. Y dentro de este campo, el hidrógeno producido con energía solar se presenta como una manera adecuada de almacenar, en forma de energía química, la energía procedente del sol. Con ello se consigue subsanar uno de los principales obstáculos para el aprovechamiento de la energía solar, su carácter intermitente, ya que, aunque existen métodos de almacenamiento de dicha energía, todos ellos presentan muy bajo rendimiento [10].

El rendimiento global, o rendimiento de conversión de energía solar a energía química, es un parámetro adecuado para evaluar el potencial industrial de un proceso y, en el caso de energía solar de alta temperatura, adquiere especial importancia. Cuanto mayor sea dicho rendimiento, menor será el área de colectores necesaria para producir una cantidad dada de hidrógeno y, consecuentemente, menores serán los costes en los que se incurra para el sistema de concentración solar, que normalmente corresponden a la mitad de la inversión total del conjunto de la planta solar-química [11].

La economía del hidrógeno presenta a largo plazo un escenario donde la producción de hidrógeno por electrólisis es de origen renovable y es posible su uso para atender a todo tipo de demandas, tanto las convencionales de la industria en las que el hidrógeno juega un papel de reactivo en procesos diversos, como las energéticas en las que jugaría su nuevo papel de portador de energía [12].

Con el uso de la nanotecnología se han desarrollado métodos alternos, con la finalidad de reducir gastos y no generar subproductos tóxicos, con estos avances y haciendo uso de fotocátalisis solar es posible obtener hidrógeno como subproducto de reacciones de oxidación de diferentes tipos de 'combustibles alternos' para producir energía limpia, esto con la finalidad de tener una ruta para la producción de un material con la cual se pueda satisfacer el abastecimiento de energía ya sea de un dispositivo o de un establecimiento haciendo uso de energías renovables y no dañar el ambiente [13], [14].

CAPITULO II. REVISION DE LITERATURA

2.1 Nanotecnología.

La definición más simple de la nanotecnología es “Tecnología en una nanoescala”, es decir, que la nanotecnología abarca la comprensión de la física fundamental, la química, la biología y la tecnología de objetos a escala nanométrica [15] . La Iniciativa Nacional de Nanotecnología (NNI por sus siglas en inglés), define la nanotecnología como la manipulación o el manejo de la materia con al menos una dimensión medida de 1 a 100 nm [16]. El interés de la materia a esta escala radica en los fenómenos mecano-cuánticos que se presentan, a diferencia de un material a mayor escala, donde gobiernan los fenómenos de la mecánica clásica en la materia [17].

Las aplicaciones de la nanotecnología se ven reflejadas en el desarrollo de distintos materiales y dispositivos en campos como salud [18]-[19], energía [20], farmacéutica [21], construcción [22], biotecnología [23], electrónica [24]-[25], combustibles [26] y textiles [27]-[28], entre otros.

Los materiales a nanoescala se definen como un conjunto de sustancias en las que al menos una dimensión de aproximadamente 1 a 100 nanómetros, un nanómetro es la mil millonésima parte de un metro, unas 100.000 veces más pequeño que el diámetro de un cabello humano [29].

Los nanomateriales pueden presentar una amplia variedad de formas: esférica, cilíndrica, tubular, helicoidal, en forma de zig-zag o en forma de caja o de jaula [30]. El control de la morfología de las nanopartículas es muy importante cuando se quieren obtener unas propiedades adecuadas para aplicaciones en específico [31].

Atendiendo a su aspecto dimensional, pueden ser clasificadas en cuatro grupos [32]:

1. Cero dimensional (0D): Las tres dimensiones (x,y,z) se encuentran en la escala nanométrica (Ejemplo: Nanopartículas, Fullerenos, etc).

2. Unidimensional (1D): Dos dimensiones se encuentran dentro de la escala nanométrica y la restante es una dimensión variable (Ejemplo: Nanotubos, Nanofibras, Nanocables, etc.)
3. Bidimensional (2D): Una dimensión se encuentra dentro de la escala nanométrica y las otras dos dimensiones restantes son variable (Ejemplo: Películas delgadas, Nanorecubrimientos, etc).
4. Tridimensional (3D): Ninguna de las 3 dimensiones se encuentra en el rango de la escala nanométricas, pero el material se encuentra formado por unidades nanométricas (Ejemplo: Materiales Nanoestructurados, Súper-redes de Nanopartículas).

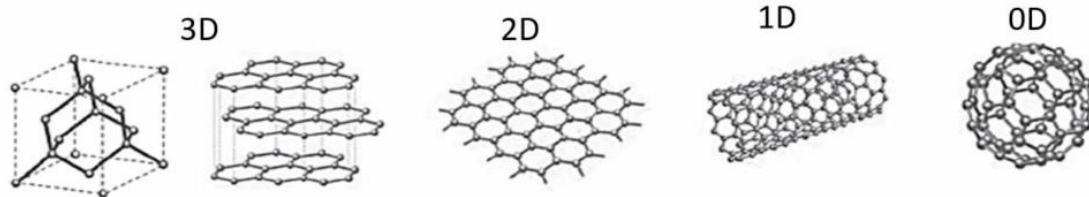


Figura 2.1 Formas alotrópicas del carbono en función de la dimensión. Fullereno (0D). Nanotubo (1D), Grafeno (2D), Grafito y Diamante (3D) [29].

2.2 Nanopartículas

Las nanopartículas se pueden definir como partículas sólidas que tienen un tamaño dentro del rango nanométrico (1-100 nm). Existen diferentes criterios de clasificación de acuerdo a su [33]:

- A) Origen: Naturales y sintéticas.
- B) Tamaño: De 1-10 nm, 10-100 nm y superiores a 1000 nm.
- C) Composición química: Inorgánicos, orgánicos y elementos del reino vivo.

Las nanopartículas son un área de intensa investigación científica, debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en distintos campos, las propiedades físicas de las nanopartículas son de suma importancia pues debido a su tamaño se presentan fenómenos distintos a los conocidos en la forma macroscópica del material [34].

Las propiedades físicas más importantes de las nanopartículas son el área superficial, sus características ópticas, su uniformidad, su confinamiento cuántico y su funcionalización [35].

Se conocen dos enfoques en la preparación de partículas ultrafinas desde la antigüedad, estos procesos de síntesis se basan en el punto de partida para obtener nanopartículas [36]:

- A. Proceso "Top-Down": conocido como método de ruptura, es un proceso en el cuál una fuerza externa es aplicada sobre un sólido y como consecuencia se produce la desintegración de este hasta obtener partículas de tamaños nanométricos.
- B. Proceso "Bottom-Up": conocido como método de acumulación, es un método de síntesis de nanopartículas a partir de átomos de gas o líquidos basados en transformaciones atómicas o condensaciones moleculares.

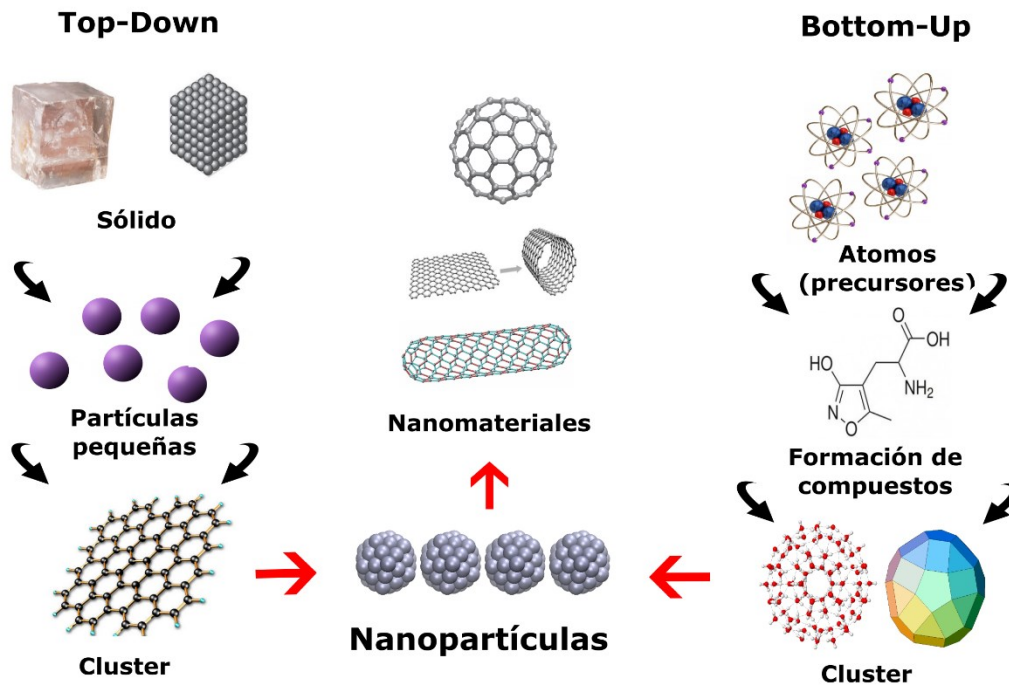


Figura 2.2. Esquema de las rutas de síntesis "Top-Down" y "Bottom-Up" para la síntesis de nanomateriales.

2.3 Electrólisis

El aumento de los costos en los combustibles fósiles y los altos niveles de CO₂ como consecuencia del uso de estos han provocado el interés en el campo científico de buscar y desarrollar nuevos métodos para la producción de energía, los cuales sean económicos y procuren no tener un impacto negativo en el medio ambiente. El hidrógeno como vector de energía ha sido estudiado como combustible para procesos de combustión en motores [37] y para su uso en celdas de producción de energía [38], y aunque estos procesos aún se encuentran en desarrollo han mostrado resultados prometedores colocando al hidrógeno como una posible solución para la producción de energía ante la ausencia de combustibles fósiles.

Para la producción de hidrógeno la electrólisis del agua es una tecnología conocida en la que se lleva investigando muchos años, la electrólisis es el proceso que separa los elementos de un compuesto por medio de la electricidad [39], este proceso se da en un dispositivo comúnmente llamado electrolizador [40]. El proceso de electrólisis consta de dos electrodos que están conectados a un flujo de energía eléctrica y conectada a un medio que suele ser el combustible.

La complementariedad del hidrógeno y la electricidad, se basa en la existencia de los electrolizadores, que consumiendo agua y electricidad producen hidrógeno y oxígeno, y de las celdas combustible, que a partir de hidrógeno y el oxígeno del aire, producen electricidad y agua [41].

2.4 Electrolizadores tipo PEM

Las electrolizadores con membrana de intercambio protónico (PEM: Protonic Exchange Membrane) (Fig. 2.3) son un tipo de celda de energía que contiene una membrana, la cual es fabricada generalmente en un polímero conductor de protones, la membrana conduce los protones hacia el cátodo debido a la composición química de esta, pero los electrones se ven forzados a tomar otro camino, debido a que la membrana es construida en materiales aislantes, este otro camino puede ser el abastecimiento de energía [42]. Los electrolizadores tipo PEM

se conforma de tres partes fundamentales: Ánodo, Cátodo y una Membrana polimérica.

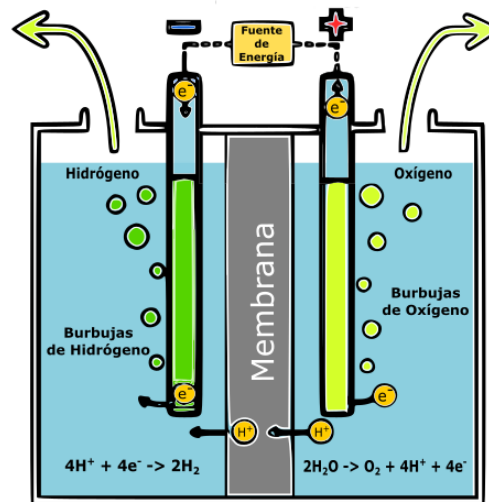
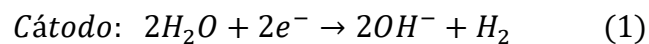
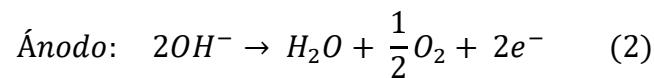


Figura 2.3 Diagrama básico de un electrolizador tipo PEM.

El agua o el combustible ingresa por el lado del cátodo entrando en contacto el catalizador y aquí es donde se da la reacción de reducción y se realiza la electrolisis descomponiendo el agua o el combustible de la siguiente manera:



Contrario al caso del cátodo, en el ánodo también entra el agua o combustible y este entra en contacto con el catalizador, en este electrodo se da la reacción de electrolisis disociando el agua, debido a que el ánodo se encuentra conectado al polo positivo del electrolizador y gracias a la membrana tipo PEM el hidrógeno producido por la reacción de electrolisis viaja en hacia el sentido negativo del electrolizador y es posible que este se concentre del lado del catodo, la reacción en el ánodo se da de la siguiente manera:



Los electrolizadores tipo PEM se caracterizan precisamente por la naturaleza polimérica de su electrolito. Se trata de una membrana sólida compuesta por un polímero sulfonado de politetrafluoroetileno (PTFE). El electrolito comercial más común es el Nafion® desarrollado por Dupont. Estas membranas se caracterizan

por poseer un alto grado de conducción protónica a través de ellas, ser impermeables a los gases y aislantes eléctricos.

Además de las partes fundamentales, un electrolizador tipo PEM (Fig. 2.4) está compuesto por varios elementos, los cuales deben de estar diseñados y optimizados para que se favorezca el desarrollo de los fenómenos físicos y químicos en el sistema, como lo son [43]:

- Capas catalíticas: es una delgada capa electrocatalítica localizada entre la membrana y las capas difusoras, tanto en el ánodo como en el cátodo. Los electrodos están formados por un material carbonoso altamente poroso (alta superficie específica, Carbón Vulcan XC-72 de 250 m²/g) en el cual se soportan las moléculas de catalizador homogéneamente distribuidas y el electrolito polimérico del cual está constituida la membrana. Es en estos centros activos donde se producen las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción.
- Capas difusoras: Las capas difusoras sirven de soporte mecánico a los electrodos. Están formadas por materiales porosos buenos conductores de la electricidad, de forma que distribuyan los gases uniformemente sobre las capas catalíticas, favorezcan la extracción del agua líquida de la capa electrocatalítica catódica y sirvan de conexión eléctrica entre las capas catalíticas y las placas bipolares.



Figura 2.4 Estructura general de un electrolizador tipo PEM. [38]

2.5 Fotocatálisis

Hoy en día una de las tecnologías más relevantes para degradar compuestos presentes en aguas a compuestos más sencillos, la cual ha causado en los últimos años un gran interés desde la década de los 60, este proceso consiste en la absorción directa o indirecta por un sólido semiconductor de fotones que provienen de luz visible o UV.

Este proceso avanzado de oxidación se define como una aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un fotocatalizador, el cual, cuando es activado por la absorción de la luz, acelera el proceso e interacciona con el medio a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares electrón-hueco [44].

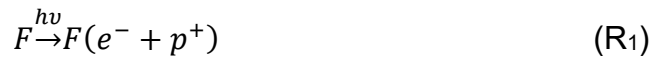
La IUPAC define a la fotocatálisis como: “El cambio en la velocidad de una reacción química bajo la acción de la radiación ultravioleta, visible o infrarroja, en presencia de una sustancia que absorbe la luz y participa en la transformación química de los participantes de la reacción” [45].

A su vez, definen a un fotocatalizador como: “Un material capaz de producir, ante previa absorción de luz, transformaciones químicas en una reacción. El estado excitado del fotocatalizador interactúa periódicamente con los participantes de la reacción, formando intermediarios y regenerarse después de cada ciclo de interacciones”.

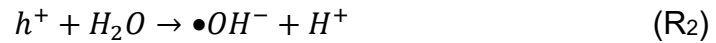
La fotocatálisis heterogénea es un proceso en donde alguna de las etapas se lleva a cabo mediante la fotogeneración de pares electrón-hueco en la superficie del fotocatalizador (F) cuando es irradiado con una longitud de onda específica ($h\nu$). Los huecos (h^+) pueden oxidar las moléculas adsorbidas, directamente o mediante la formación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$); mientras que los electrones (e^-) son atrapados por moléculas oxidantes [46].

El proceso inicia cuando se aplica una radiación adecuada al fotocatalizador ocasionando que un electrón de la banda de valencia se excite y pase a la banda

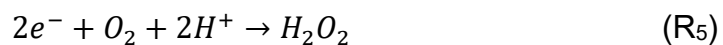
de conducción, generando un hueco en la banda de valencia (R₁). El par electrón-hueco puede migrar a la superficie y continuar con las secuencias de reacciones.



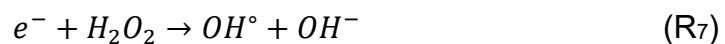
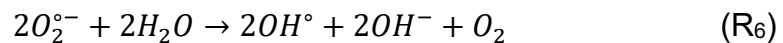
Los huecos pueden oxidar las moléculas de agua (H₂O) (R₂) y los iones hidroxilo (•OH) (R₃) y formar radicales hidroxilo.



Por otro lado, los electrones pueden reducir al oxígeno disuelto (O₂) para formar radicales superóxido (O₂^{•-}) (R₄) o moléculas de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en caso de haber iones hidrógeno presentes (H⁺) (R₅).



Estos dos productos pueden seguir reaccionando para formar más radicales hidroxilo, como se puede apreciar en las últimas dos reacciones (R₆-R₇) [47][48].



No cualquier material puede funcionar como un fotocatalizador, los materiales se pueden clasificar de acuerdo a su resistividad en conductores, aislantes y semiconductores [49]-[50].

- Los conductores son materiales (generalmente metales), cuya estructura electrónica les permite conducir la corriente eléctrica a bajas temperaturas o temperatura ambiente; su resistividad al paso de la corriente eléctrica es muy baja. De acuerdo con la teoría de bandas, son aquellos materiales cuyas bandas de valencia y de conducción, se encuentran muy próximas entre sí, al grado de que, en algunos casos, estas bandas se encuentran sobrepuestas.

- Los aislantes son materiales donde la banda de valencia y la banda de conducción se encuentran separados por una brecha energética, conocida como band gap o zona prohibida, muy alta; lo que impide que los electrones de la última capa de valencia puedan pasar a la banda de conducción, es por esto que los materiales aislantes no permiten la conducción de calor o electricidad.
- Los semiconductores se encuentran situados, entre los conductores los aislantes, ya que a temperaturas muy bajas difícilmente conducen la corriente eléctrica y más bien se comportan como aislantes pero, al elevar su temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo, su comportamiento cambia al de los conductores. Estos semiconductores son conocidos como intrínsecos y, en ellos, las bandas de conducción y valencia se encuentran separadas por una brecha de energía (banda prohibida) más pequeña que la de los aislantes.

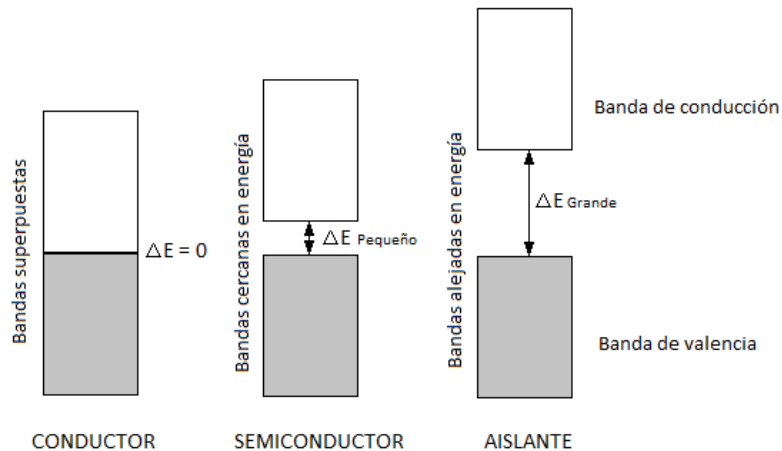


Figura 2.5 Esquema energético de las bandas de un metal, un semiconductor y un aislante.

Dentro de los fotocatalizadores más empleados se encuentra el dióxido de titanio (TiO_2), el cuál ha sido ampliamente estudiado y usado para la degradación de compuestos orgánicos debido a sus propiedades físicas y químicas, como su alta estabilidad química y actividad superficial [51]-[52].

2.6 Dióxido de titanio como material fotocatalítico

El dióxido de titanio (TiO_2), es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región del UV, es anfótero y muy estable químicamente. Es un material ampliamente investigado debido a la estabilidad de su estructura química, biocompatibilidad y propiedades físicas, ópticas y eléctricas [53]. Además es utilizado como pigmento blanco, por sus propiedades de dispersión, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y en la industria de la cerámica [54].

El óxido de titanio presenta tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita, la fase cristalina más estable es el rutilo [55]. La estructura de la fase anatasa del TiO_2 tiene una estructura cristalina que corresponde al sistema tetragonal y se utiliza mayormente en aplicaciones fotocatalíticas bajo radiación UV. La fase rutilo de TiO_2 tiene una estructura tetragonal y la fase brookita de TiO_2 tiene una estructura cristalina ortorrómbica [56].

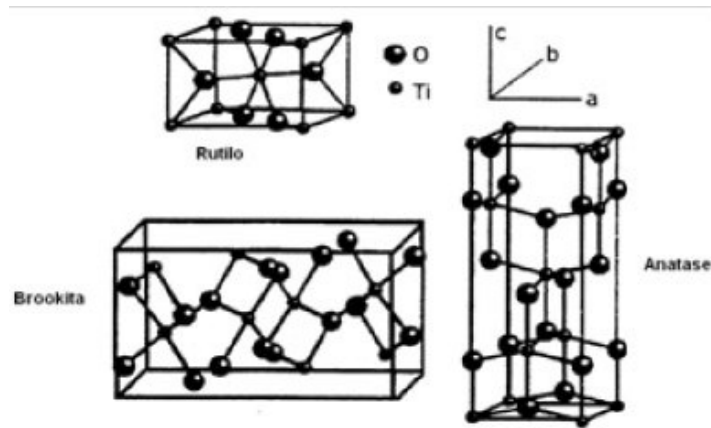


Figura 2.6 Fases cristalinas del TiO_2 . [54]

El dióxido de titanio, especialmente como fase anatasa es ampliamente utilizado como catalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo y baja toxicidad. Es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV. El TiO_2 , posee alta actividad fotocatalítica cuando se aplica la longitud de onda cercana al UV, por lo que lo hace un material selectivo para trabajar solo a esa longitud de onda [57]-[56].

Debido a sus propiedades es el fotocatalizador mas empleado y actualmente se utilizar para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua [58]. La característica principal del proceso fotocatalítico es que rompe las moléculas orgánicas complejas en moléculas simples como dióxido de carbono y agua [59][60].

La actividad fotocatalítica del dióxido de titanio depende de su área superficial, tamaño y distribución de partícula, porosidad, valor de band gap y cristalinidad. La propiedad más importante es el tamaño de partícula; ya que de esta depende la razón área superficial/volumen, obteniendo valores elevados mientras más pequeño el tamaño de partícula y, por tanto, mayor área activa para la fotocatalisis [61].

El TiO_2 tiene un valor de band gap de 3.2 eV para la fase anatasa y 3.0 eV para la fase rutilo, correspondiente a la región de radiación de UV cercano (< 380 nm). [62].

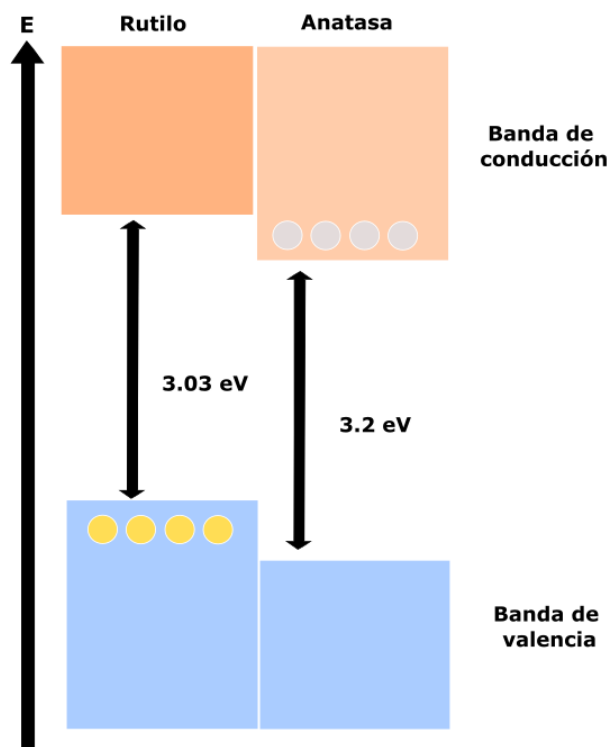


Figura 2.7 Diagrama de las bandas de valencia y conducción del TiO_2 con su fase anatasa y rutilo combinados.

A pesar que el valor de banda prohibida para la fase cristalina rutilo (3.0 eV) es menor que la de la fase cristalina anatasa (3.2 eV), el rutilo no es una fase fotoactiva y por lo tanto no es recomendable su uso para la fotocatalisis, esto se debe a que la banda prohibida del rutilo es directa, caso contrario a la fase anatasa que tiene una banda prohibida indirecta, es decir que el valor del momento de la banda de conducción y la banda de valencia es el mismo para el rutilo, y distinto para la anatasa, por lo tanto la velocidad de recombinación para los pares electrón-hueco es menor para el caso de la anatasa y mayor para el rutilo, como consecuencia el rutilo no posee el tiempo suficiente de recombinación de pares electrón-hueco para realizar reacciones fotocatalíticas [62].

Para su aplicación en fotocatalisis solar, considerando el espectro solar (Figura 2.8), el TiO₂ se aprovecha menos del 10% de la radiación solar debido a su alto band gap; es por ello que se recurre a modificar al material para incrementar su rendimiento [63].

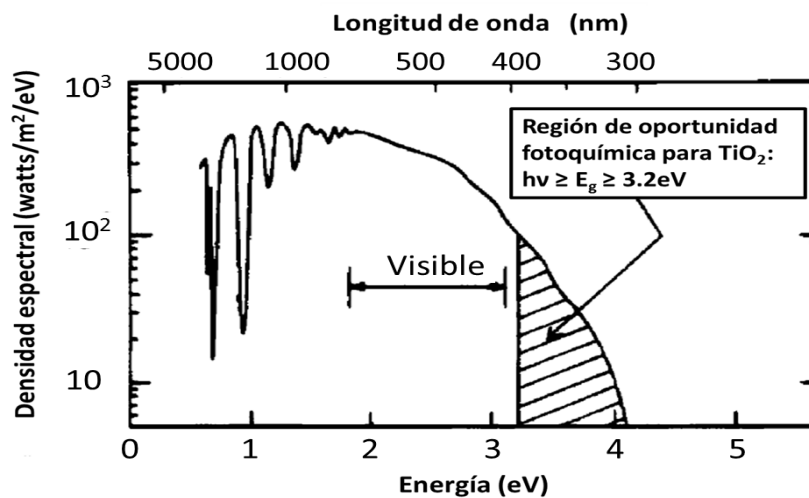


Figura 2.8 Espectro solar a nivel del mar. La región sombreada representa la porción del espectro solar que absorbe el TiO₂. [66]

Varias estrategias han sido propuestas para aumentar la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio en el espectro visible, estas pueden ser modificaciones morfológicas como aumentar el área superficial y porosidad, o modificaciones químicas durante el proceso de síntesis para incorporar elementos adicionales en la estructura del dióxido de titanio [55].

La estructura de anatasa exhibe actividad fotocatalítica bajo irradiación UV, pero está limitada debido a su baja eficiencia al ser irradiada con luz visible. Los intentos por extender la actividad fotocatalítica del óxido de titanio hacia el espectro visible se han hecho sustituyendo el Ti^{4+} en la red del óxido mediante la modificación de iones metálicos, tales como Au, Ag, Pt, Pd, entre otros [63]-[67]. Estos metales se añaden a la estructura del óxido de titanio como defecto impurezas modificando la banda prohibida del óxido de titanio, lo que conlleva a que este sea capaz de absorber luz en el espectro visible y mejorar su eficiencia en esta región [68].

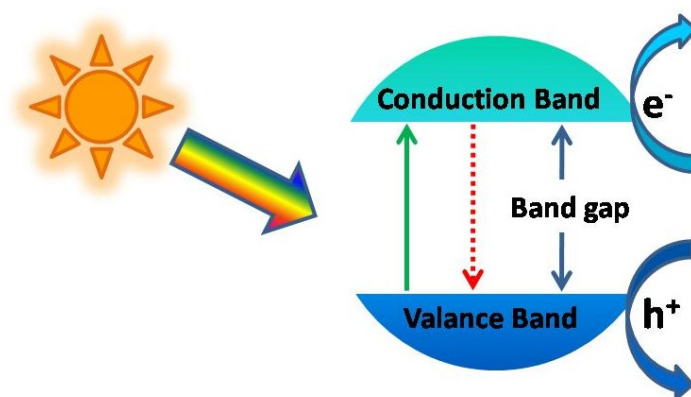


Figura 2.9 Efecto par electrón-hueco.

La presencia de dopantes metálicos en la red cristalina del óxido de titanio influye significativamente la fotoreactividad, velocidad de recombinación de portadores de carga y la velocidad de transferencia electrónica. La eficiencia relativa del dopante metálico depende si su desempeño electrónico es como mediador en la transferencia de cargas o como centro de recombinación. La habilidad de un dopante para funcionar como una trampa de electrones está relacionada con su concentración, el nivel de energía del dopante, la distribución de dopante entre las partículas y la intensidad de luz incidente [55].

2.7 Platino como catalizador

La IUPAC define un catalizador como “Una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción sin modificar el cambio general de la energía de Gibbs estándar en la

reacción” [69], es decir una sustancia o material que puede aumentar la velocidad con la que una reacción puede llevarse a cabo..

Desde hace muchos años se han empleado compuestos e iones de platino como catalizadores en reacciones de oxidación-reducción en celdas de combustible [70] y celdas tipo PEM [71]-[72] con la finalidad de producir energía. Con el paso del tiempo el uso de platino ha aumentado debido al desarrollo de nuevos sistemas catalizadores que usan el platino como un medio de transporte de electrones para el desarrollo de reacciones. La principal razón por la cual el platino es muchas veces un material bueno para el proceso de catálisis es que puede tomar los electrones de los compuestos con los que interacciona y usarlos para interactuar con otras especies y desarrollar reacciones de cualquier tipo [73]-[74].

2.8 Método Sol-Gel

Durante muchos años, los métodos en fase líquida han sido los principales métodos de preparación de nanopartículas; Se pueden subdividir en métodos líquidos/líquidos y métodos de sedimentación [75].

La técnica en el método de sedimentación es un proceso llamado sol-gel. Este procedimiento transforma una solución de un alcóxido metálico en un sol por hidrólisis, seguido de policondensación en un gel [76]. Muchos métodos han sido reportados para la producción de nano polvos de TiO_2 tales como sol-gel, irradiación ultrasónica, etanol térmica e hidrotérmica. La literatura reciente reporta que el método sol-gel es el más ampliamente utilizado para la preparación de fotocatalizadores, ya sea TiO_2 o TiO_2 dopado [59].

El sol-gel es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento, en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro

es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada [77].

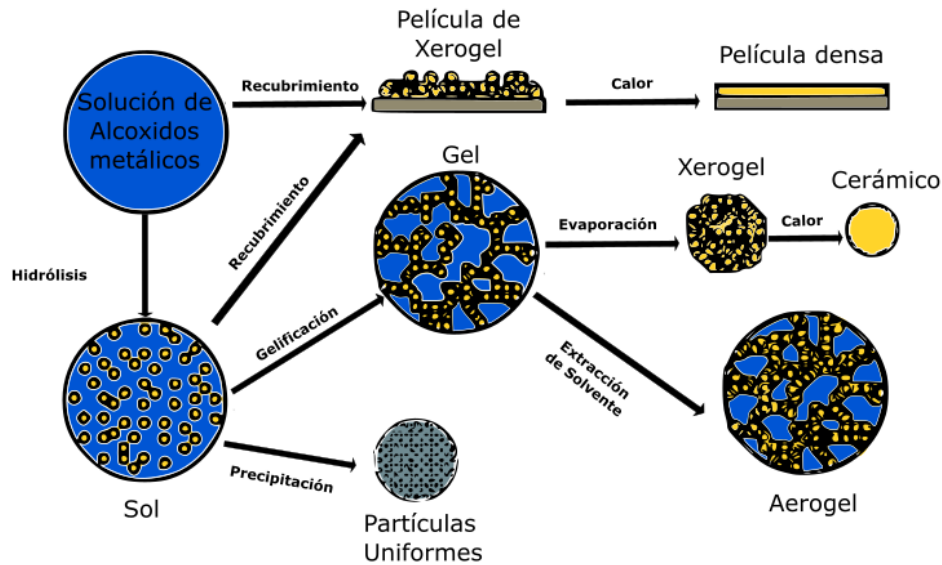
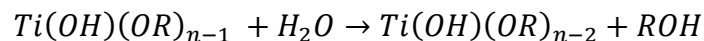
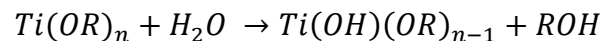


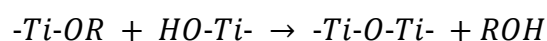
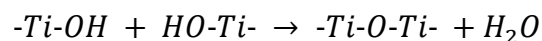
Figura 2.10 Diagrama del proceso de síntesis Sol-gel.

El mecanismo de reacción de la hidrólisis consiste en la sustitución de los grupos alcóxido por grupos OH hasta estar completamente sustituido el metal. En el caso del TiO_2 , el precursor metálico $Ti(OR)_n$ será sustituido por grupos OH hasta obtener $Ti(OH)_n$ [78]-[79].

Hidrólisis



Condensación



Esta técnica puede asistida a un tratamiento térmico a través de un microondas, la principal ventaja de la irradiación de microondas es que ofrece una simple, rápida y

económica estrategia de calentamiento, y en consecuencia el material puede presentar propiedades más como la forma y el tamaño de las nanopartículas [33].

2.9 Justificación

Los procesos para obtener hidrógeno de manera industrial tienen dos grandes desventajas, son costosos y no son procesos amigables con el ambiente, lo cual convierte los métodos convencionales en opciones poco viables para su trabajo. El desafío es encontrar catalizadores activos, selectivos y estables para la reacción de electrolisis y llevar a cabo la producción de hidrógeno.

Actualmente los catalizadores usados en electrolizadores comerciales contienen grandes cargas de platino ($1-5 \text{ mg/cm}^2$) soportado en electrodos de carbón (Carbón Vulcan XC-72 de $250 \text{ m}^2/\text{g}$), el alto costo del platino es el principal obstáculo para la comercialización de estos electrolizadores [71], además de que los catalizadores de platino son afines interactuar con moléculas de monóxido de carbono (CO) y moléculas con grupos de azufre (S), el cual es adsorbido por el platino y este pierde sus propiedades catalíticas al entrar en un estado de envenenamiento del catalizador [72], [80]-[81].

Algunos estudios han informado que la adición de un metal noble en la red del dióxido de titanio, tal como Pt, Pd, Au, Ag [20],[82]-[83], mejora significativamente la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio. Este comportamiento podría explicarse por la acción del metal como aceptor de electrones generados por un proceso fotocatalítico. El electrón se puede transferir rápidamente de la superficie del dióxido de titanio a la partícula de metal, que conduce a la separación electrón-hueco ($h + / e^-$), le proporciona un mayor tiempo de vida a esta separación y que resulta en la mejora de la eficiencia fotocatalítica [84].

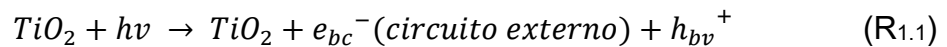
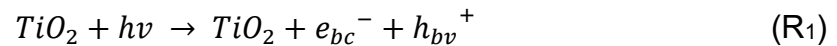
El propósito de este proyecto de investigación es desarrollar un material fotocatalítico que sea capaz de aprovechar la radiación solar y tenga un alto grado de eficiencia en la degradación de un alcohol para la producción de hidrógeno. Se propone la evaluación de nanopartículas de dióxido de titanio dopado con platino (Pt-TiO_2) sintetizadas mediante el método sol-gel asistido por

microondas y soportadas sobre electrodos de carbón (Carbón Vulcan XC-72) para la generación de hidrógeno por la degradación de un alcohol.

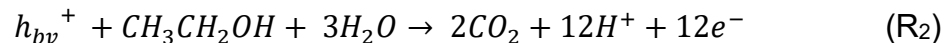
Se propone el uso de un alcohol como combustible en los electrolizadores y en celdas debido a que una molécula de un alcohol contiene más átomos de Hidrógeno en referencia a una molécula de agua (H₂O) [85]. El etanol (CH₃CH₂OH) es un alcohol de bajo costo, de uso común y de baja toxicidad, por lo cual es usado en celdas y electrolizadores para la obtención de hidrógeno [86].

De acuerdo a esto es propuesta una ruta de reacciones que un fotocatalizador de Pt-TiO₂ puede llevar acabo para la degradación de un alcohol de acuerdo a trabajos de investigación que siguen una ruta similar para la oxidación de alcoholes usando electrodos de platino en medio ácido [87] y de Pt-TiO₂ bajo irradiación UV [88].

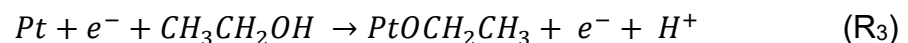
El dióxido de titanio al ser irradiado por una fuente de luz produce un par electrón-hueco por un tiempo definido (R₁), de igual modo al ser alimentado por una fuente de energía externa se produce el mismo resultado por efecto de polarización (R_{1.1}):

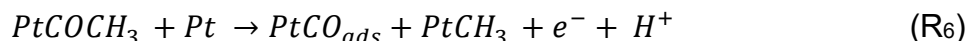
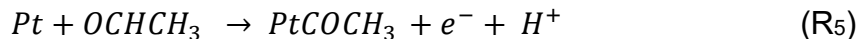
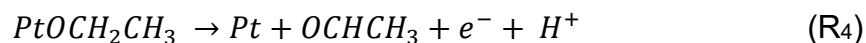


Este par electrón-hueco puede reaccionar con las moléculas del etanol en solución, en el caso del hueco este puede reaccionar con una molécula de etanol y una de agua (R₂), disociándolos a manera de producir de dióxido de carbono (CO₂), hidrógeno (H⁺) y un flujo de electrones (e⁻).



El platino con electrón liberado por el dióxido de titanio puede reaccionar con una molécula de etanol a través de una serie de reacciones (R₃ – R₆), obteniendo como producto en cada una de las reacciones hidrógeno (H⁺), un flujo de electrones (e⁻), monóxido de carbono (CO) que quedará adsorbido sobre la superficie del platino (R₆) y complejo de platino unido a una molécula de metano (PtCH₃).

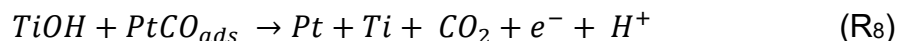




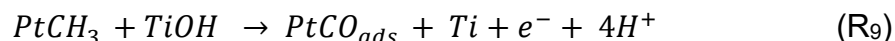
El titanio (Ti) presente en el catalizador reaccionará con moléculas de agua presentes en la solución, de modo que el titanio se hidroliza y libera un hidrógeno (H^+) y un electrón (e^-) (R7).



El titanio hidrolizado ($TiOH$) reaccionará con el monóxido de carbono adsorbido en la superficie del platino de modo que el grupo hidroxilo (OH^-) que está unido al titanio oxidará al monóxido de carbono y como consecuencia formará dióxido de carbono (CO_2), liberando un hidrógeno (H^+), un electrón (e^-) y dejando al titanio (Ti) y al platino (Pt) como átomos metálicos.



El titanio hidrolizado ($TiOH$) también reaccionará con el complejo formado entre platino y metano como producto de la reacción de oxidación del etanol (R6), de manera que el grupo hidroxilo (OH^-) que está unido al titanio oxidará al metano unido al platino produciendo monóxido de carbono (CO) que será adsorbido por el platino, además de liberar hidrógeno (H^+) y un electrón (e^-).



El platino con monóxido de carbono ($PtCO_{ads}$) adsorbido puede pasar por el proceso de oxidación por una molécula de titanio hidrolizado ($TiOH$) y perder el envenenamiento (R8).

Por lo que la justificación del proyecto radica en aumentar el rendimiento del TiO_2 modificándolo con platino para hacer más eficiente la producción de hidrógeno a partir de la oxidación de etanol, siendo amigables con el ambiente y aprovechando los recursos naturales.

CAPITULO III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

3.1 Hipótesis

El uso de microondas en la síntesis de $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ por sol gel permite un anclaje de las partículas metálicas lo cual se ve reflejando en la reducción del Band-gap y en un mayor rendimiento en la producción del hidrógeno comparado con el catalizador comercial (Pt).

3.2 Objetivo general

Sintetizar mediante sol gel asistido por microondas nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con platino (Pt-TiO_2) para su aplicación en un prototipo de electrolizador tipo PEM.

3.3 Objetivos particulares

- 3.2.1 Sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con platino a diferentes porcentajes en peso (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5, 7, 10%wt).
- 3.2.2 Caracterizar el material por técnicas fisicoquímicas (Difracción de Rayos X, Raman, Microscopías SEM y TEM, Reflectancia Difusa (UV-Vis) y EDS).
- 3.2.3 Evaluar la capacidad fotocatalítica de las nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con platino en la oxidación de alcoholes para la producción de hidrógeno.
- 3.2.4 Elaborar electrodos con base nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con platino y platino – carbono para el proceso de electrolisis.
- 3.2.5 Evaluar la producción de hidrógeno de los electrodos fabricados en un electrolizador comercial (intercambiando los electrodos del electrolizador y manteniendo los demás componentes intactos) de acuerdo al porcentaje de platino y de acuerdo a la exposición a luz ultravioleta (UV), luz natural (Sol) y ante la ausencia de cualquier fuente de luz.

CAPITULO IV. METODOLOGÍA

4.1 Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio dopadas a diferentes concentraciones de platino.

La ruta crítica de la síntesis se encuentra esquematizada en la Figura 4.1

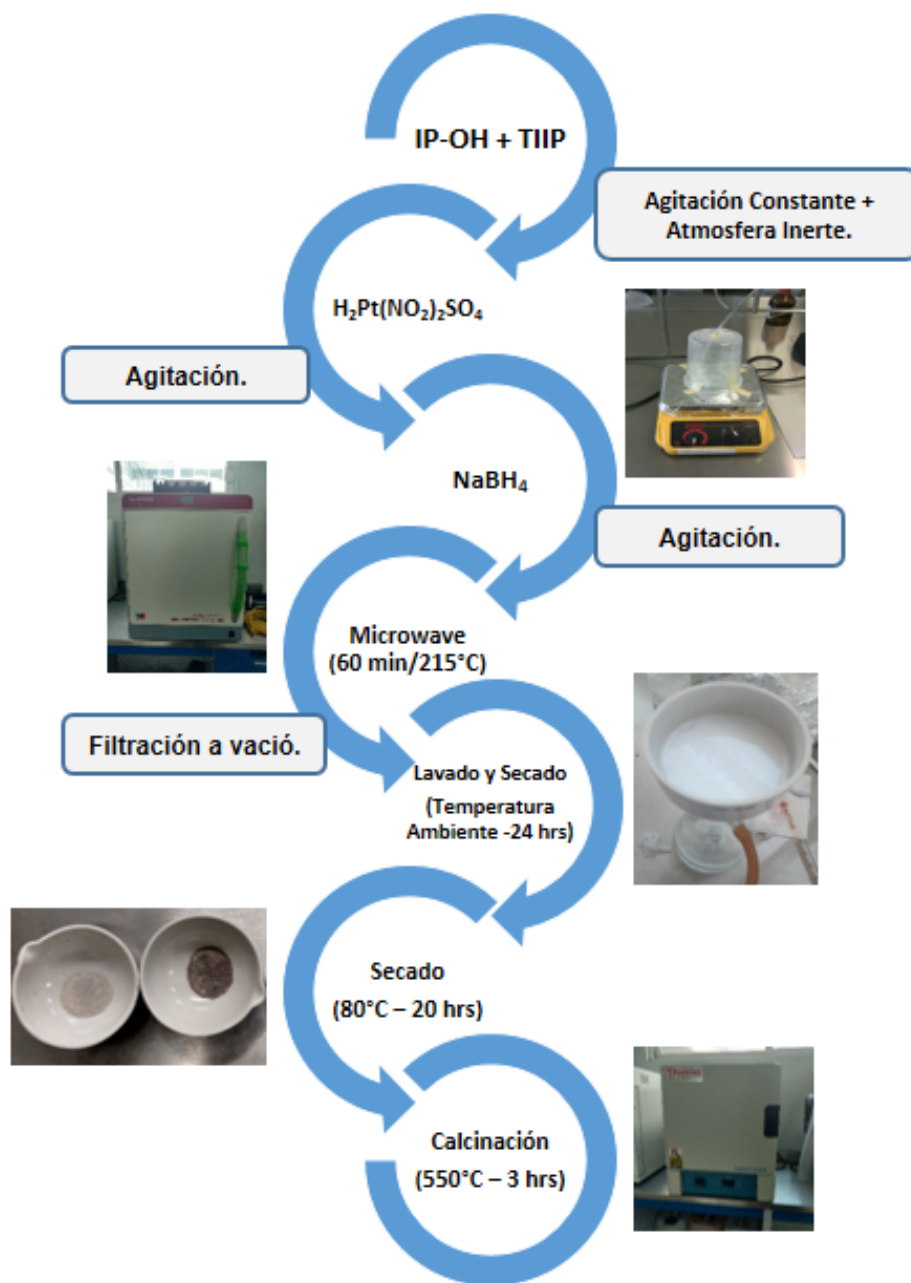


Figura 4.1 Diagrama de la metodología empleada para la síntesis del material TiO₂-Pt.

La síntesis se realizó por el método sol-gel a partir de una relación molar 0.04:1.3:160 de Tetraisopropóxido de titanio (TTIP, 97% ALDRICH), 2-propanol (99.9% J.T. Baker), agua, respectivamente, siguiendo una metodología ya desarrollada [89]. La solución TTIP-alcohol se llevó a cabo bajo atmósfera inerte y temperatura ambiente (Figura 4.2). Durante la reacción de hidrólisis, se agregó el dopante, di-nitrosulfatoplatinato (99.9% Sigma-Aldrich), en una cantidad a correspondiente a 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 5, 5, 7 y 10 porcentaje en peso (%wt) disuelta en agua, seguido de 5 ml a 0.01M de borohidruro de sodio (NaBH_4) añadido gota a gota.



Figura 4.2 Sistema de reacción controlando una atmósfera inerte al emplear un flujo constante de hidrogeno

Se aplicó un tratamiento por microondas a una porción de las disoluciones en el equipo Synthos 3000 (Anton Paar), bajo agitación a velocidad media, en donde la temperatura del proceso se controló por 60 minutos a 215 °C y se observó los cambios en la presión dentro de los viales de reacción. Las muestras obtenidas se enfriaron a temperatura ambiente (Figura 4.3).

El material sintetizado por sol-gel y sol-gel asistido por microondas fue lavado y filtrado empleando agua desionizada y una bomba de vacío para acelerar el proceso. Se secó a temperatura ambiente por 18 horas y a 80 °C por 20 horas. Posteriormente se llevó a cabo la calcinación de la muestra a 550 °C por tres horas y se pulverizó en un mortero (Figura 4.4).



Figura 4.3 Nanopartículas de Pt-TiO₂ después del proceso hidrotérmico



Figura 4.4 Muestras de Pt-TiO₂ a diferentes concentraciones de platino después de la calcinación a 550°C.

4.2 Caracterización física del material

La caracterización física del material se realizó con el fin de confirmar que el material sintetizado haya sido el deseado, es decir, encontrar dióxido de titanio en fase Anatasa en tamaño nanométrico y con presencia de platino en su estructura. También con el objetivo de determinar la morfología, tamaño de grano y composición. Esto permitió evaluar y comparar las diferentes variaciones realizadas en la síntesis del material.

Se realizó un análisis morfológico mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), usando el microscopio JEOL JEM 1010. La muestra fue pulverizada y dispersada en acetona empleando ultrasonido a temperatura ambiente y después fue propagada sobre una rejilla de cobre-carbón. La operación se llevó a cabo operando a 200 kV y usando un filamento de LaB₆.

El análisis de morfología superficial se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio JEOL JSM-6060 LV. El voltaje de aceleración empleado fue de 15 kV. En conjunto se realizó el análisis elemental del material mediante la espectroscopia de dispersión de rayos x (EDS).

Se determinaron los valores de band gap de las muestras mediante la medición de reflectancia difusa con el equipo de espectrofotometría Cary 5000 UV-Vis-NIR Varian, y mediante la función de Kubelka-Munk [101].

Para el estudio de la estructura cristalina se realizó un análisis de difracción de rayos x usando un equipo de difracción Bruker D8 Advanced con un tubo sellado de cobre que genera radiación de Cu K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) dentro de los ángulos de Bragg $10 < 2\theta < 80^\circ$ en pasos de 0.01° .

Las mediciones de espectroscopía Raman fueron obtenidas con el equipo LabRAM, Horiba Scientific con un láser de Nd:YAG ($\lambda = 1.5406 \text{ nm}$, voltaje de salida de 80mW). Las muestras fueron analizadas con un voltaje de 6mW sobre un área con diámetro de $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ usando un microscopio con objetivo 10X.

Evaluación de la actividad fotocatalítica.

El sistema de reacción se llevó a cabo en un vaso de precipitado en agitación constante, en atmosfera inerte conectado a una probeta llena de agua (Figura 4.5), haciendo uso de 0.01 gramos del fotocatalizador (diferentes %wt de Pt) por cada 25 ml de mezcla de combustible (Solución 0.5M de etanol en 0.05M de ácido sulfúrico).

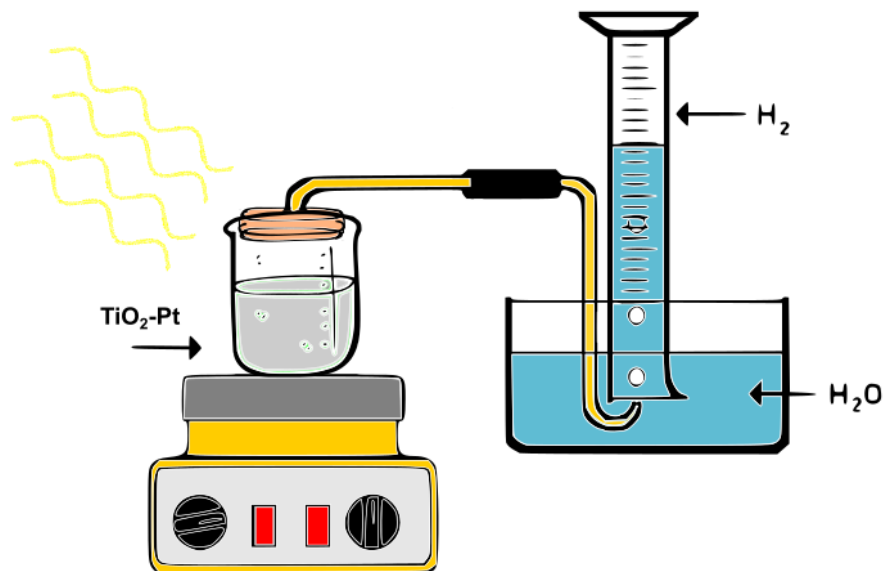


Figura 4.5 Sistema de reacción para pruebas de fotocatalisis.

El sistema de reacción fue expuesto ante la presencia de radiación solar y ultravioleta para comprobar el fotocatalizador presentaba actividad fotocatalítica para la reacción de oxidación de alcoholes a través del desplazamiento de un gas en una probeta.

Proceso fotocatalítico con iluminación UV: Se realizaron pruebas para medir el volumen del gas desplazado en la probeta. Se utilizaron dos lámparas UV (Modelo G15T8 germicida) de 15 W cada una como fuente de radiación.

Proceso fotocatalítico con iluminación solar: Se realizaron pruebas para medir volumen del gas desplazado en la probeta, el proceso se realizó durante el medio día para aprovechar un índice radiación solar promedio.

4.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica en el electrolizador.

Una vez comprobada la actividad fotocatalítica del TiO₂-Pt bajo radiación solar y ultravioleta se realizó la evaluación de la producción de hidrógeno en la reacción de oxidación de alcoholes del material dentro de un electrolizador comercial de una capa catalítica.

Fabricación de los electrodos de trabajo:

Para los electrodos de trabajo se hicieron tintas catalíticas, las cuales fueron dispersadas sobre cuadrados de papel y tela de carbón con un área de 9cm²(Figura 4.6) en una plancha de calentamineto a 100°C mediante el uso de un aerógrafo doméstico. El depósito del fotocatalizador se realizó por ambas caras del electrodo.

- **Ánodo:** para el ánodo la tinta catalítica constaba de una solución de agua destilada, Nafion líquido, Etanol y una carga de 0.1 %wt del fotocatalizador TiO₂-Pt (en diferentes %wt de Pt) sobre el electrodo.
- **Cátodo:** para el cátodo la tinta catalítica constaba de una solución de agua destilada, Nafion líquido, Etanol y una carga de 0.1%wt de Carbón Vulcan XC-72 10% Pt.



Figura 4.6 Electrodo de trabajo con fotocatalizador dispersado sobre la superficie.

Durante el proceso de secado de la tinta sobre los electrodos fue posible observar que el material no se añadió de manera correcta, lo que derivó en evidentes fracturas de la película formada por el material dispersado en la superficie de los electrodos de trabajo usando tela de carbón, por el contrario, los electrodos de trabajo de papel carbón no presentaron ningún inconveniente, por lo cual los electrodos de papel carbón fueron utilizados en el electrolizador.

Una vez fabricados todos los electrodos de trabajo estos se montaron con la membrana polimérica (PEM) con el fin de formar un conjunto membrana-electrodo (Figura 4.7), los electrodos fueron prensados hidráulicamente. Los electrodos se guardaron en agua destilada para la continua hidratación de la membrana y los electrodos.

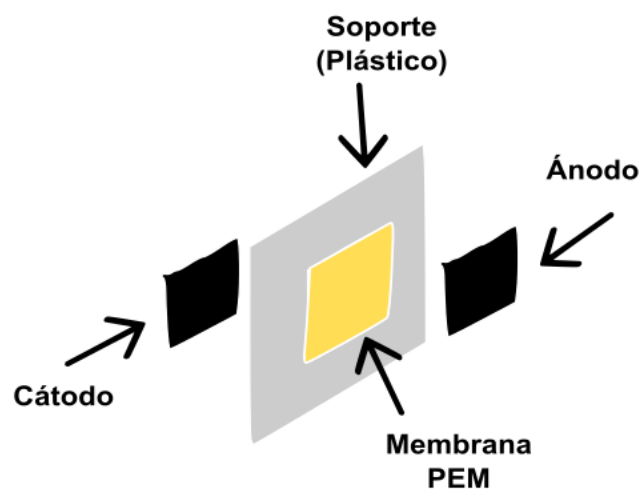


Figura 4.7 Conjunto cátodo-membrana-ánodo para su uso en un Electrolizador tipo PEM.

El electrolizador fue montado, de acuerdo a los componentes necesarios para la configuración de una capa catalítica (Figura 4.8), colocando el cuerpo de acrílico para la salida de hidrogeno en la parte inferior del sistema, colocando después el primer difusor de combustible, en seguida el sistema electrodos-membrana fue colocado de modo que el cátodo quedo en dirección a la salida de hidrógeno y el ánodo en la salida de oxígeno en el cuerpo de acrílico superior del sistema antes del segundo difusor de combustible.

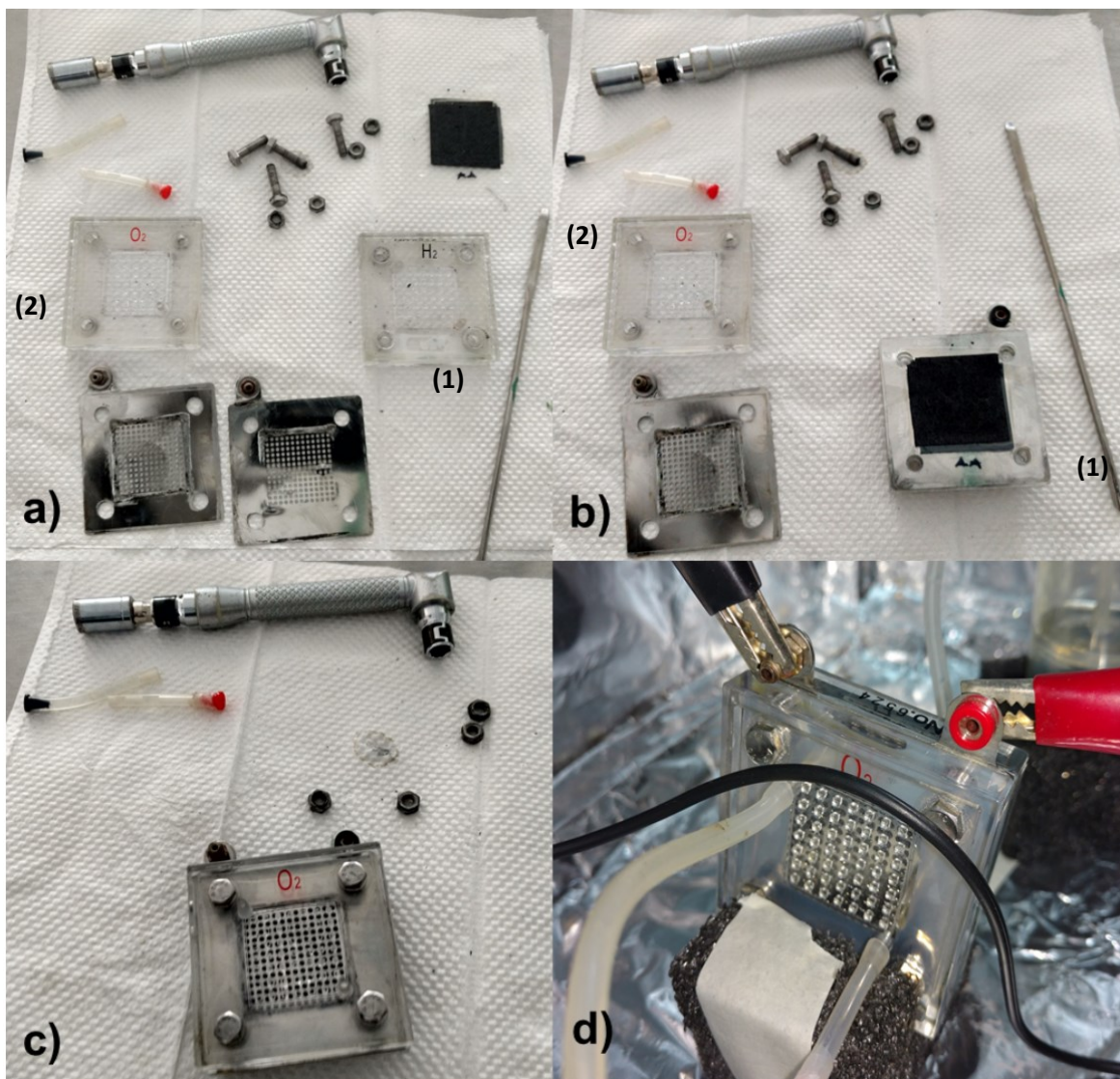


Figura 4.8 Montaje del electrolizador tipo PEM. a) Componentes del Sistema. b) Configuración del sistema Cuerpo de acrílico (1), Difusor, Cátodo-Membrana-Ánodo. c) Montaje del difusor y cuerpo de acrílico (2), d) Electrolizador Montado en el sistema de reacción.

Una vez montado el electrolizador se añadió un sistema a la salida para el hidrógeno del cuerpo de acrílico con el fin de poder observar el volumen de agua desplazada de acuerdo al hidrógeno producido durante la reacción del sistema (Figura 4.9), se conectó a una fuente de energía con un voltaje de salida de 3.2 V obteniendo el sistema final para la evaluación fotocatalítica del fotocatalizador en el electrolizador (Figura 4.10).

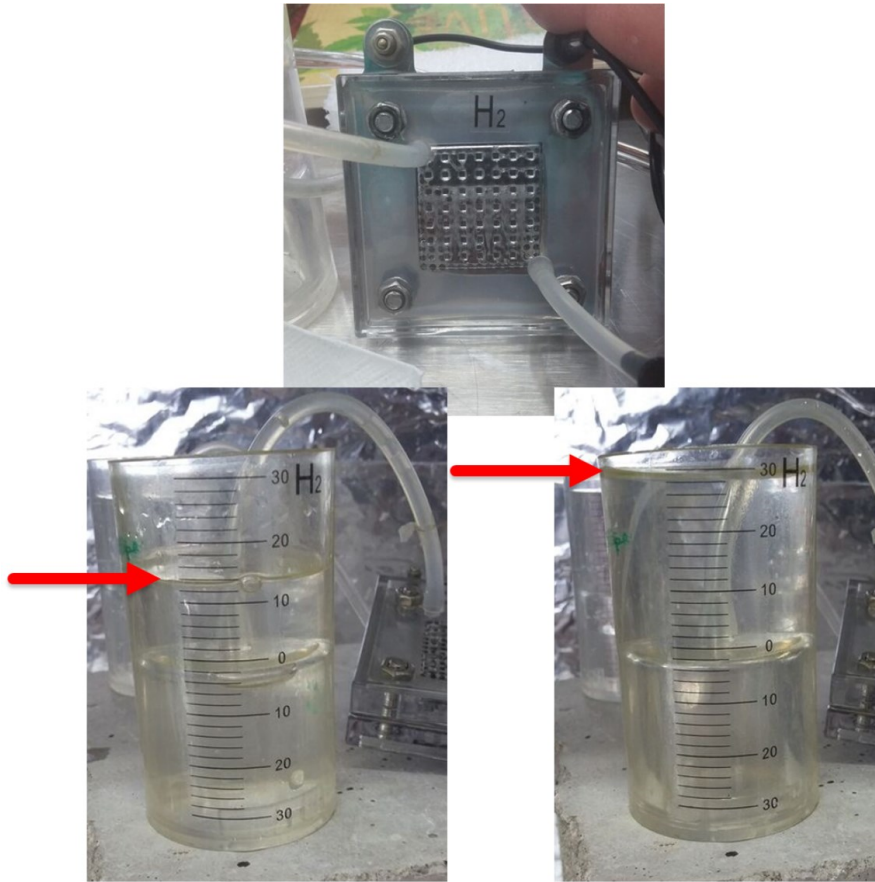


Figura 4.9 Sistema de recolección del flujo de hidrógeno.



Figura 4.10 Electrolizador fotocatalítico tipo PEM.

El sistema de reacción fue expuesto ante la presencia de radiación solar, ultravioleta y ante la ausencia de cualquier radiación para evaluar la actividad fotocatalítica del fotocatalizador a través del desplazamiento del hidrógeno producido por la reacción de oxidación de alcoholes. El electrolizador estuvo alimentado con un voltaje de 3.2 V.

Proceso fotocatalítico con iluminación UV: Se realizaron pruebas para medir el flujo volumétrico (Q : ml/s) del gas desplazado en el sistema de recolección de hidrógeno. Se utilizaron dos lámparas UV (Modelo G15T8 germicida) de 15 W cada una como fuente de radiación (Figura 4.11).

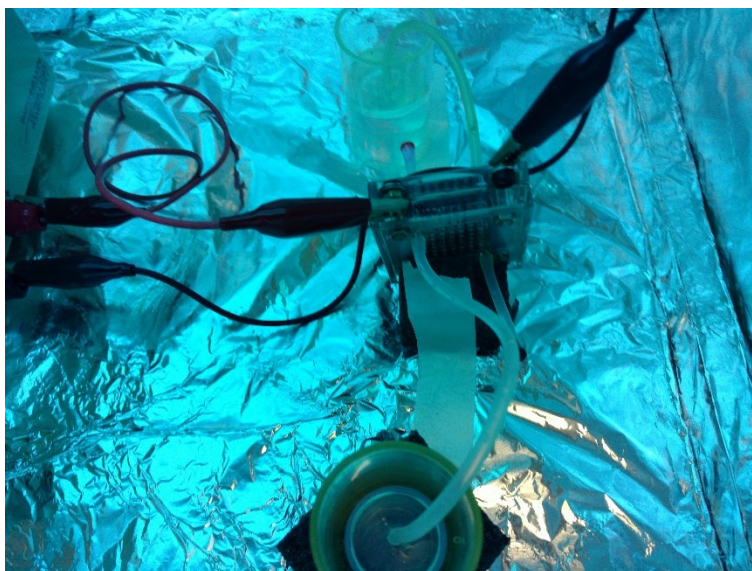


Figura 4.11 Electrolizador fotocatalítico en reacción bajo iluminación ultravioleta.

Proceso fotocatalítico con iluminación solar: Se realizaron pruebas para medir el flujo volumétrico (Q : ml/s) del gas desplazado en el sistema de recolección de hidrógeno, el proceso se realizó durante el medio día para aprovechar un índice radiación solar promedio (Figura 4.12).

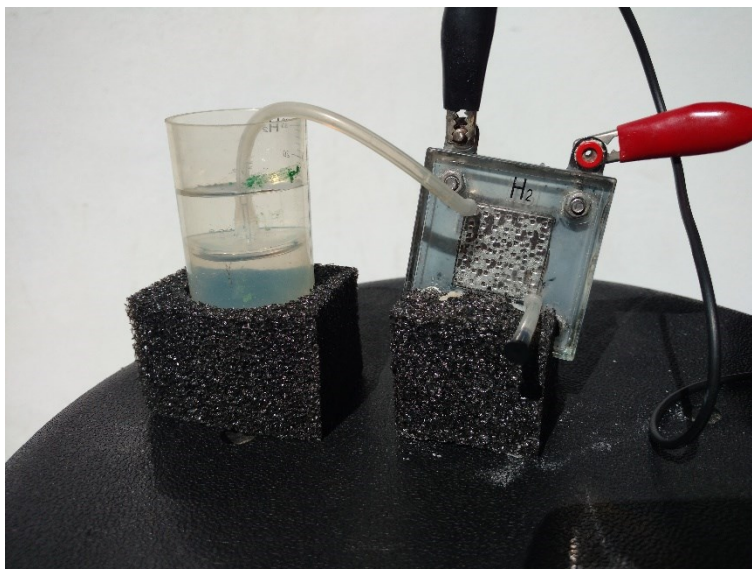


Figura 4.12 Electrolizador fotocatalítico en reacción bajo iluminación solar.

Proceso fotocatalítico sin iluminación: Se realizaron pruebas para medir el flujo volumétrico (Q : ml/s) del gas desplazado en el sistema de recolección de hidrógeno en ausencia de cualquier tipo de iluminación, con el fin de observar si la electrolisis del alcohol era más eficiente que la oxidación de un alcohol a través de un fotocatalizador (Figura 4.13).

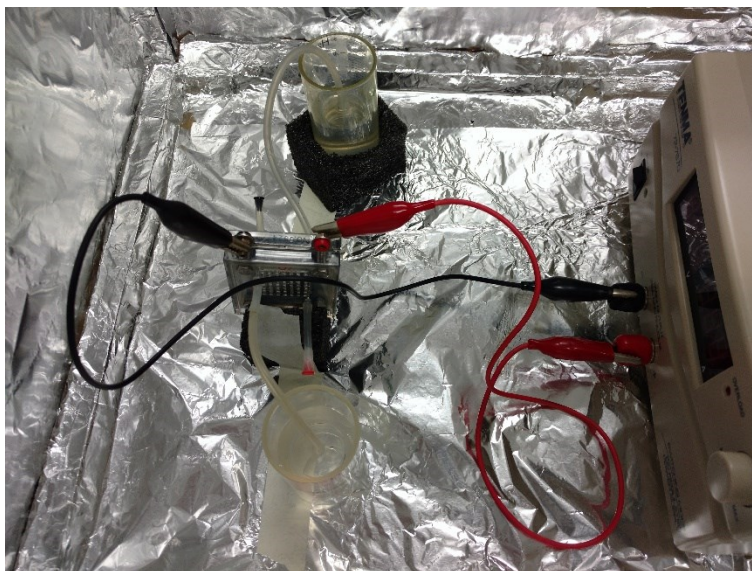


Figura 4.13 Electrolizador en reacción.

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización física del material.

5.1.1 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Se realizó el análisis de microscopía electrónica de transmisión para conocer la morfología y el tamaño de las partículas sintetizadas. La figura 5.1 muestra las micrografías obtenidas por TEM de las nanopartículas de TiO₂ (a) y de TiO₂-Pt al 0.1%wt (b), 0.3%wt (c), 0.5%wt (d), 0.7%wt (e), 1%wt (f), 3%wt (g), 5%wt (h), 7%wt (i), y al 10%wt (j). Es posible apreciar que el material posee una morfología en forma de partículas esféricas, se realizó la medición del tamaño de partícula (Tabla 5.1.) a través de una plataforma computacional (ImageJ), obteniendo un tamaño promedio de 10.39 nm, corroborando que las nanopartículas entran en el régimen de los nanómetros.

A simple viste y comparando las imágenes de las diferentes concentraciones, es posible observar que existe un incremento en la aglomeración del material cuando se incrementa el %wt del Platino, por lo tanto el incremento de la concentración de platino en el material puede verse relacionado con el estrés en la red y como consecuencia provocar un incremento de aglomeración de las partículas.

Tabla 5.1 Valores del tamaño de partícula de las muestras de TiO₂-Pt sintetizadas por SG-MW

Muestra	Tamaño de Partícula (nm)
TiO ₂	9.813
TiO ₂ -Pt (0.1%wt)	10.113
TiO ₂ -Pt (0.3%wt)	10.458
TiO ₂ -Pt (0.5%wt)	11.345
TiO ₂ -Pt (0.7%wt)	10.91
TiO ₂ -Pt (1%wt)	9.148
TiO ₂ -Pt (3%wt)	10.178
TiO ₂ -Pt (5%wt)	11.741
TiO ₂ -Pt (7%wt)	9.743
TiO ₂ -Pt (10%wt)	10.541
Promedio	10.399

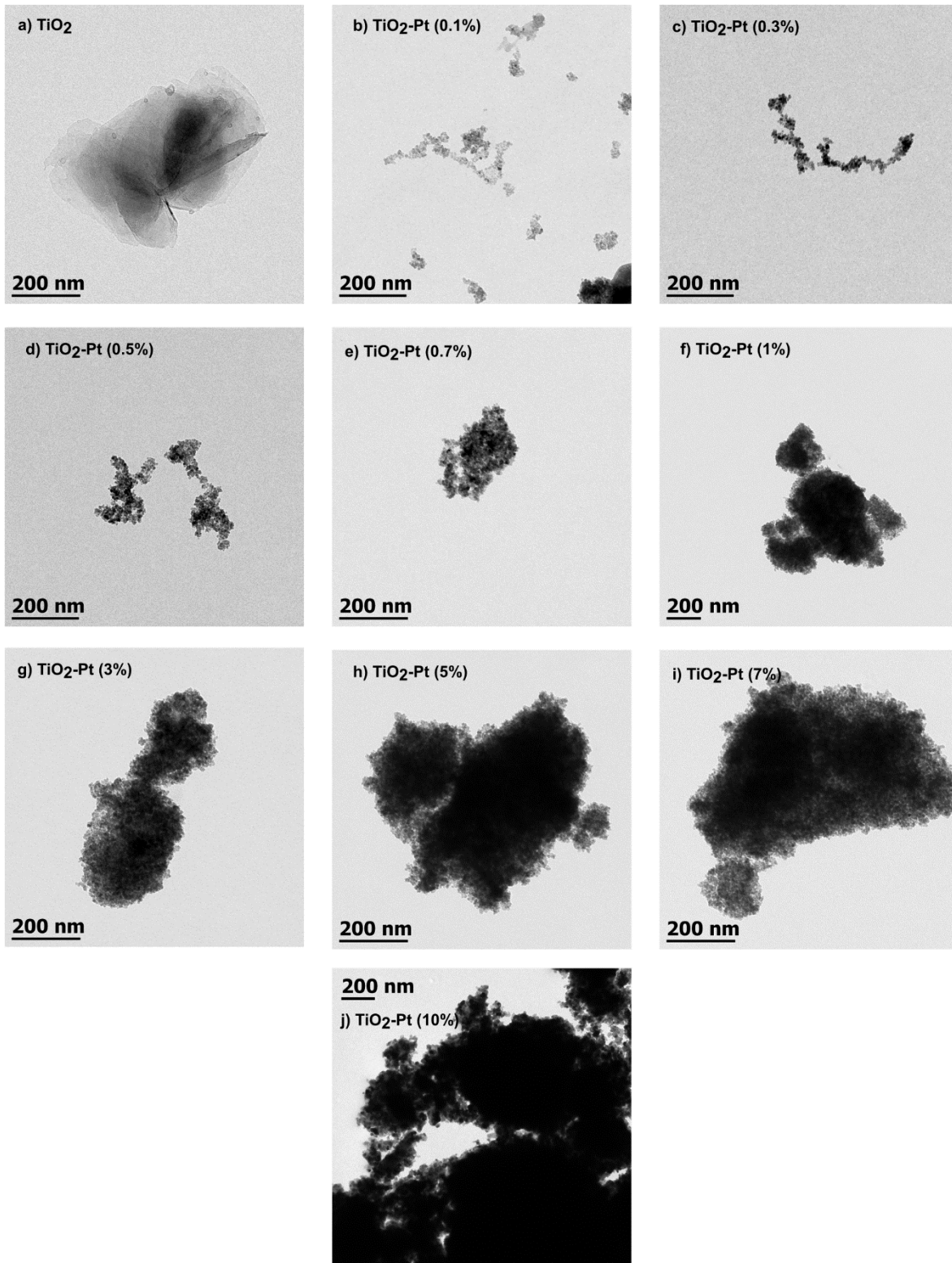


Figura 5.1 Imágenes obtenidas por TEM para TiO_2 (a) y para $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ al 0.1%wt (b), 0.3%wt (c), 0.5%wt (d), 0.7%wt (e), 1%wt (f), 3%wt (g), 5%wt (h), 7%wt (i), y al 10%wt (j).

5.1.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se realizó el análisis de microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología del fotocatalizador sintetizado. La Figura 5.2 muestra las micrografías obtenidas por SEM de las nanopartículas de TiO_2 (a) y de $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ al 0.1%wt (b), 0.3%wt (c), 0.5%wt (d), 0.7%wt (e), 3%wt (f), 7%wt (g), y al 10%wt (h).

Se puede observar que el fotocatalizador presenta una morfología en forma de lo que pudieran ser cúmulos de partículas en forma de cristales de diferentes tamaños, lo que se considera como una morfología no definida, este tipo de morfología se presenta en todas las concentraciones de platino en el material. Además es posible observar que la distribución del material sobre la película conductora para el análisis no es homogénea, pues es posible ver que existen espacios entre los cúmulos.

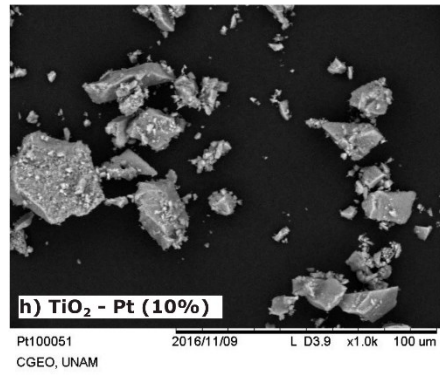
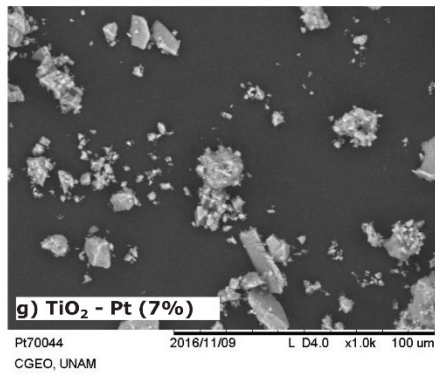
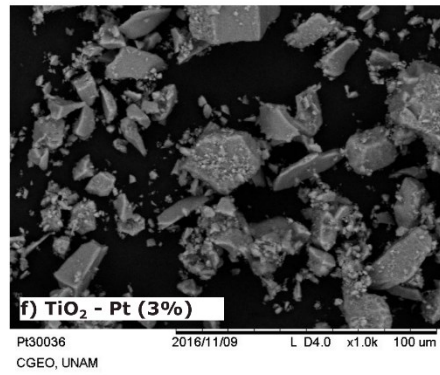
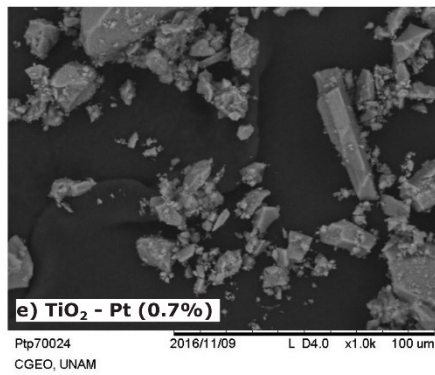
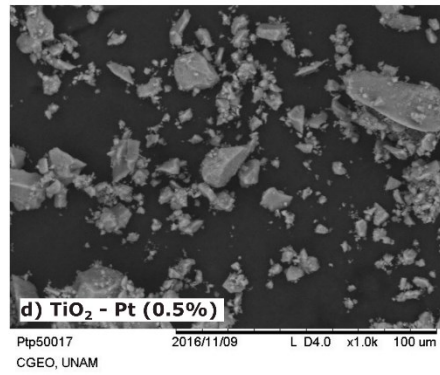
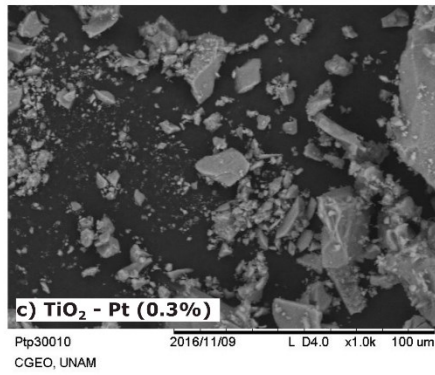
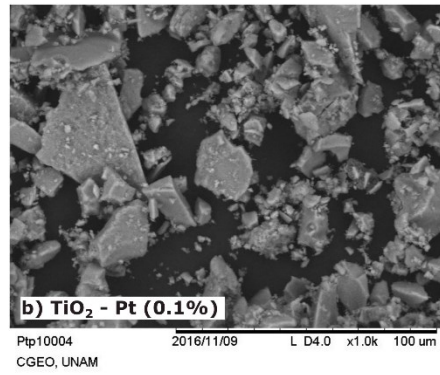
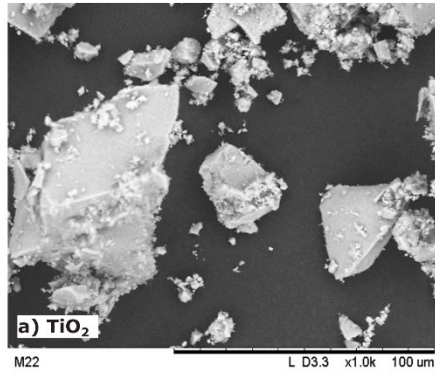


Figura 5.2 Imágenes obtenidas por SEM para TiO₂ (a) y para TiO₂-Pt al 0.1%wt (b), 0.3%wt (c), 0.5%wt (d), 0.7%wt (e), 3%wt (f), 7%wt (g), y al 10%wt (h).

5.1.3 Caracterización por dispersión de energía de rayos x (EDS).

Se realizó el análisis elemental por la espectroscopia de dispersión de energía de rayos x (EDS) para determinar la presencia del platino en el dióxido de titanio. El análisis elemental de cada material por EDS, muestra una aproximación de la relación atómica final del platino. En la Tabla 5.2 se muestran los valores de la fracción molar de cada uno de los elementos de acuerdo al porcentaje de peso inicial que ese manejo del dopante y la relación atómica del dopando incorporado al final de la síntesis. Esta relación final, es menor a la cantidad adicionada al llevar a cabo la síntesis.

Tabla 5.2 Análisis elemental y relaciones atómicas de los diferentes materiales dopados a diferentes porcentajes en peso.

%w	<i>Xi (Peso inicial)</i>		<i>EDS (Xi)</i>		<i>Relación Atomica Pt:Ti (Síntesis final)</i>
0.3	Ti	99.92	Ti	29.6	1:2960
	Pt	0.08	O	70.39	0.033% Pt
	0.08% Pt		Pt	0.01	
0.5	Ti	99.86	Ti	31.39	1:1570
	Pt	0.14	O	68.59	0.064% Pt
	0.14% Pt		Pt	0.02	
0.7	Ti	99.81	Ti	26.87	1:1344
	Pt	0.19	O	73.11	0.074% Pt
	0.19% Pt		Pt	0.02	
3%	Ti	99.57	Ti	27.56	1:551
	Pt	0.43	O	72.39	0.18% Pt
	0.43% Pt		Pt	0.05	

El mapeo realizado (Figura 5.3 – 5.4) nos muestra como esta dispersado el platino sobre el dióxido de titanio a través de las imágenes obtenidas por SEM a nivel superficial.

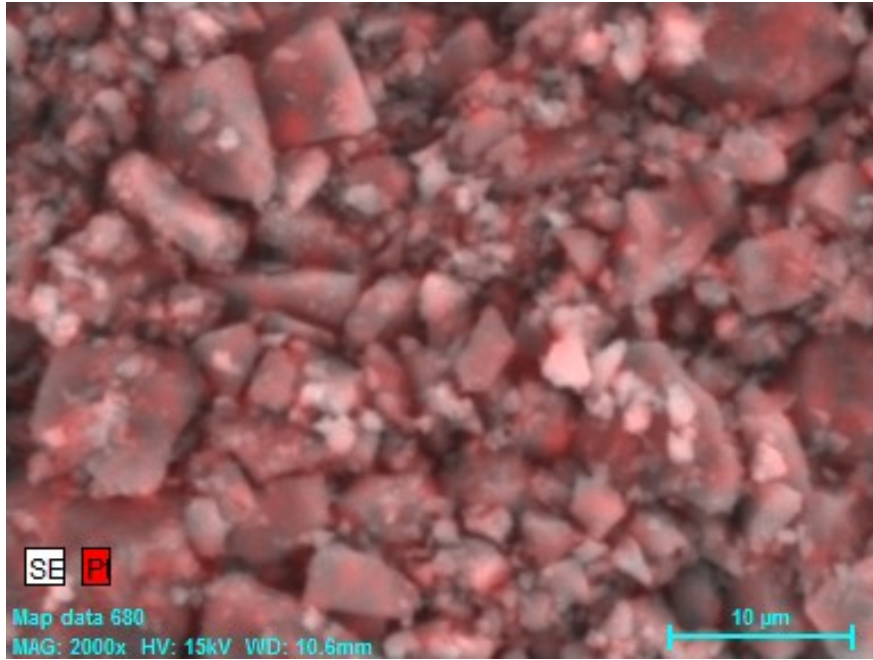


Figura 5.3 Imágenes obtenidas por mapeo estructural SEM para TiO₂-Pt al 0.3%wt.

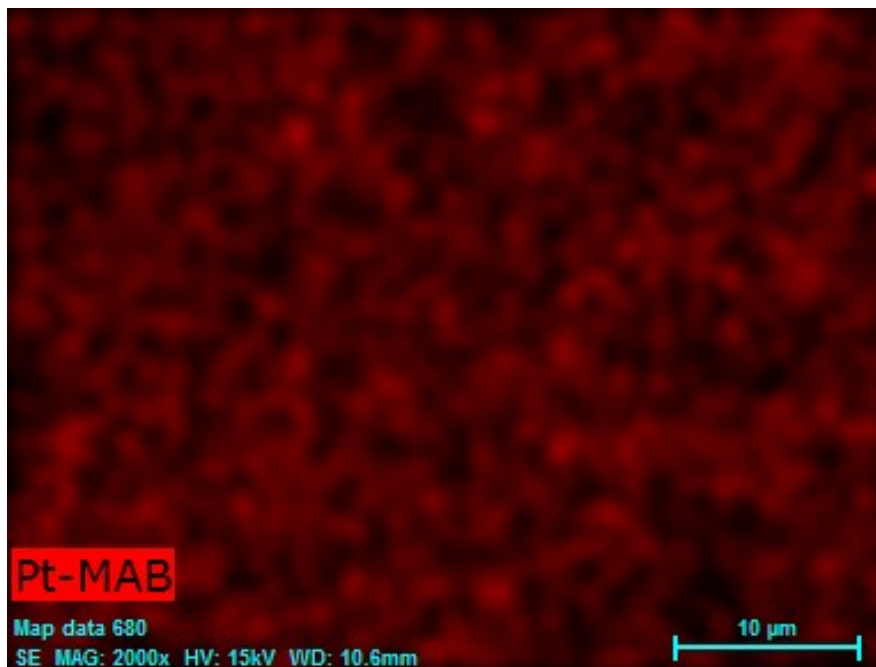


Figura 5.4 Imágenes obtenidas por mapeo estructural SEM para TiO₂-Pt al 0.3%wt eliminando el fondo blanco (TiO₂).

5.1.4 Reflectancia Difusa (UV-Vis).

Mediante la espectrofotometría de UV-VIS se obtuvieron los valores de reflectancia de las diferentes muestras de TiO₂-Pt, con los que se pudieron calcular los valores de band gap haciendo uso de los gráficos de Tauc (Figura 5.5) y empleando la ecuación de Kubelka-Munk [90]-[91]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} = \frac{Ac}{s} \quad (1)$$

Donde F es el valor de Band gap, R es la reflectancia, k el coeficiente de absorción, s el coeficiente de dispersión, c la concentración de las especies absorbidas y A la absorbancia.

Las energías de banda prohibida estimadas a partir de los gráficos se muestran en la Tabla 5.3, los resultados indican que hay una relación entre el %wt de platino sobre el catalizador y el band gap, se observa que el band gap es menor al tener una mayor carga del metal (2.96 eV para 5% de carga de Platino) noble sobre el fotocatalizador y aumenta mientras la carga del metal disminuye (3.21 eV para 0.1% de carga de platino).

La disminución del band gap nos dice que el fotocatalizador requiere una menor energía para activarse, la menor energía de band gap fue de 2.96 eV, que corresponde a una longitud de onda de 414 nm, la cual corresponde al espectro visible dentro del espectro electromagnético, por lo que es posible que los fotocatalizadores muestren actividad fotocatalítica bajo luz visible.

Tabla 5.3 Valores de band gap de las diferentes muestras de TiO₂-Pt

Muestra	Band Gap (eV)
TiO ₂ -Pt (0.1%wt)	3.21
TiO ₂ -Pt (0.5%wt)	3.09
TiO ₂ -Pt (1%wt)	3.04
TiO ₂ -Pt (5%wt)	2.96

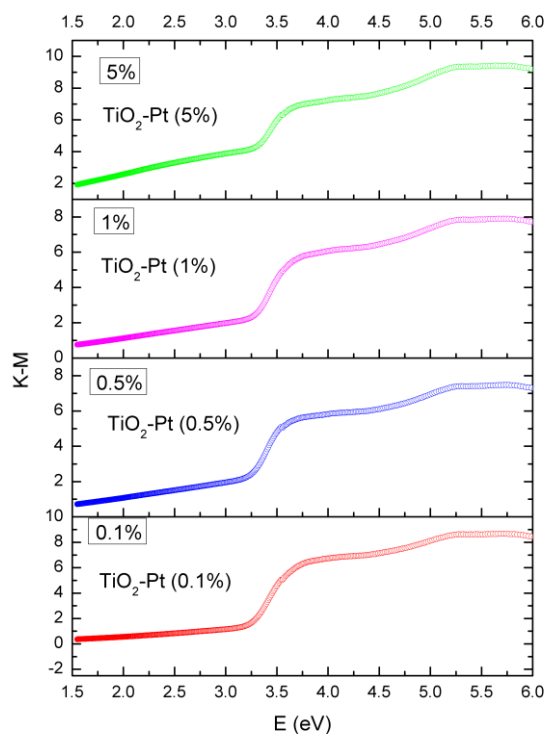


Figura 5.5 Gráficos de Tauc obtenidos a través del método Kubelka-Munk para el cálculo de band gap del TiO₂-Pt en diferentes %wt de Pt.

La reducción del band gap por la adición del platino nos indica que el platino podría estarse añadiendo a la estructura cristalina del TiO₂ a través de la sustitución de átomos de titanio sobre la red, provocando la aparición de niveles energéticos por debajo de la banda de conducción, lo cual explica el descenso del valor del band gap para los materiales con mayor carga de platino. Estos niveles de energía podrían funcionar como una trampa de electrones para disminuir la velocidad de recombinación y aumentar el tiempo de vida del par electrón-hueco, favoreciendo la probabilidad de que se lleven a cabo las reacciones del proceso fotocatalítico.

5.1.5 Caracterización por difracción de rayos X (XRD).

Se realizó el análisis de las especies cristalinas presentes en el fotocatalizador mediante los patrones de difracciones de rayos X. Es posible observar en la Figura 5.6 que se obtuvieron materiales cristalinos y que presentan las señales características del TiO_2 en fase anatasa ($2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.08^\circ, 53.93^\circ, 62.75^\circ$) y no se encontraron picos característicos de la fase rutilo ($2\theta = 27.46^\circ, 36.11^\circ, 41.27^\circ, 54.37^\circ, 69.07^\circ$), los picos detectados en $2\theta = 39.98^\circ, 56.22^\circ, 77.81^\circ$ indican la presencia de partículas de platino metálico en el fotocatalizador, la señal en 39.98° para el plano [111] del platino es apreciable en los difactogramas con cargas mayores a 3%wt de platino dentro del fotocatalizador.

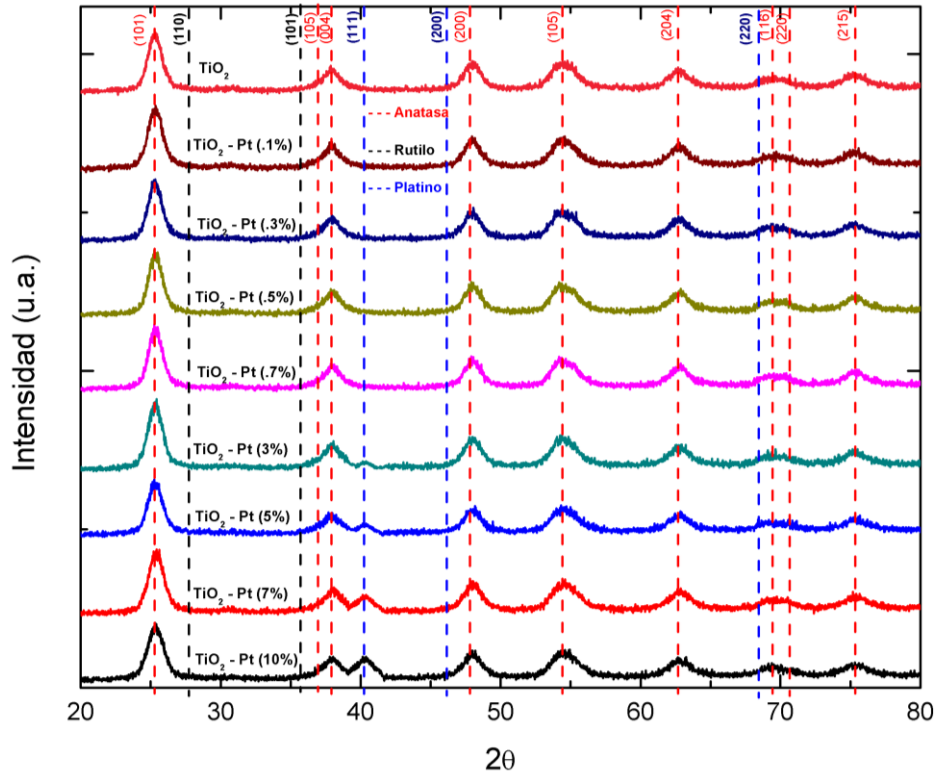


Figura 5.6 Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores de TiO_2 -Pt en diferentes %wt de Pt.

El ruido en los difactogramas se le atribuye al tamaño de partícula, esto debido a que a un tamaño menor el haz que interacciona con la muestra puede difractar en muchas direcciones provocando que las mediciones no sean las correctas, además el tiempo de análisis del material en el equipo puede influir en la forma de los

difractogramas, mientras sea un tiempo mayor de análisis las difracciones de bragg se verán más definidas.

A partir de los difractogramas fue posible calcular el tamaño de cristalito para cada muestra. Se determinó el tamaño de cristalito empleando la ecuación la ecuación de Debye-Scherrer (2):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Donde d es el tamaño promedio del cristal, K es el factor de forma del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, β es el ancho medio del pico y θ es el ángulo correspondiente con el máximo del pico.

Los resultados del tamaño de cristalito (Tabla 5.4) para los fotocatalizadores sintetizados varían entre 10.18 nm para el TiO_2 y 14.78 nm para $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (10%wt). De acuerdo a los resultados es posible observar una relación entre el tamaño de grano y cantidad de dopante utilizado, este cambio en el tamaño de grano de los fotocatalizadores se le atribuye al aumento en la proporción de dopante utilizado y a la deposición del mismo sobre la superficie de las nanopartículas o la inclusión del metal en la red cristalina del dióxido de titanio.

Tabla 5.4 Tamaño de cristalito de las diferentes muestras de $\text{TiO}_2\text{-Pt}$

Muestra	Tamaño de Cristalito (nm)
TiO_2	10.18
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (0.1%wt)	10.45
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (0.3%wt)	10.9
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (0.5%wt)	11.38
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (0.7%wt)	11.93
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (3%wt)	12.45
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (5%wt)	13.4
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (7%wt)	13.51
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (10%wt)	14.78

Se determinaron los valores de los parámetros de red de las muestras de TiO₂-Pt (Tabla 5.5) mediante la ley de Bragg (3) y la ecuación de la distancia interplanar para un sistema tetraédrico (4):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

Donde n representa un número entero, λ la longitud empleada para la difracción, d_{hkl} la distancia interplanar, θ el ángulo de difracción, h, k y l los índices de miller del plano cristalino, a y c los parámetros de red.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.5 y se comparan con datos reportados para la fase anatasa del dióxido de titanio, los parámetros de red del TiO₂ presentados en la revisión de la literatura son a= 3.776 y c= 9.52 [55].

Tabla 5.5 Parámetros de red de las diferentes muestras de TiO₂-Pt

Muestra	a (Å)	c (Å)
TiO ₂	3.81	9.518
TiO ₂ -Pt (0.1%wt)	3.784	9.525
TiO ₂ -Pt (0.3%wt)	3.776	9.528
TiO ₂ -Pt (0.5%wt)	3.790	9.532
TiO ₂ -Pt (0.7%wt)	3.798	9.53
TiO ₂ -Pt (3%wt)	3.771	9.538
TiO ₂ -Pt (5%wt)	3.775	9.54
TiO ₂ -Pt (7%wt)	3.774	9.531
TiO ₂ -Pt (10%wt)	3.779	9.56

Al comparar los datos obtenidos experimentalmente se observa un leve aumento para la mayoría de los casos en relación con los reportados en la literatura, este comportamiento puede atribuirse a átomos de platino sustituyendo átomos de titanio en la red cristalina del dióxido de titanio o átomos intersticiales de platino, esto es

realmente viable debido al tamaño similar de los radios atómicos del titanio y el platino (1.45Å y 1.77 Å respectivamente).

5.1.6 Caracterización por Raman.

Se realizó el análisis por espectroscopia Raman para corroborar las fases cristalinas obtenidas en los fotocatalizadores. Del mismo modo que en los patrones de difracción de rayos X, fue posible observar señales características de la fase anatasa.

Los modos vibraciones característicos de la anatasa están localizaos en 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 515 cm^{-1} , y 639 cm^{-1} . Los modos vibracionales característicos del rutilo están localizados en 143 cm^{-1} , 235 cm^{-1} , 447 cm^{-1} , 612 cm^{-1} y 826 cm^{-1} . El modo vibracional de mayor intensidad para anatasa está localizado en 144 cm^{-1} , y el más débil en 143 cm^{-1} [92]-[93].

La figura 5.7 muestra el espectro Raman obtenido para las muestras sintetizadas con diferentes cargas de platino. Para simplificar la identificación de los modos, el espectro fue colocado con unidades arbitrarias en el eje vertical, de manera que se puedan observar la diferencia entre un espectro y otro (Figura 5.8).

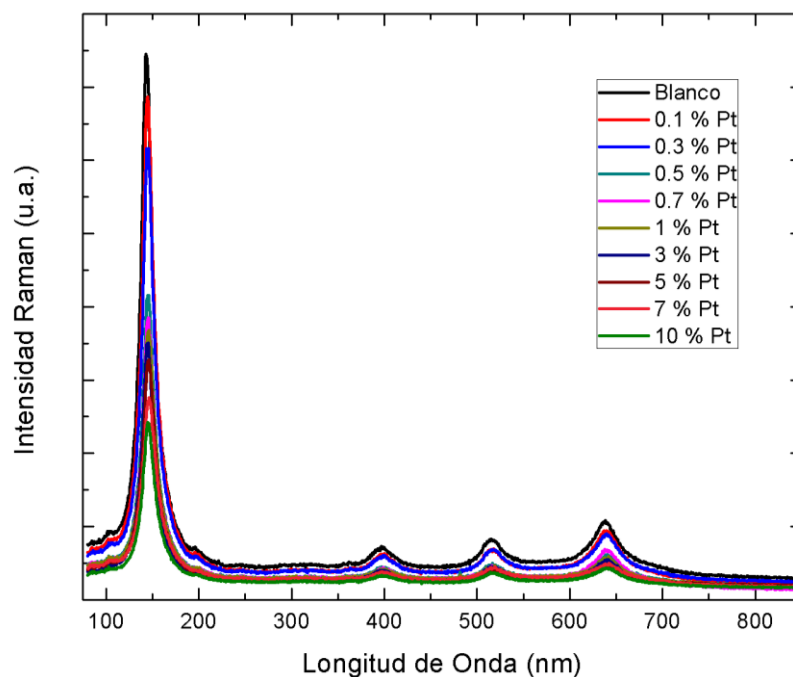


Figura 5.7 Patrones de espectroscopia Raman para los fotocatalizadores de TiO₂-Pt.

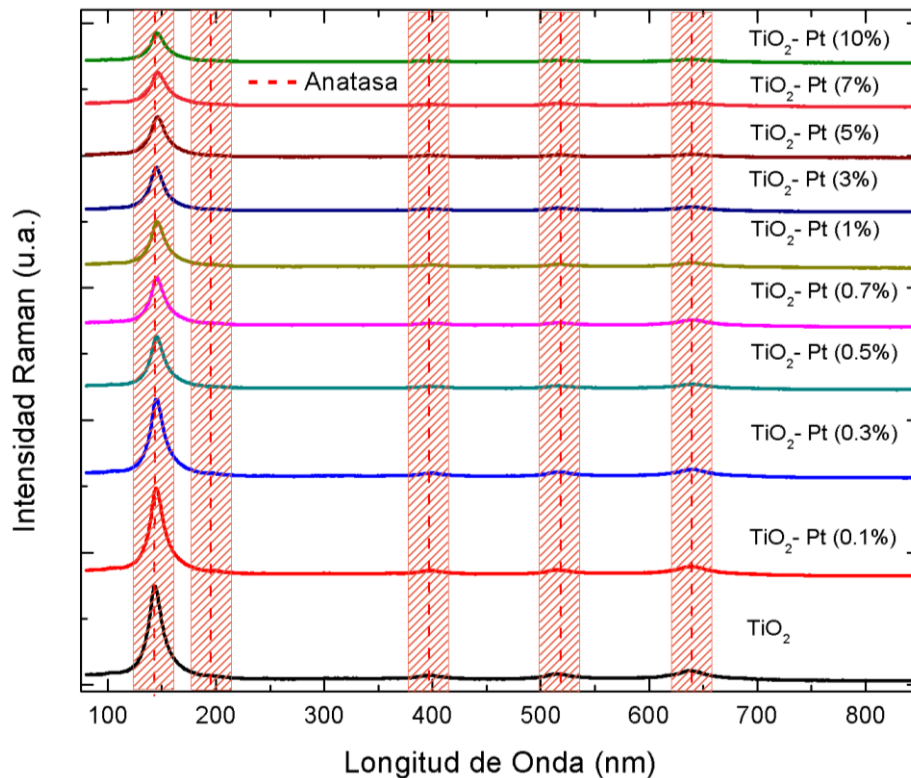


Figura 5.8 Patrones de espectroscopia Raman para los fotocatalizadores de TiO₂-Pt

Las muestras muestran todos los modos vibracionales característicos de la fase cristalina anatasa en 144 cm^{-1} , 197 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 515 cm^{-1} , y 639 cm^{-1} , no se detectaron modos vibracionales para fase rutilo.

En la figura 5.8 es posible apreciar que existe un corrimiento en los modos vibracionales característicos del TiO₂ y que varía con la carga de dopante utilizada en cada caso, las zonas remarcadas corresponden a los modos vibracionales principales. En la Figura 5.9 estos modos vibracionales fueron separados y ampliados para apreciar de una mejor manera el corrimiento.

En la Fig. 5.9 (a) es posible apreciar el modo vibracional correspondiente a 144 cm^{-1} ampliado, podemos apreciar que comparados con el TiO₂ sin dopante, los fotocatalizadores presentan un corrimiento en la señal obtenida, este corrimiento se presenta en menor medida en los fotocatalizadores con cargas menores al 0.5%wt de platino en el fotocatalizador, es posible observar un segundo corrimiento, un poco

más grande que el primer corrimiento para los fotocatalizadores con cargas mayores al 0.5%wt de platino en el fotocatalizador, este corrimiento en las señales con carga de platino se puede atribuir al efecto del dopante en la red cristalina del dióxido de titanio [94]-[95].

En la Fig. 5.9 (b) es posible observar el mismo corrimiento para las señales de los fotocatalizadores con cargas de platino en el modo vibracional 399 cm^{-1} , las señales de los fotocatalizadores tienden a perder intensidad cuando la carga de platino aumenta, esto se le puede atribuir a que el platino tensa la red cristalina del dióxido de titanio y la estresa, lo que deriva en una pérdida de cristalinidad del material conforme los átomos de platino se añaden a la red. La pérdida de cristalinidad es más evidente los espectros de Raman en referencia los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X, debido a que la espectroscopia por Raman trata directamente con la red cristalina del material y la hace vibrar, mientras que los Rayos X por ser de mayor energía que la radiación emitida en la espectroscopia Raman no interactúan directamente con la red del material y solamente se difracta en direcciones proporcionales a la estructura cristalina del material.

En la Fig. 5.9 (c) para el modo vibracional 515 cm^{-1} en también se presenta un desplazamiento en la señales conforme la carga de platino aumenta en el fotocatalizador. Para el modo vibracional 639 cm^{-1} mostrado en la Fig. 5.9 (d) solo fue posible apreciar un único desplazamiento obtenido para todos los fotocatalizadores con carga de platino.

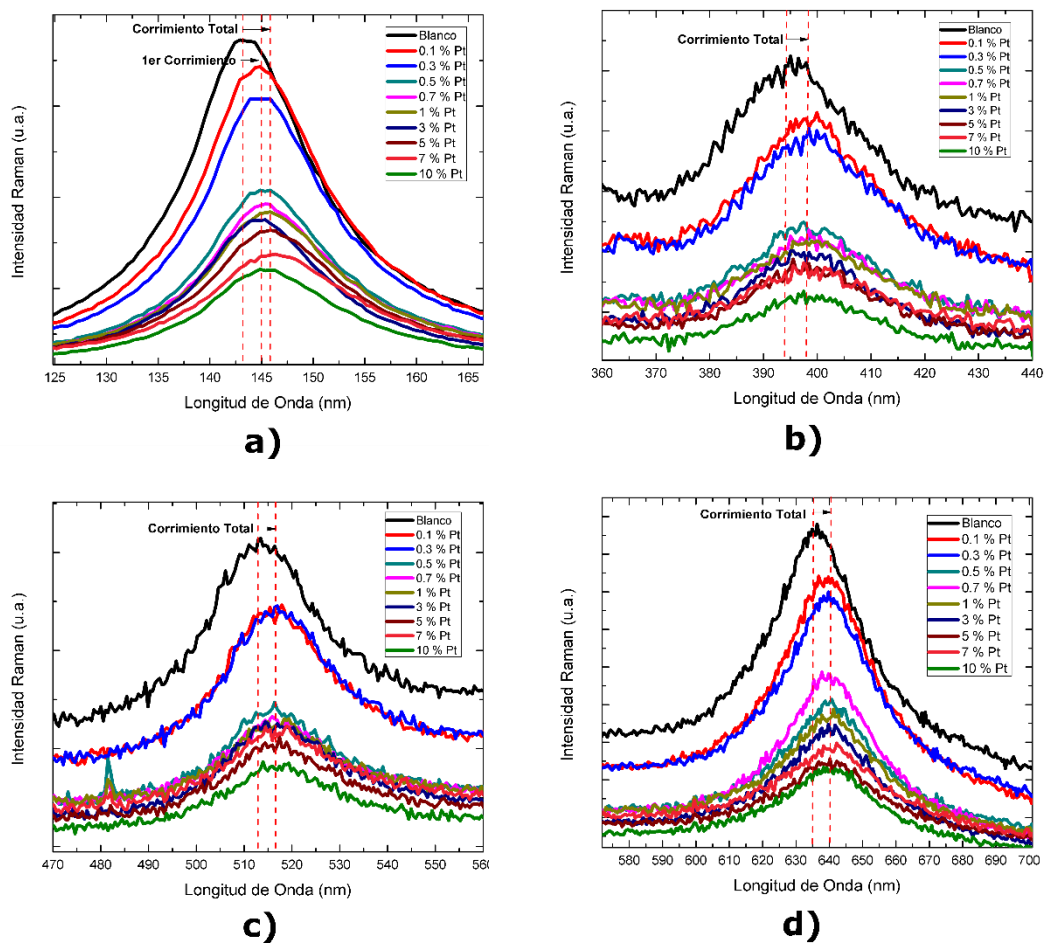


Figura 5.9 Patrones de espectroscopia Raman para modos vibracionales a) 144 cm^{-1} , b) 399 cm^{-1} , c) 515 cm^{-1} , y d) 639 cm^{-1} .

5.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica.

Como se mencionó en la sección 4.3, se realizó una fase de prueba preliminar para determinar si las nanopartículas de óxido de titanio dopadas con platino presentaban actividad fotocatalítica exponiendo el sistema de reacción (Figura 4.5) bajo iluminación ultravioleta y bajo iluminación solar a través de la reacción de oxidación de alcoholes. En esta fase el objetivo no fue medir el flujo de hidrógeno desplazado, debido a que el sistema de reacción no tenía un filtro para asegurar que el desplazamiento de agua en la probeta era ocasionado por hidrógeno. De acuerdo a las reacciones de oxidación de alcoholes, como subproductos es posible obtener Hidrógeno (H), Monóxido de Carbono (CO) y Dióxido de carbono (CO₂), por lo tanto el desplazamiento del agua en la probeta sería por una mezcla de gases.

Para ambas condiciones de iluminación se utilizaron los fotocatalizadores de TiO₂ (0% de carga) y TiO₂-Pt con 0.1 %wt, 0.5 %wt, 1 %wt, 10 %wt, en un tiempo de reacción de 4 horas.

5.2.1 Proceso fotocatalítico con iluminación UV

En la Figura 5.10 es posible observar que después de 4 horas el desempeño del catalizador fue pobre, produciendo el máximo desplazamiento (6 ml) de agua en la probeta el fotocatalizador de TiO₂ (0% de carga de platino).

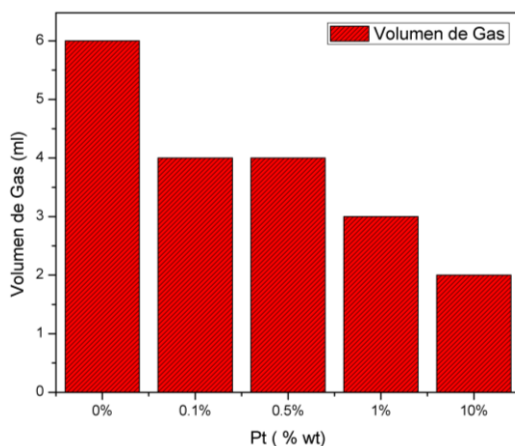


Figura 5.10 Relación del volumen de agua desplazado en la probeta de acuerdo al fotocatalizador en un tiempo de reacción de 4 horas bajo iluminación UV.

5.2.2 Proceso fotocatalítico con iluminación solar

En la Figura 5.11 es posible observar que después de 4 horas el desempeño del catalizador fue aún más pobre, produciendo el máximo desplazamiento (4 ml) de agua en la probeta el fotocatalizador con mayor carga de platino (Pt 10% wt).

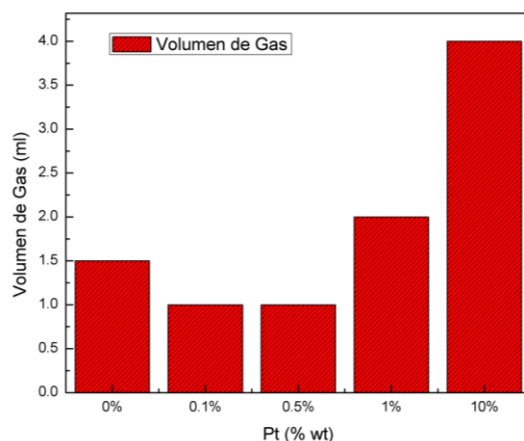


Figura 5.11 Relación del volumen de agua desplazado en la probeta de acuerdo al fotocatalizador en un tiempo de reacción de 4 horas bajo iluminación solar.

De acuerdo a los resultados es posible determinar que el sistema de reacción propuesto para la reacción de oxidación de alcoholes no fue el mejor, sin embargo se comprobó que el material tenía una actividad fotocatalítica mínima, lo que se le atribuye a dos aspectos:

- El material se encontraba en solución bajo agitación magnética, y aún en presencia de la agitación, parte del material se sedimentó en el fondo del vaso de precipitado, lo que provocó que no todo el material reaccionara de manera uniforme como se esperaba.
- El factor de envenenamiento del platino por la adsorción sobre la superficie del catalizador de monóxido de carbono producido como subproducto de la reacción de oxidación de alcoholes.

5.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica.

Después de haber realizado la prueba preliminar de la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores de TiO₂-Pt, se decidió probar el material en un dispositivo electrolizador comercial, depositando el material sintetizado sobre superficies de papel carbón que serían usadas como electrodos de trabajo dentro del electrolizador. (Sección 4.4)

El objetivo de las pruebas en el sistema electrolizador es determinar el flujo volumétrico (Q: ml/s) promedio de la producción de hidrógeno de los electrodos de trabajo bajo condiciones de iluminación distintas, evaluando al mismo tiempo su actividad fotocatalítica, para esto se tomó el tiempo en el que los electrodos con diferentes cargas de platino lograban desplazar un volumen de 20 ml a través de la producción de un flujo de hidrógeno generado como subproducto de la reacción de oxidación del etanol. Se realizaron 6 tomas de tiempos para cada condición de iluminación con el fin de encontrar un valor promedio confiable. El voltaje con el que se alimentó el electrolizador fue de 3.2 V. Se realizó una prueba extra con el catalizador comercial Vulcan XC-70.

Los tiempos promedio para el desplazamiento de un volumen de 20ml de cada experimento en relación a los electrodos usados con diferente material fotocatalizador de acuerdo a la carga de platino se muestran en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6 Tiempos promedio para el desplazamiento de un volumen de 20 ml en distintas condiciones de iluminación.

%Pt	Experimento	Tiempos Promedio para 20 ml (min)		
		Sin Luz	Luz UV	Luz Natural
0	1	3.703	2.010	3.440
0.1	2	3.940	2.234	3.280
0.3	3	3.687	2.400	1.930
0.5	4	3.640	2.520	1.759
0.7	5	3.430	2.723	1.683
1	6	3.207	2.860	1.890
3	7	3.4	3.250	2.380
5	8	3.8	3.600	2.678
7	9	4.350	4.230	3.100

10	10	6.063	4.820	3.883
Vulcan	11	3.921	3.58	3.436

Una vez obtenidos los tiempos promedio (minutos) para la producción de un volumen de 20 ml de hidrógeno, se determinó el flujo volumétrico de cada experimento.

$$Q = \frac{\text{Volumen (ml)}}{\text{Tiempo (seg)}} = \frac{20 \text{ ml}}{(T_{\text{Promedio}}) * (60 \text{ seg})} \quad (5)$$

Los valores para el flujo volumétrico de cada experimento en relación a los electrodos usados con diferente material fotocatalizador de acuerdo a la carga de platino se muestran en la Tabla 5.7.

Tabla 5.7 Flujo volumétrico de cada experimento en relación a los electrodos usados.

		Flujo Volumetrico (ml/seg)		
%Pt	Experimento	Sin Luz	Luz UV	Luz Natural
0	1	0.090	0.166	0.097
0.1	2	0.085	0.149	0.102
0.3	3	0.090	0.139	0.173
0.5	4	0.092	0.132	0.190
0.7	5	0.097	0.122	0.198
1	6	0.104	0.117	0.176
3	7	0.098	0.103	0.140
5	8	0.088	0.093	0.124
7	9	0.077	0.079	0.108
10	10	0.055	0.069	0.086
Vulcan	11	0.085	0.093	0.097

5.3.1 Proceso fotocatalítico con iluminación UV

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 5.7 se hizo el análisis gráfico de la actividad fotocatalítica del material para producir un volumen 20 ml de hidrógeno. En la figura 5.12 se puede apreciar que la actividad fotocatalítica bajo condiciones de iluminación ultravioleta del sistema electrolizador tiene una tendencia a disminuir

la el flujo volumétrico del hidrógeno en relación al aumento de platino en el fotocatalizador.

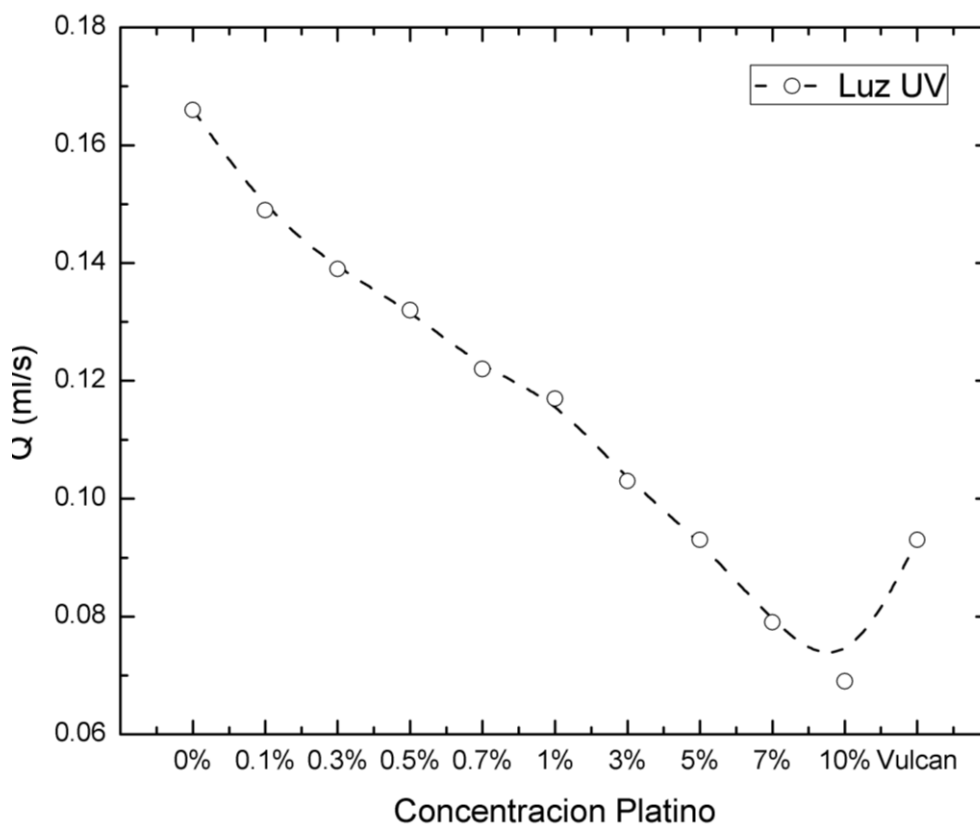


Figura 5.12 Flujos volumétricos del sistema electrolizador reaccionando bajo iluminación ultravioleta.

Cuando un metal noble es añadido a la estructura del TiO_2 puede reduciendo el valor de su band gap, y como consecuencia el material necesitará una menor cantidad de energía para activarse y trabajar en las reacciones de fotocátalisis. La energía desprendida por los rayos ultravioleta es mucho mayor que la energía desprendida por los rayos solares, por lo que teóricamente mientras más energía reciba el material con el band gap de menor valor (eV) su rendimiento sería mayor, contrario a lo que se muestra en la Figura 5.12. Este comportamiento se debe a que la cantidad de energía es tan grande que los fotones producidos por los rayos ultravioleta no interactúan directamente con el material y por lo tanto no se produce el efecto de activación para el par electrón-hueco.

5.3.2 Proceso fotocatalítico con iluminación solar

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 5.7 se hizo el análisis gráfico de la actividad fotocatalítica del material para producir un volumen 20 ml de hidrógeno. En la Figura 5.13 se puede apreciar que la actividad fotocatalítica bajo condiciones de iluminación solar del sistema electrolizador tiene una tendencia a incrementarse cuando las concentraciones de platino en el fotocatalizador aumentan hasta cierto punto (0.5%wt y 0.7%wt) y después la actividad fotocatalítica empieza a disminuir. Este comportamiento es similar al del sistema cuando se trata bajo UV, cuando al material se le añade un catalizador y su band gap se ve disminuido, este nuevo valor de band gap corresponderá a una longitud de onda específica, si los fotones emitidos por la luz solar no tienen la energía característica para esa longitud de onda no podrán interactuar adecuadamente con el material y por lo tanto el efecto par electrón-hueco podría no realizarse con éxito o tendría un tiempo de vida menor. El mejor flujo volumétrico para luz solar fue para los fotocatalizadores con una carga de 0.5%wt y 0.7%wt de platino con un flujo de 0.190 ml/s y 0.196 ml/s respectivamente.

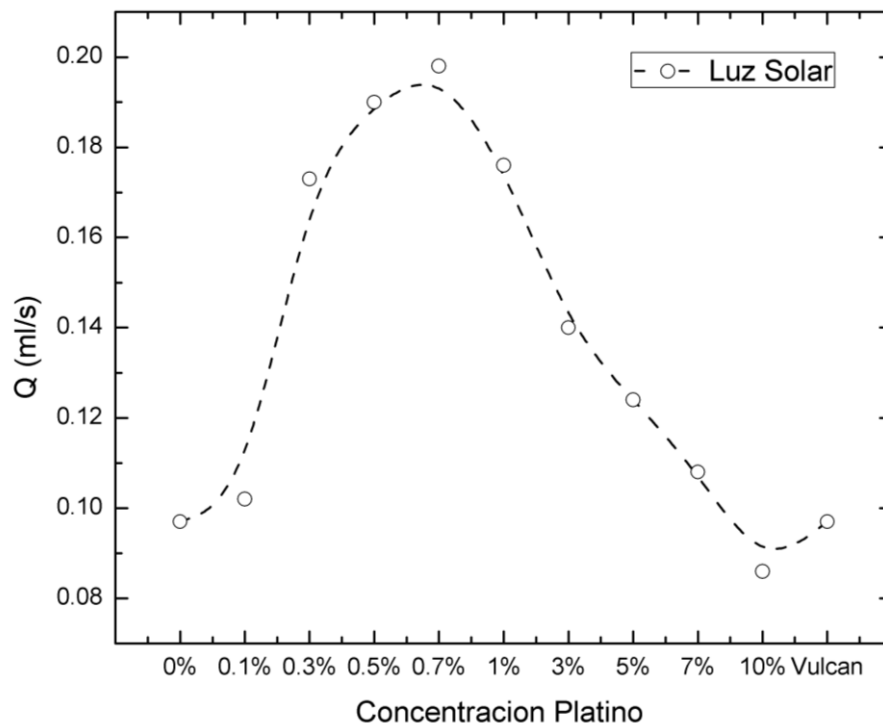


Figura 5.13 Flujos volumétricos del sistema electrolizador reaccionando bajo iluminación solar.

5.3.3 Proceso de electrolisis (ausencia de iluminaci3n)

Para corroborar la eficacia de la actividad fotocatal3tica del material se hizo una prueba en ausencia de cualquier tipo de iluminaci3n, con el fin de observar si el proceso de electrolisis era mejor que los procesos fotocatal3ticos. En la Figura 5.15 es posible observar que el mejor flujo volum3trico para la producci3n de hidr3geno se le atribuye al fotocatalizador con una carga de 1% wt de platino y un flujo de 0.104 ml/seg.

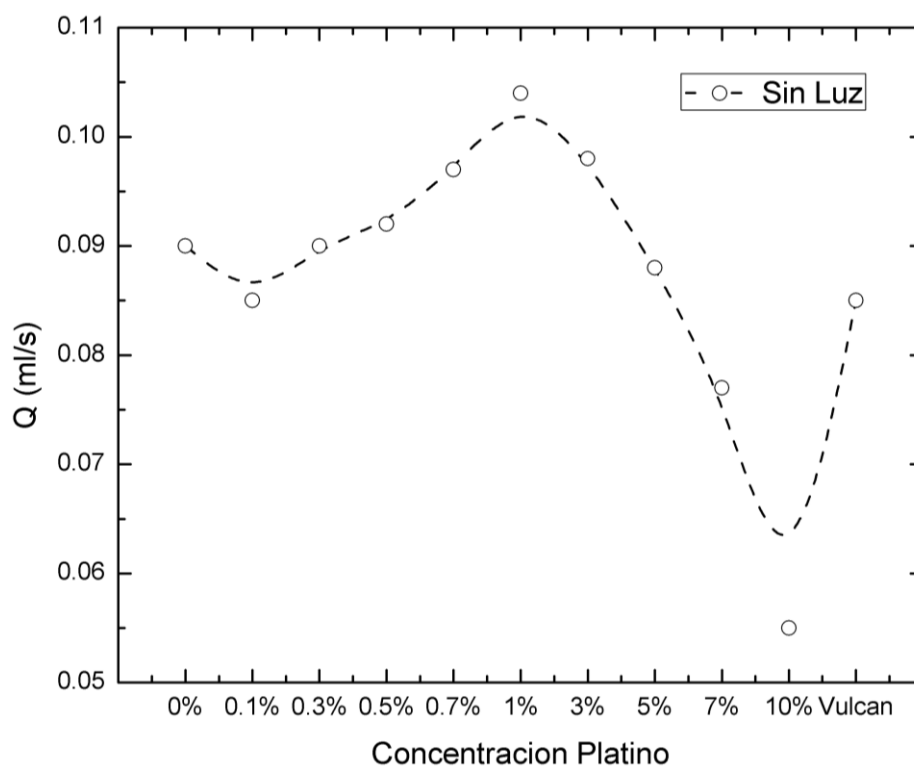


Figura 5.14 Flujos volum3tricos del sistema electrolizador reaccionando en ausencia de iluminaci3n.

De acuerdo a los resultados los fotocatalizadores con cargas entre 0.5%wt y 1%wt de platino son los m3s adecuados para un sistema electrolizador debido a presentaron una actividad promedio bajo condiciones de iluminaci3n ultravioleta, poseen un gran actividad fotocatal3tica bajo condiciones de iluminaci3n solar donde se registraron los mayores valores para los flujos volum3tricos y a3n en la ausencia en alg3n tipo de iluminaci3n mostraron un valor promedio bueno en el sistema de electrolisis.

CAPITULO VI. CONCLUSIONES

Durante el desarrollo del proyecto de tesis fue posible obtener resultados que contribuyeron y respaldaron la hipótesis (planteada en el capítulo 3), de modo que se concluye que está es verdadera, además se llevó a cabo con éxito el objetivo general y los objetivos específicos. De manera que se concluye lo siguiente:

Fue posible sintetizar mediante sol gel asistido por microondas nanopartículas de TiO_2 dopadas con platino para su aplicación en fotocátalisis, empleándose para la producción de hidrógeno como vector de energía a través de la oxidación de un alcohol. Esta técnica nos permite sintetizar nanopartículas con forma y tamaño homogéneo, además de agregar un metal dopante en una única operación y en temperatura ambiente, lo cual lo hace un método de síntesis amigable y económico.

Se realizó a cabo la síntesis del material empleando diferentes concentraciones de platino, se evaluó el efecto de la concentración del platino el cual se deriva en la actividad fotocatalítica del fotocatalizador el cual fue expuesto a diferentes condiciones de iluminación.

Se realizó la caracterización fisicoquímica de las diferentes muestras sintetizadas.

Mediante el análisis por TEM se comprobó que se obtuvo un nanomaterial con un diámetro entre los 9 y 12 nm, presentando una morfología esférica y relacionando la concentración de platino en el material con el nivel de aglomeración en este. El análisis por SEM mostró que el material tenía una morfología superficial indefinida en forma de cúmulos de distintos tamaños.

Los análisis de difracción por rayos X corroboraron que el material sintetizado presentaba la fase cristalina anatasa con un alto grado de cristalinidad. Se obtuvieron tamaños de grano entre 10 y 15 nm para los fotocatalizadores sintetizados. Complementariamente el análisis por microscopía Raman muestra un desplazamiento en las bandas cuando el material es dopado y estos desplazamiento son dependientes a la cantidad del platino que se añade en el

fotocatalizador, además se confirmó que la presencia del platino podría disminuir la cristalinidad del TiO_2 .

El dopaje del óxido de titanio con platino permite modificar la energía del band gap del semiconductor, disminuyéndolo y haciendo posible la activación del fotocatalizador con iluminación solar, además de obtener resultados similares en los procesos con iluminación ultravioleta y en ausencia de cualquier tipo. Se determinó el valor del band gap mediante espectrofotometría UV-Vis, determinando que el efecto del microondas favoreció la incorporación de los átomos del platino a la estructura del TiO_2 y con ello se alcanzó un valor mínimo de band gap de 2.92 eV para la muestra de TiO_2 -Pt a 0.5%wt.

Las pruebas de oxidación de un alcohol haciendo uso de un fotocatalizador de TiO_2 -Pt en un sistema electrolizador demostraron que es posible degradar un compuesto orgánico para la generación de hidrógeno en cantidades considerables y que este puede ser usado como vector de energía, dejando en evidencia que el aumento del platino como catalizador de una reacción en un electrodo no es la solución para la producción de energía.

Es posible modificar y potenciar las propiedades de un semiconductor añadiendo un material en su estructura.

Bibliografía.

- [1] M. Ball and M. Weeda, "The hydrogen economy – Vision or reality?," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 25, pp. 7903–7919, 2015.
- [2] F. Ballenilla, "La sostenibilidad desde la perspectiva del agotamiento de los combustibles fósiles, un problema socio-ambiental relevante," *Investigación en la Escuela*, vol. 55, no. 55, pp. 73–87, 2005.
- [3] J. Rifkin, *La economía del hidrógeno*. Paidós, 2002.
- [4] I. Dincer, "Green methods for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1954–1971, Jan. 2012.
- [5] M. Nadal and F. Barbir, "Development of a hybrid fuel cell/battery powered electric vehicle," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 21, no. 6, pp. 497–505, Jun. 1996.
- [6] S. Xu and D. D. Sun, "Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 15, pp. 6096–6104, Aug. 2009.
- [7] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, and M. V. Buchanan, "The hydrogen economy," *Phys. Today*, vol. 57, no. 12, pp. 39–44, 2004.
- [8] M. J. Montes, A. Abánades, and J. M. Martínez-Val, "PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE ENERGÍA SOLAR."
- [9] J. M. García and J. A. García, "Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol," *Inf. Vigil. Tecnológica*, 2006.
- [10] M. H. Westbrook, *The Electric Car: Development and future of battery, hybrid and fuel-cell cars*, no. 38. let, 2001.
- [11] S. Siracusano *et al.*, "Optimization of components and assembling in a PEM electrolyzer stack," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 5, pp. 3333–3339, 2011.

- [12] L. Barreto, A. Makihira, and K. Riahi, "The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 3, pp. 267–284, 2003.
- [13] J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, and C. Li, "Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, no. 9, pp. 1766–1769, 2008.
- [14] J. Souza- Garcia, E. Herrero, and J. M. Feliu, "Breaking the C–C Bond in the Ethanol Oxidation Reaction on Platinum Electrodes: Effect of Steps and Ruthenium Adatoms," *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 7, pp. 1391–1394, 2010.
- [15] J. J. Ramsden and J. J. Ramsden, "Chapter 1 – What is Nanotechnology?," in *Nanotechnology*, 2011, pp. 1–14.
- [16] J. Ramsden, *Nanotechnology : an introduction*. William Andrew, 2011.
- [17] D. D. Ganji and S. H. H. Kachapi, *Application of nonlinear systems in nanomechanics and nanofluids : analytical methods and applications*. .
- [18] F. M. Mansfeld, T. P. Davis, and M. Kavallaris, "Chapter Two - Nanotechnology in Medical Research A2 - Skwarczynski, Mariusz," in *Micro and Nano Technologies*, I. B. T.-M. and N. in V. D. Toth, Ed. William Andrew Publishing, 2017, pp. 21–45.
- [19] J. R. Baker Jr., B. B. Ward, and T. P. Thomas, "Chapter 11 - Nanotechnology in Clinical and Translational Research A2 - Robertson, David," G. H. B. T.-C. and T. S. (Second E. Williams, Ed. Academic Press, 2017, pp. 191–205.
- [20] X. Hong, Y. Sun, T. Zhu, and Z. Liu, "Promoting effect of TiO₂ on the catalytic performance of Pt-Au/TiO₂(x)-CeO₂ for the co-oxidation of CO and H₂ at room temperature," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 226–234, 2017.
- [21] M. M. Wen *et al.*, "Nanotechnology-based drug delivery systems for Alzheimer's disease management: Technical, industrial, and clinical challenges," *J. Control. Release*, vol. 245, pp. 95–107, 2017.

- [22] “1 – Introduction to nanotechnology in eco-efficient construction,” in *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction*, 2013, pp. 1–6.
- [23] “Introduction to Bio-Nanotechnology A2 - Mathur, Anshu B. BT - Nanotechnology in Cancer,” *Micro and Nano Technologies*. William Andrew Publishing, pp. xxi–xxii, 2017.
- [24] C. M. Akujuobi, “Chapter 11 - Nanotechnology Safety in the Electronics and Telecommunications Industries A2 - Asmatulu, Ramazan BT - Nanotechnology Safety,” Amsterdam: Elsevier, 2013, pp. 141–159.
- [25] S. Böttner, M. R. Jorgensen, and O. G. Schmidt, “Rolled-up nanotechnology: 3D photonic materials by design,” *Scr. Mater.*, vol. 122, pp. 119–124, Sep. 2016.
- [26] H. LIU, X. JIN, and B. DING, “Application of nanotechnology in petroleum exploration and development,” *Pet. Explor. Dev.*, vol. 43, no. 6, pp. 1107–1115, Dec. 2016.
- [27] E. Busi, S. Maranghi, L. Corsi, and R. Basosi, “Environmental sustainability evaluation of innovative self-cleaning textiles,” *J. Clean. Prod.*, vol. 133, pp. 439–450, Oct. 2016.
- [28] I. R. Hardin and Y. Kim, “6 - Nanotechnology for antimicrobial textiles A2 - Sun, Gang BT - Antimicrobial Textiles,” in *Woodhead Publishing Series in Textiles*, Woodhead Publishing, 2016, pp. 87–97.
- [29] C. Buzea and I. Pacheco, “Nanomaterials and their Classification,” in *EMR/ESR/EPR Spectroscopy for Characterization of Nanomaterials*, Springer, 2017, pp. 3–45.
- [30] C. A. Amarnath, S. S. Nanda, G. C. Papaefthymiou, D. K. Yi, and U. Paik, “Nanohybridization of Low-Dimensional Nanomaterials: Synthesis, Classification, and Application,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 38, no. 1, pp. 1–56, Jan. 2013.
- [31] S. Kumar and T. Nann, “Shape control of II–VI semiconductor

- nanomaterials,” *Small*, vol. 2, no. 3, pp. 316–329, 2006.
- [32] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, and K. S. Kim, “Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 4, pp. 724–803, 2012.
- [33] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, and R. Kumar, “Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 8, pp. 1232–1261, 2013.
- [34] S. Horikoshi and N. Serpone, *Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2013.
- [35] N. Strambeanu, L. Demetrovici, D. Dragos, and M. Lungu, “Nanoparticles: Definition, Classification and General Physical Properties,” in *Nanoparticles’ Promises and Risks*, Cham: Springer International Publishing, 2015, pp. 3–8.
- [36] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, and F. Faupel, “Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 170, no. 1, pp. 2–27, 2012.
- [37] C. M. White, R. R. Steeper, and A. E. Lutz, “The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 10, pp. 1292–1305, 2006.
- [38] X. Cheng *et al.*, “A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation,” *J. Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 739–756, 2007.
- [39] J. S. Herring, J. E. O’Brien, C. M. Stoots, G. L. Hawkes, J. J. Hartvigsen, and M. Shahnam, “Progress in high-temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 4, pp. 440–450, 2007.

- [40] F. Barbir, "PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources," *Sol. Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 661–669, 2005.
- [41] S. A. Grigoriev, V. I. Porembsky, and V. N. Fateev, "Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 2, pp. 171–175, 2006.
- [42] D. Stolten, *Hydrogen and fuel cells: fundamentals, technologies and applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [43] B. Cook, "Introduction to fuel cells and hydrogen technology," *Eng. Sci. Educ. J.*, vol. 11, no. 6, pp. 205–216, 2002.
- [44] G. Qin, Z. Sun, Q. Wu, L. Lin, M. Liang, and S. Xue, "Dye-sensitized TiO₂ film with bifunctionalized zones for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol," *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 2, pp. 599–604, Aug. 2011.
- [45] D. F. Ollis, "Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water," *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIC - Chem.*, vol. 3, no. 6, pp. 405–411, 2000.
- [46] R. P. Rodríguez, *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. Univ Santiago de Compostela, 2008.
- [47] P. A. Reinososa Osorio, "Degradacion de resorcinol por fotocátalisis heterogénea mediada por TiO₂ y H₂O₂." Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira, 2009.
- [48] H. Wang *et al.*, "Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 15, pp. 5234–5244, 2014.
- [49] P. T. Landsberg, *Basic Properties of Semiconductors*. Elsevier, 2016.
- [50] M. Shur, *Physics of semiconductor devices*. Prentice-Hall, Inc., 1990.
- [51] B. Dai, C. Lu, J. Kou, Z. Xu, and F. Wang, "Photocatalytic performance of

- PMN-PT@TiO₂ highly enhanced by alternative spatial electric field induced charge separation effect," *J. Alloys Compd.*, vol. 696, pp. 988–995, 2017.
- [52] H. Pan, "Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 584–601, 2016.
- [53] Y. Ochoa, Y. Ortegón, and J. E. R. Páez, "Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de Acach en el sistema," *Rev. Fac. Ing.*, no. 52, pp. 29–40, 2013.
- [54] R. Dagherir, P. Drogui, and D. Robert, "Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review," 2013.
- [55] M. Pelaez *et al.*, "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 125, pp. 331–349, 2012.
- [56] U. G. Akpan and B. H. Hameed, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2, pp. 520–529, 2009.
- [57] J. Fang *et al.*, "Mesoporous plasmonic Au–TiO₂ nanocomposites for efficient visible-light-driven photocatalytic water reduction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 23, pp. 17853–17861, 2012.
- [58] K. Tennakone, C. T. K. Tilakaratne, and I. R. M. Kottegoda, "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 87, no. 2, pp. 177–179, Mar. 1995.
- [59] D. P. Macwan, P. N. Dave, and S. Chaturvedi, "A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 11, pp. 3669–3686, Jun. 2011.
- [60] C.-C. Chan, C.-C. Chang, W.-C. Hsu, S.-K. Wang, and J. Lin, "Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO₂ thin films," *Chem. Eng. J.*, vol. 152,

no. 2, pp. 492–497, 2009.

- [61] M. Xu *et al.*, “Photocatalytic Activity of Bulk TiO₂ Anatase and Rutile Single Crystals Using Infrared Absorption Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 13, p. 138302, Mar. 2011.
- [62] T. Luttrell *et al.*, “Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films,” *Sci. Rep.*, vol. 4, pp. 515–582, Feb. 2014.
- [63] Y. Kobayashi *et al.*, “Fabrication of TiO₂/Pt core–shell particles by electroless metal plating,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 448, pp. 88–92, 2014.
- [64] X. F. Lei, X. X. Xue, and H. Yang, “Preparation and characterization of Ag-doped TiO₂ nanomaterials and their photocatalytic reduction of Cr(VI) under visible light,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 321, pp. 396–403, 2014.
- [65] A. Cybula, G. Nowaczyk, M. Jarek, and A. Zaleska, “Preparation and Characterization of Au/Pd Modified-TiO₂ Photocatalysts for Phenol and Toluene Degradation under Visible Light—The Effect of Calcination Temperature,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–9, 2014.
- [66] M. Khairy and W. Zakaria, “Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 23, no. 4, pp. 419–426, 2014.
- [67] F. B. Li and X. Z. Li, “The enhancement of photodegradation efficiency using Pt–TiO₂ catalyst,” *Chemosphere*, vol. 48, no. 10, pp. 1103–1111, 2002.
- [68] H. Park, Y. Park, W. Kim, and W. Choi, “Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 15, pp. 1–20, 2013.
- [69] “IUPAC Gold Book.” [Online]. Available: <http://goldbook.iupac.org/C00876.html>. [Accessed: 24-Jan-2017].
- [70] Y. Nabae *et al.*, “Pt-free carbon-based fuel cell catalyst prepared from

spherical polyimide for enhanced oxygen diffusion,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 23276, Mar. 2016.

- [71] M. Breitwieser, M. Klingele, B. Britton, S. Holdcroft, R. Zengerle, and S. Thiele, “Improved Pt-utilization efficiency of low Pt-loading PEM fuel cell electrodes using direct membrane deposition,” 2015.
- [72] Z. Qi and A. Kaufman, “Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 113, no. 1, pp. 37–43, 2003.
- [73] S. E. GOLUNSKI, “FINAL ANALYSIS,” *Platin. Met. Rev.*, vol. 51, no. 3, pp. 162–162, Jul. 2007.
- [74] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, “A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 3, pp. 401–425, 2007.
- [75] K. J. Klabunde, “Introduction to Nanotechnology,” in *Nanoscale Materials in Chemistry*, New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., pp. 1–13.
- [76] M. Răileanu *et al.*, “The Influence of Ni Dopant on the Structure and Photocatalytic Properties of Sol-Gel TiO₂ Nanopowders,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 224, no. 11, p. 1773, Nov. 2013.
- [77] G. Espinosa Acosta, G. Hernández Padrón, M. T. Ramirez Palma, and R. Huirache Acuña, “Estado del arte del proceso sol-gel en México,” *Cienc. Ergo Sum*, vol. 17, no. 2, pp. 183–188.
- [78] Y. Ochoa, Y. Ortigón, J. Enrique, and R. Páez, “Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system,” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º*, vol. 52, pp. 29–40, 2010.
- [79] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L. M. Ilharco, and M. Pagliaro, “The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 8, pp. 6592–6620, Aug.

2013.

- [80] J. A. R. and J. Hrbek, "Interaction of Sulfur with Well-Defined Metal and Oxide Surfaces: Unraveling the Mysteries behind Catalyst Poisoning and Desulfurization," 1999.
- [81] W. Niu, Y. Gao, W. Zhang, N. Yan, and X. Lu, "Pd-Pb Alloy Nanocrystals with Tailored Composition for Semihydrogenation: Taking Advantage of Catalyst Poisoning," *Angew. Chemie*, vol. 127, no. 28, pp. 8389–8392, Jul. 2015.
- [82] Q. Wang *et al.*, "Influence of Ag–Au microstructure on the photoelectrocatalytic performance of TiO₂ nanotube array photocatalysts," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 463, pp. 308–316, 2016.
- [83] P. Ribao, M. J. Rivero, and I. Ortiz, "TiO₂ structures doped with noble metals and/or graphene oxide to improve the photocatalytic degradation of dichloroacetic acid," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, pp. 1–10, Oct. 2016.
- [84] M. S. Rodrigues *et al.*, "Functional behaviour of TiO₂ films doped with noble metals," *Surf. Eng.*, vol. 32, no. 8, pp. 554–561, Aug. 2016.
- [85] H. R. Corti and E. R. Gonzalez, "Introduction to Direct Alcohol Fuel Cells," in *Direct Alcohol Fuel Cells*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2014, pp. 1–32.
- [86] M. Z. F. Kamarudin, S. K. Kamarudin, M. S. Masdar, and W. R. W. Daud, "Review: Direct ethanol fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 22, pp. 9438–9453, 2013.
- [87] B. Hoyos, C. Sanchez, and J. Gonzalez, "CATALIZADORES ANODICOS BASADOS EN PLATINO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ETANOL Pt -BASED ANODE CATALYSTS FOR DIRECT ETHANOL FUEL CELLS," vol. 153, pp. 195–202, 2007.
- [88] H. Zhang, W. Zhou, Y. Du, P. Yang, C. Wang, and J. Xu, "Enhanced electrocatalytic performance for methanol oxidation on Pt–TiO₂/ITO electrode under UV illumination," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 24, pp.

13290–13297, 2010.

- [89] K. Esquivel *et al.*, “Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 140, pp. 213–224, 2013.
- [90] S. P. Tandon and J. P. Gupta, “Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique,” *Phys. status solidi*, vol. 38, no. 1, pp. 363–367, 1970.
- [91] A. B. Murphy, “Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 14, pp. 1326–1337, 2007.
- [92] Jing Zhang, Meijun Li, Zhaochi Feng, and Jun Chen, and C. Li*, “UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk,” 2005.
- [93] C. Leyva-Porras *et al.*, “Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol–gel method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 647, pp. 627–636, 2015.
- [94] S. J. Jiménez Sandoval and J. G. Ramírez Mora, “Aplicación de la espectroscopía Raman en la determinación de propiedades físicas de materiales semiconductores,” in *Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*, S. Jiménez, L. Escobar-Alarcón, and M. A. Camacho López, Eds. 2014, pp. 61–84.
- [95] H. R. Navarro-Contreras, A. G. Rodríguez Vázquez, M. A. Vidal Borbolla, M. Rojas López, and H. Pérez Ladrónn de Guevara, “Aplicación de la espectroscopía Raman en la determinación de propiedades físicas de materiales semiconductores.” in *Aplicaciones de la espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*, S. J. Jiménez Sandoval, L. Escobar-Alarcón, and M. A. Camacho López, Eds. 2014, pp. 37–60.

- [96] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Gulf Professional Publishing, 1992.

APENDICE

A.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Difracción de rayos X es una poderosa técnica utilizada para identificar de forma exclusiva las fases cristalinas presentes en los materiales y para medir las propiedades estructurales (tamaño de grano, epitaxia, composición de fases, orientación preferencial y defectos estructurales) de estas fases. XRD también se utiliza para determinar el espesor de películas delgadas, multicapas y arreglos atómicos en materiales amorfos (incluyendo los polímeros) y en las interfaces.

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda (entre 0.5 Å y 2.4 Å). Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se difracta en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X (Fig. A.1)

La difracción de rayos-X tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se satisface la ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (ecuación (A.1)).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{A.1})$$

Donde d , es la distancia entre los planos de la red en la dirección de incidencia, θ , es el ángulo entre el haz incidente y la superficie del cristal, n , es el orden de la difracción y λ , es la longitud de onda.

Un patrón de difracción de rayos-X se obtiene de hacer un barrido en el ángulo 2θ y medir la intensidad de la radiación mediante un contador electrónico [96].

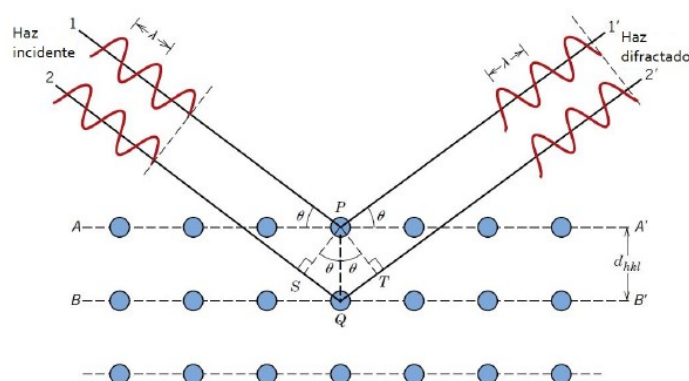


Figura A.1 Difracción de Rayos X.

A.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Cuando incide luz sobre algún medio material, esta puede ser reflejada, transmitida o absorbida siguiendo las leyes de la óptica. Sin embargo, en general una pequeña fracción de la luz incidente es dispersada en todas direcciones debido a inhomogeneidades en el medio. Estas alteraciones en la uniformidad del medio pueden ser de dos tipos: estáticas y dinámicas. La dispersión estática se da cuando la luz se dispersa elásticamente, esto es, sin cambio de frecuencia al no haber intercambio de energía. La interacción de la luz con los centros dispersores dinámicos tiene la característica de producir dispersión inelástica, es decir, existe un intercambio de energía y por lo tanto, la luz dispersada tendrá una frecuencia diferente con respecto a la incidente. Este cambio o corrimiento en frecuencia se denomina corrimiento Raman.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Esta prueba se lleva a cabo directamente sobre la muestra sin algún tratamiento previo. El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928. En la dispersión Raman, la energía de luz incidente no es suficiente para excitar la

molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así, el resultado de la dispersión Raman es el cambiar el estado vibracional de la molécula (Fig. A.2). La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía mas alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado. [94]-[95]

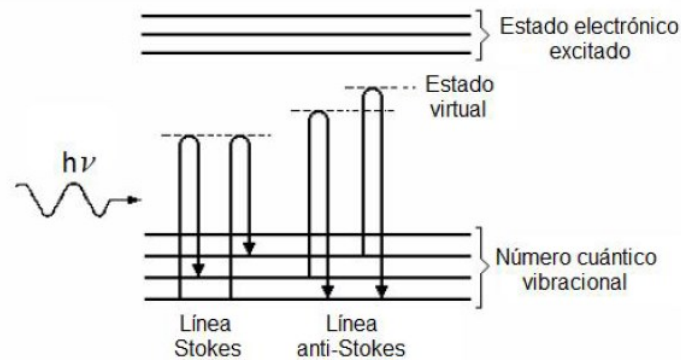


Figura A.2 Diagrama energético mostrando el origen de la dispersión Raman.

Las desventajas de espectroscopia Raman son: no se puede utilizar para metales o aleaciones metálicas y la fluorescencia de las impurezas de las muestras o de la misma llegan a ocultar el espectro.

A.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión es un pilar en el repertorio de técnicas de caracterización de materiales. El microscopio electrónico de transmisión opera en los mismos principios básicos como el microscopio óptico, pero utiliza electrones en lugar de luz. Lo que se puede ver con un microscopio de luz se ve limitada por la longitud de onda de la luz. TEM utiliza electrones como "fuente de luz", y su longitud de onda mucho menor hace que sea posible obtener una resolución mil veces mejor que con un microscopio de luz.

Son los microscopios más potentes y producen imágenes de alta resolución en dos dimensiones, lo que permite una amplia gama de aplicaciones. Esta información es

util en el estudio de los cristales y los metales, util en el análisis de los semiconductores y la producción y la fabricación de chips de ordenador y de silicio. Para identificar fallas, fracturas y daños a los objetos de tamaño micro; estos datos pueden ayudar a solucionar los problemas y/o ayuda para hacer un producto más duradero y eficiente.

Un microscopio electrónico de transmisión produce una alta resolución, imagen en blanco y negro de la interacción que tiene lugar entre las muestras preparadas y electrones energéticos en la cámara de vacío. El aire tiene que ser bombeado fuera de la cámara de vacío, la creación de un espacio donde los electrones son capaces de moverse.

La microscopia electrónica de barrido presenta las siguientes limitaciones: Son equipos grandes y muy caros; laboriosa preparación de la muestra, la operación y análisis requiere una formación especial, las muestras se limitan a tolerar la cámara de vacío y lo suficientemente pequeño como para caber en la cámara; mantenimiento especial y las imágenes son en blanco y negro.[96]