

Portada Externa de Tesis

Autor: Ing. Luis Alejandro Martínez Chávez

Producción fotoelectroquímica de hidrógeno empleando $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ como catalizador a través de un electrolizador tipo PEM

2019



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



Nombre de la tesis:
Producción fotoelectroquímica de hidrógeno empleando $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ como catalizador a través de un electrolizador tipo PEM.

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

MAESTRO EN CIENCIAS EN NANOTECNOLOGÍA

Dirigido por:
Dr. Carlos Guzmán Martínez

Presenta:
Ing. Luis Alejandro Martínez Chávez

Querétaro, Qro. Mayo 2019



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ciencias en Nanotecnología

PRODUCCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO TiO_2 -
Pt COMO CATALIZADOR A TRAVÉS DE UN ELECTROLIZADOR TIPO PEM.

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS (NANOTECNOLOGÍA)


Presenta:

Ing. Luis Alejandro Martínez Chávez

Dirigido por:

Dr. Carlos Guzmán Martínez

Dr. Carlos Guzmán Martínez
Presidente


Firma

Dr. Jesús Adrián Díaz Real
Secretario

Rúbrica
Firma

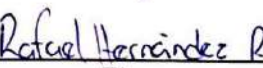
Dra. Karen Esquivel Escalante
Vocal

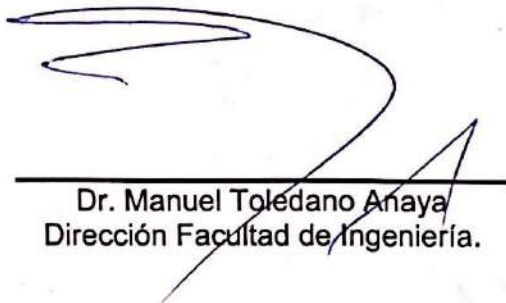

Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Suplente


Firma

MC. Rafael Hernández Rangel
Suplente


Firma


Dr. Manuel Toledano Anaya
Dirección Facultad de Ingeniería.


Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Dirección de Investigación y Posgrado.

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Mayo, 2019
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, la 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 sonoquímica. 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, Raman y a través de técnicas eletroquímicas bajo una excitación lumínica.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el mejor fotocatalizador de TiO₂-Pt contiene 7%w y 10%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

Currently the problem of pollution by high levels of CO₂ in the environment caused by various sectors of the industry for the generation of energy has led to the field of research to develop new methods for the production of energy 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 its half-life.

The photocatalysis of Titanium Oxide (TiO₂) has been studied as a promising technology for the production of hydrogen. In this work, the synthesis of a nanostructured photocatalytic material of titanium dioxide doped with platinum supported on working electrodes for use in electrolyzers was performed. The material was synthesized by the sol gel method assisted by sonochemistry. Different variables were evaluated in the material: the variation of the platinum concentration 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, Raman and through electroquímica techniques under a light excitation.

According to the results obtained, the best photocatalyst of TiO₂-Pt contains 7% w and 10% w of platinum, the titanium dioxide is in phase anatase and was synthesized by the sol-gel method assisted by microwaves. The ideal load is 0.1 g of catalyst charge for a working electrode with an area of 9 cm².

AGRADECIMIENTOS

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.

INDICE

RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRADECIMIENTOS	IV
I N D I C E	V
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABLAS	IX
CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO II	5
JUSTIFICACIÓN	6
CAPÍTULO III	9
DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	10
CAPÍTULO IV	12
FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	13
Electrolizador	13
Fotocatalisis.....	15
Semiconductores	16
Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	17
Fotoelectroquímica	21
Sonoquímica.....	22
CAPÍTULO V	25
HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	26
Hipótesis	26
Objetivo General	26
Objetivos específicos	26
CAPÍTULO VI	28
METODOLOGÍA	29
Síntesis de los materiales.	29
Caracterización de los materiales.	31
Evaluación de los materiales.	32
Infraestructura disponible para la realización del proyecto	32
Evaluación fotoelectroquímica	33
CAPÍTULO VII	37
Caracterización Físicoquímica del Material	38

Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	38
Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	40
Reflectancia Difusa (UV-Vis).....	43
Caracterización por difracción de rayos X (XRD).....	44
Caracterización por Raman.....	50
Caracterización fotoelectroquímica.....	52
Voltametría Cíclica.....	54
Voltamperometría Lineal.....	55
Cronoamperometría.....	57
IPCE – Bandgap.....	58
Fotoluminiscencia.....	60
CAPÍTULO VIII.....	62
CONCLUSIONES.....	63
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	65
APÉNDICE.....	72
APÉNDICE.....	73
A.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	73
A.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	74
A.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	75
A.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	76
A.4 VOLTAMPEROMETRÍA CICLICA.....	78
A.5 VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL.....	80
A.6 CRONOAMPEROMETRÍA.....	80
A.7 ESPECTROSCOPIA DE UV-Vis.....	81
A.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA.....	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama básico de un electrolizador tipo PEM.....	14
Figura 2. Esquema energético de las bandas de un metal, un semiconductor y un aislante.....	16
Figura 3. Fases cristalinas del TiO ₂ (Anatasa, Rutilo y Brookita). [51]	17
Figura 4. Diagrama de las bandas de valencia y conducción del TiO ₂ con su fase anatasa y rutilo combinados.	18
Figura 5. Espectro solar a nivel del mar. La región sombreada representa la porción del espectro solar que absorbe el TiO ₂ [63].	19
Figura 6. Efecto par electrón-hueco.	20
Figura 7. Mecanismo de la burbuja durante la cavitación acústica.	23
Figura 8. Diagrama de la metodología empleada para la síntesis del material TiO ₂ -Pt.	29
Figura 9. Muestras de Pt-TiO ₂ a diferentes concentraciones de platino después de la calcinación a 550°C.	30
Figura 10. Celda fotoelectroquímica para la evaluación de los fotocatalizadores.	33
Figura 11. Elaboración de los electrodos de trabajo a través de spin-coating.	34
Figura 12. Sistema de evaluación fotoelectroquímica de los electrodos en la celda tipo PEC.....	35
Figura 13. Sistema de evaluación fotoelectroquímica de los electrodos.....	36
Figura 14. Celda fotoelectroquímica durante el experimento.....	36
Figura 15. Imágenes obtenidas por TEM para TiO ₂ (a) y de TiO ₂ -Pt al 1%wt (b), 3%wt (c), 5%wt (d), 7%wt (f), y al 10%wt (g).	39
Figura 16. Imagen obtenida por SEM para TiO ₂ a 20 μm.	41
Figura 17. Imagen obtenida por SEM para TiO ₂ a 200 μm.	42
Figura 18. 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.....	44
Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores de TiO ₂ -Pt en diferentes %wt de Pt.	46
Figura 20. Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores con carga de Platino 7% (a) y 10% (b). Espectro de detección del platino por XRF para las muestras de 7% (c) y 10 (d).....	49
Figura 21. Patrones de espectroscopia Raman para los fotocatalizadores de TiO ₂ -Pt.	50
Figura 22. Patrones de espectroscopia Raman para modos vibracionales a) 144 cm ⁻¹ , b) 399 cm ⁻¹ , c) 515 cm ⁻¹ , y d) 639 cm ⁻¹	51
Figura 23. Voltamperogramas de los fotocatalizadores con base TiO ₂ y diferentes cargas de platino sin exposición a la luz.....	54
Figura 24. Voltamperogramas de los fotocatalizadores con base TiO ₂ y diferentes cargas de platino con exposición a la luz.....	55
Figura 25. Voltamperogramas lineales de los fotocatalizadores con base TiO ₂ y diferentes cargas de platino con (ON), sin (OFF) y exposición a la luz variada (CHOPPED).....	56
Figura 26. Cronoamperogramas lineales de los fotocatalizadores con base TiO ₂ y diferentes cargas de platino con (ON) y sin (OFF) exposición a la luz.	57

Figura 27. Espectros de IPCE de los fotocatalizadores con base TiO_2 y diferentes cargas de platino.....	58
Figura 28. Gráficos de Tauc obtenidos a través del IPCE para el cálculo de band gap del TiO_2 -Pt en diferentes %wt de Pt.....	59
Figura 29. Espectro de fotoluminiscencia del TiO_2 y TiO_2 -Pt en diferentes %wt de Pt.	61
Figura A 1. Difracción de Rayos X.	74
Figura A 2. Diagrama energético mostrando el origen de la dispersión Raman ...	75
Figura A 3. Diagrama de los componentes un microscopio electrónico de barrido.	77
Figura A 4. Espectro obtenido a través de una Voltamperometría cíclica.....	79
Figura A 5. Espectro obtenido a través de una Voltamperometría Lineal	80
Figura A 6. Espectros obtenidos de una Cronoamperometría. a) Energía vs tiempo b) Corriente vs tiempo.....	81
Figura A 7 .Interacción de la energía con la materia durante el análisis de espectroscopia UV-vis	83
Figura A 8. Diagrama electrónico de las excitaciones de los niveles energéticos y sus procesos (fluorescencia y fosforescencia).....	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores del tamaño de partícula de las muestras de TiO ₂ -Pt sintetizadas por SG-SQ.	38
Tabla 2. Valores de band gap de las diferentes muestras de TiO ₂ -Pt.	43
Tabla 3. Tamaño de cristalito de las diferentes muestras de TiO ₂ -Pt.	47
Tabla 4. Tamaño de cristalito de las diferentes muestras de TiO ₂ -Pt usando el método Williamson-Hall.	49

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Ante la falta de sostenibilidad del modelo de producción de energía actual, 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. [1]

La demanda actual de petróleo crecerá en las próximas décadas, debido al crecimiento demográfico y económico y a la urbanización, aun tomando en cuenta el creciente desarrollo de energías alternas para su uso comercial. [2] El aumento del precio relativo del petróleo crudo promoverá el recurso a productos sustitutivos como el gas natural, o crudos pesados que generan gases de efecto invernadero en el proceso de producción de combustibles y derivados. [3]

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. [4] La importancia del hidrógeno como vector energético radica en que es el elemento con más abundancia en el planeta y su uso para la producción de energía no genera contaminantes. [5] El hidrógeno producido a través de recursos renovables como el sol se presenta como una manera adecuada de almacenar, en forma de energía química, la energía procedente del sol. [6]

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 inconvenientes en el costo o en las condiciones del sistema [7]. En el caso de la producción de hidrógeno el problema más común es el almacenamiento, debido a que se requieren tanques de alta presión (350-700 bares) para el almacenamiento físico del gas o condiciones de temperatura considerablemente bajas (-285°C) para el caso del almacenamiento del gas en estado líquido. [8]

La motivación de la apuesta por la alternativa del hidrógeno ha sido alimentada principalmente por tres hechos importantes:

1. Una serie de avances tecnológicos en los electrolizadores más adecuados para su uso en aplicaciones de transporte y producción de energía. [9], [10]
2. Los países involucrados en el acuerdo de París firmaron una preocupación directa por los problemas medioambientales en la actualidad debido al desarrollo tecnológico y al crecimiento demográfico. [11] Durante la COP21 acordaron en que uno de los principales problemas a resolver eran las emisiones de gases de efecto invernadero producidos por combustibles fósiles. [12]
3. 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. [13]

El rendimiento global, o rendimiento de conversión de energía solar a energía química, es un parámetro para evaluar el potencial industrial de un proceso y, en el caso de energía solar de alta temperatura, adquiere especial importancia debido a la practicidad de los sistemas de recolección de energía. [14]

Cuanto mayor sea dicho rendimiento, menor será el área de colectores necesaria para producir una cantidad dada de hidrógeno y, consecuentemente, menores serán los costos 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 [15].

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 fotocatalisis 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 generando un impacto negativo en el ambiente [16], [17].

El proceso de fotocatalisis utiliza un semiconductor el cual a ponerlo bajo radiación de luz UV o solar, promueve la generación del par electrón-hueco, los cuales generan el radical hidroxilo sobre su superficie, el cual puede degradar los contaminantes orgánicos [18][19]. Un problema con la fotocatalisis es que se ve restringida por su baja eficiencia fotónica, pero el mayor problema que se presenta en este proceso es la rápida recombinación de cargas [20][21].

Una solución que se propuso para mitigar este problema es la combinación de la fotocatalisis con procesos electroquímicos, con esto se obtiene que el proceso separe mejor las cargas fotogeneradas, como resultado se promueve una mayor eficiencia en la conversión de fotones a electrones, para lograr este tipo de procesos se utiliza un fotoánodo por el cual se hace circular una corriente al mismo tiempo que se irradia con luz UV [22][23].

Anteriormente se ha reportado que al dopar el TiO_2 con metales nobles como oro (Au), plata (Ag), platino (Pt) y paladio (Pd), el valor energético de su banda prohibida se ve modificado y puede hacerse activo bajo luz visible, esta modificación en su estructura se da reemplazando un ion Ti^{4+} [24], provocando una mejora en la eficiencia en el desempeño de la degradación de alcoholes.

CAPÍTULO II

JUSTIFICACIÓN

Los procesos para obtener hidrógeno de manera industrial tienen dos grandes desventajas, son costosos y no son procesos amigables con el ambiente. El desafío es encontrar catalizadores activos, selectivos y estables para la reacción de electrolisis y llevar a cabo la producción de hidrógeno.

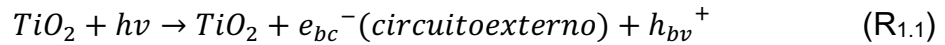
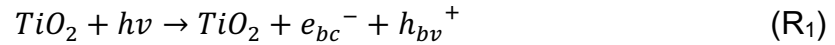
Actualmente los catalizadores usados en electrolizadores comerciales contienen grandes cargas de platino ($1-5 \text{ mg/cm}^2$) soportado en electrodos de carbón (Carbón Vulcan XC-72 de $250 \text{ m}^2/\text{g}$), el alto costo del platino es el principal obstáculo para la comercialización de estos electrolizadores[25], 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.

Algunos estudios han informado que la adición de un metal noble en la red del dióxido de titanio, tal como Pt, Pd, Au, Ag, 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.

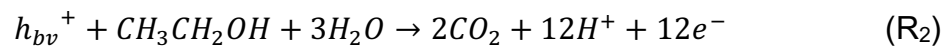
Se propone el uso de un alcohol como combustible en los electrolizadores y en celdas debido a que una molécula de un alcohol contiene más átomos de Hidrógeno en referencia a una molécula de agua (H_2O). El etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) es un alcohol de bajo costo, de uso común y de baja toxicidad, por lo cual es usado en celdas y electrolizadores para la obtención de hidrógeno.

De acuerdo a esto es propuesta una ruta de reacciones que un fotocatalizador de Pt-TiO₂ puede llevar a cabo 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 y de Pt-TiO₂ bajo irradiación UV.

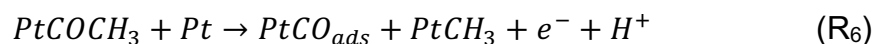
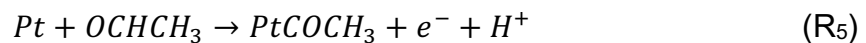
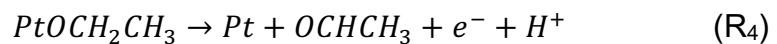
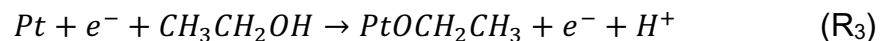
El dióxido de titanio al ser irradiado por una fuente de luz produce un par electrón-hueco por un tiempo definido (R₁), de igual modo al ser alimentado por una fuente de energía externa se produce el mismo resultado por efecto de polarización (R_{1.1}):



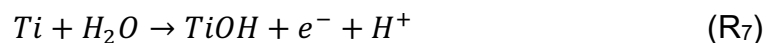
Este par electrón-hueco puede reaccionar con las moléculas del etanol en solución, en el caso del hueco este puede reaccionar con una molécula de etanol y una de agua (R₂), disociándolos a manera de producir dióxido de carbono (CO₂), hidrógeno (H⁺) y un flujo de electrones (e⁻).



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).

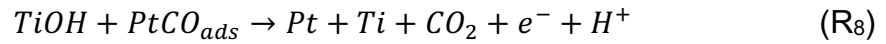


El titanio (Ti) presente en el catalizador reaccionará con moléculas de agua presentes en la solución, de modo que el titanio se hidroliza y libera un hidrógeno (H⁺) y un electrón (e⁻) (R₇).

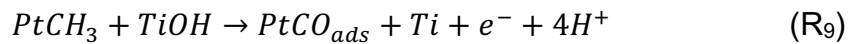


El titanio hidrolizado (TiOH) reaccionará con el monóxido de carbono adsorbido en la superficie del platino de modo que el grupo hidroxilo (OH⁻) que está unido al titanio oxidará al monóxido de carbono y como consecuencia formará dióxido de

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 reaccionara con el complejo formado entre platino y metano como producto de la reacción de oxidación del etanol (R_6), 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 (R_8).

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.

CAPÍTULO III

DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

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 [26].

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. [5], [27], [28]

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.

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. [5], [27], [28]

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) [29].

Actualmente ha sido reportado un mecanismo de síntesis a través de la sonoquímica [30]–[32] para la producción de distintos materiales, la modificación de la ruta de síntesis de semiconductores a través de la sonoquímica y observar sus propiedades es la principal motivación de estudio para el desarrollo de esta investigación, con lo cual se propone desarrollar un prototipo de un electrolizador que pueda llevar a cabo la reacción de oxidación de un alcohol primario para la obtención de hidrógeno y que este tenga un mejor desempeño cuando el material catalizador sintetizado a través de sonoquímica ($\text{TiO}_2\text{-Pt}$) es iluminado con luz.

CAPÍTULO IV

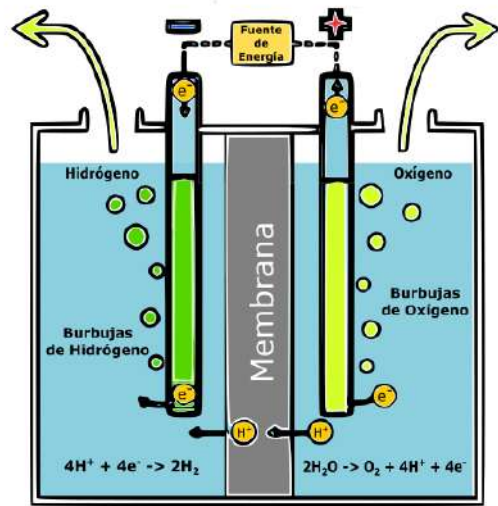
FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Electrolizador

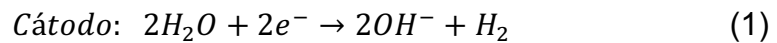
Para la producción de hidrógeno la electrólisis del agua es una tecnología conocida en la que se lleva investigando muchos años, la electrólisis es el proceso que separa los elementos de un compuesto por medio de la electricidad [33], este proceso se da en un dispositivo comúnmente llamado electrolizador [34]. El proceso de electrolisis 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 [9].

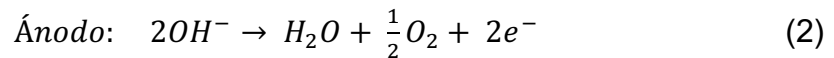
Los electrolizadores con membrana de intercambio protónico (PEM: Protonic Exchange Membrane) (Figura 1) son un tipo de celda que contiene una membrana, la cual es fabricada generalmente en un polímero conductor de protones, la membrana conduce los protones hacia el cátodo debido a la composición química 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 es el abastecimiento de energía [6]. Los electrolizadores tipo PEM se conforma de tres partes fundamentales: Ánodo, Cátodo y una Membrana polimérica.



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 [35]–[37].

Fotocatalisis

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 [38].

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 [39].

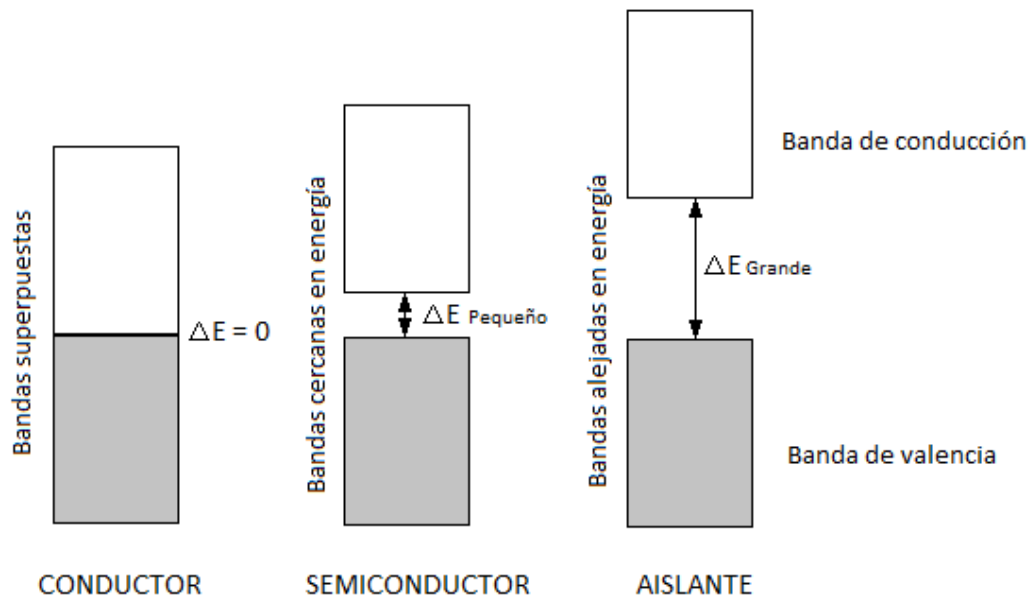
La IUPAC define a la fotocatalisis como: “El cambio en la velocidad de una reacción química bajo la acción de la radiación ultravioleta, visible o infrarroja, en presencia de una sustancia que absorbe la luz y participa en la transformación química de los participantes de la reacción” [40].

También puede 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 contaminante a través de un estado excitado o bien mediante la aparición de pares electrón-hueco.[41]

La fotocatalisis heterogénea es un proceso el cual ocurre cuando un semiconductor fotocatalítico se irradia con energía en forma de luz es decir absorbe fotones con una energía igual o mayor a su energía de activación (E_g), con esto se promueve el movimiento de cargas (electrones) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), lo cual genera pares electrón/hueco [20], [42]–[45].

Semiconductores

Los materiales se pueden clasificar de acuerdo a su resistividad en conductores, aislantes y semiconductores [46][47]. 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.)



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 [48], [49].

Dióxido de Titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio (TiO₂), 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 [50]. 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 [51].

El óxido de titanio presenta tres fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita (Figura 3), la fase cristalina más estable es el rutilo [52]. La estructura de la fase anatasa del TiO₂ tiene una estructura cristalina que corresponde al sistema tetragonal y se utiliza mayormente en aplicaciones fotocatalíticas bajo radiación UV. La fase rutilo de TiO₂ tiene una estructura tetragonal y la fase brookita de TiO₂ tiene una estructura cristalina ortorrómbica [53].

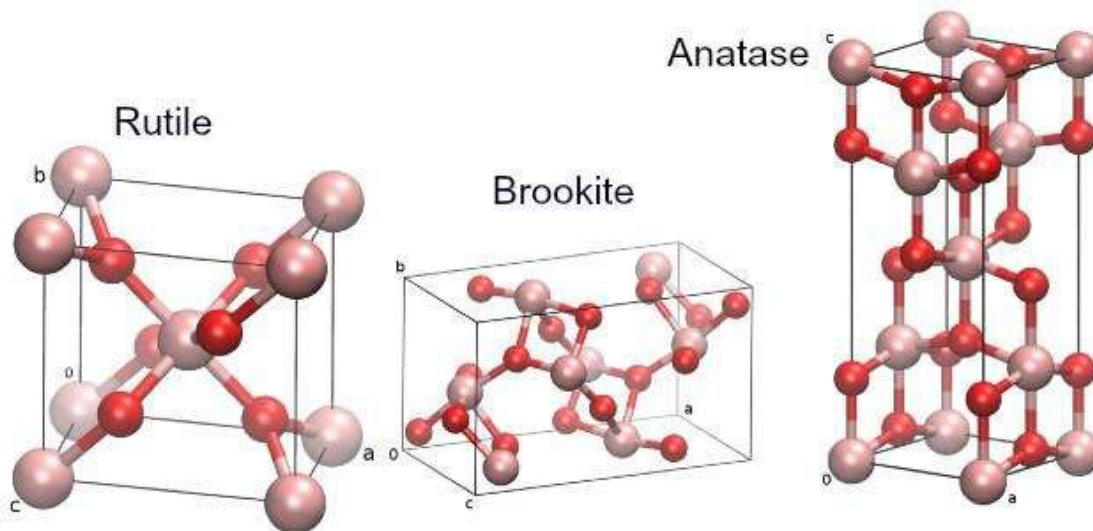


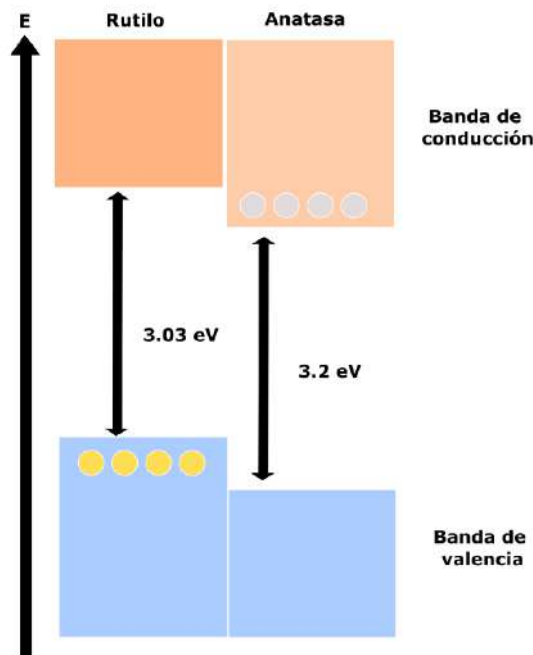
Figura 3. Fases cristalinas del TiO₂ (Anatasa, Rutilo y Brookita). [51]

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 TiO₂, 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 [54][53].

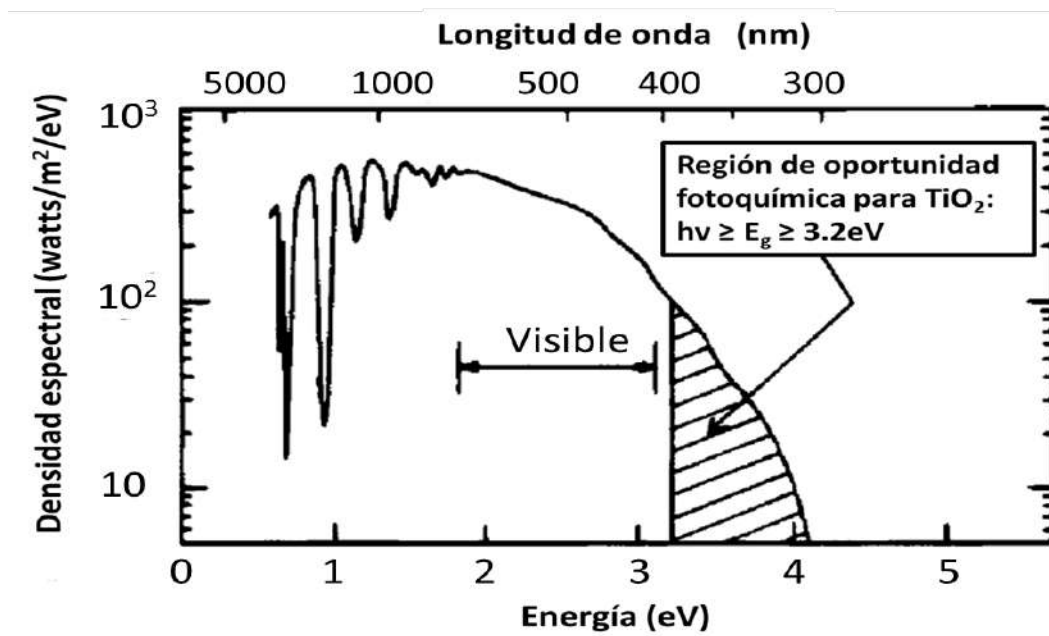
El TiO_2 tiene un valor de band gap de 3.2 eV para la fase anatasa y 3.0 eV para la fase rutilo (Figura 4), correspondiente a la región de radiación de UV cercano (< 380 nm) [55]. Debido a sus propiedades es el fotocatalizador mas empleado y actualmente se utilizar para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua [56]. La característica principal del proceso fotocatalítico es que rompe las moléculas orgánicas complejas en moléculas simples como dióxido de carbono y agua [57][58].

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 [59].

Para su aplicación en fotocatalisis solar, considerando el espectro solar (Figura 5), el TiO_2 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.



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 [52].

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 [60]–[64]. 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 [65].

Cuando un semiconductor catalítico se dopa con algún metal de transición, este puede ampliar la respuesta al espectro de luz en el rango visible. A su vez pueden promover una mejora en la eficiencia de la actividad fotocatalítica, debido a la mejora de la relación entre la captura efectiva y la velocidad de recombinación. Algunos metales como el hierro y el vanadio inhiben los procesos de recombinación, así mismo, metales como platino, oro y plata mejoran aún más la eficiencia del proceso a concentraciones menores al 5% [66], [67].

Para obtener una separación óptima de los pares electrón/hueco (Figura 6), el potencial a través de la zona de carga espacial no debe caer por debajo de los 0.2V. Por lo cual, la cantidad de dopante es un factor que influye directamente en la velocidad de la recombinación, respecto a la ecuación

$$W = \left(\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN_d} \right) \quad (3)$$

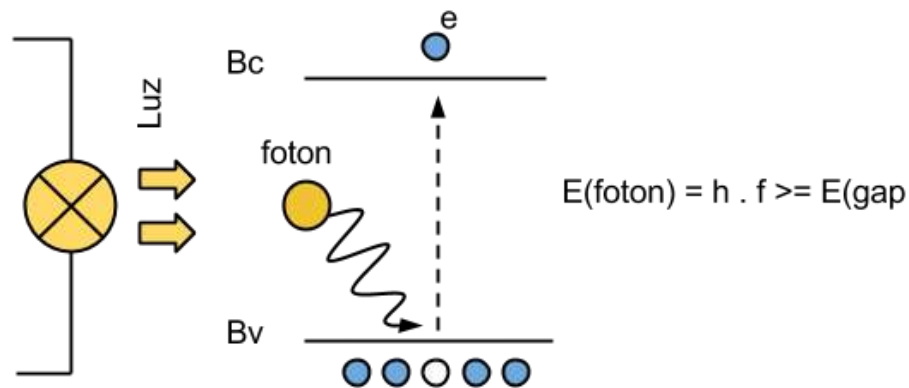


Figura 6. Efecto par electrón-hueco.

Donde, W es el espesor de la zona de carga espacial, ϵ es la constante dieléctrica del material, ϵ_0 pertenece a la constante dieléctrica del vacío, e la carga del electrón y N_d el número de átomos donantes. Cuando el valor de W se aproxima a la profundidad de penetración de la luz en el sólido, todos los fotones que son absorbidos generan pares que se separan eficientemente[68]–[70].

La presencia de dopantes metálicos en la red cristalina del óxido de titanio influencia 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 [52].

Fotoelectroquímica

La electroquímica es la rama de la química que se ocupa de la interrelación de los efectos eléctricos y químicos. Una gran parte de este campo se ocupa del estudio de los cambios químicos causados por el paso de una corriente eléctrica y la producción de energía eléctrica por reacciones químicas.

Uno de los principales problemas de la fotocatalisis heterogénea es que este proceso tiene una eficiencia fotónica baja, esto es debido a la rápida recombinación del par electro/hueco [20], [23], [71]–[74].

Una solución para este problema se encuentra en los procesos electroquímicos avanzados de oxidación (PEAO) [75]. La combinación de los procesos fotocatalíticos con los electroquímicos se conocen como fotoelectrocatalisis (FEC) [75], [76], aquí se utiliza el semiconductor como fotoánodo, el cual se irradia con luz y simultáneamente se le agrega un potencial eléctrico externo, con esto se puede separar las cargas del par electrón/hueco y mejora el rendimiento del proceso.

Las reacciones que ocurren en este proceso son las siguientes:

Excitación del semiconductor con luz



En el ánodo



En el contraelectrodo



La reacción completa



Los electrones excitados son transferidos hacia la especie reducible, a medida que el catalizador acepta electrones de la especie oxidable que ocuparan los huecos; de esta manera, el flujo neto de los electrones será nulo y el catalizador permanecerá inalterado, y generara reacciones de óxido-reducción que provocan la degradación y la mineralización de la sustancia tratada [47].

El comportamiento de un fotocatalizador y su capacidad para aprovechar el rendimiento de los fotones convertidos a electrones puede ser estudiado a través de una celda electroquímica haciendo uso de una fuente de luz convencional, por ello el nombre “foto-electroquímica”, pues las técnicas de trabajo son las mismas pero el experimento se lleva a cabo bajo un ambiente donde uno de los electrodos (trabajo), es expuesto a una radiación constante de luz y pueden observarse los cambios en el comportamiento del material de acuerdo a la luz que incide sobre este. [35] [42]

Sonoquímica

La sonoquímica es un campo de la ciencia que se ocupa de los fenómenos y reacciones inducidos por las ondas de choque generadas por la liberación de la presión localizada y por los radicales formados en y/o alrededor de las burbujas provenientes de la descomposición térmica de las moléculas en el sistema, ambos propiciados por la cavitación acústica [78]. La cavitación acústica involucra la formación, el crecimiento y colapso de la burbuja acústica como se ilustra en la Figura 7. Cuando se aplica ultrasonido a una solución en esta se generan zonas de baja y alta presión de acuerdo a la compresión y expansión periódica.

Las moléculas de aire disueltas en la solución se difunden para formar burbujas en el ciclo de baja presión. Al llegar al siguiente ciclo, la alta presión externa comprime la burbuja y la materia dentro violentamente. Este proceso de crecimiento y compresión de burbujas continúa hasta que la presión externa domina y la burbuja

colapsa. Conforme la burbuja se contrae, la materia con alta energía que se encuentra dentro emite luz de entre 200 y 800 nm por alrededor de 100 ps. Este fenómeno se conoce como sonoluminiscencia y puede ser utilizado para analizar las condiciones dentro de la burbuja acústica. Se ha calculado que la presión y temperatura dentro de la burbuja alcanzan hasta 1000 atm y 5000 K durante la cavitación.

En la región central (durante el colapso) conocida como “hotspot” existen colisiones de partículas que generan energías de alrededor de 13 eV. Hay casos de ionización extrema y consecuente formación de plasma dentro de la burbuja de cavitación, con diferentes químicos y solventes. Incluso hay evidencia de fusión nuclear durante la cavitación, lo que la volvería una herramienta simple y viable para estudiar este fenómeno. [79]

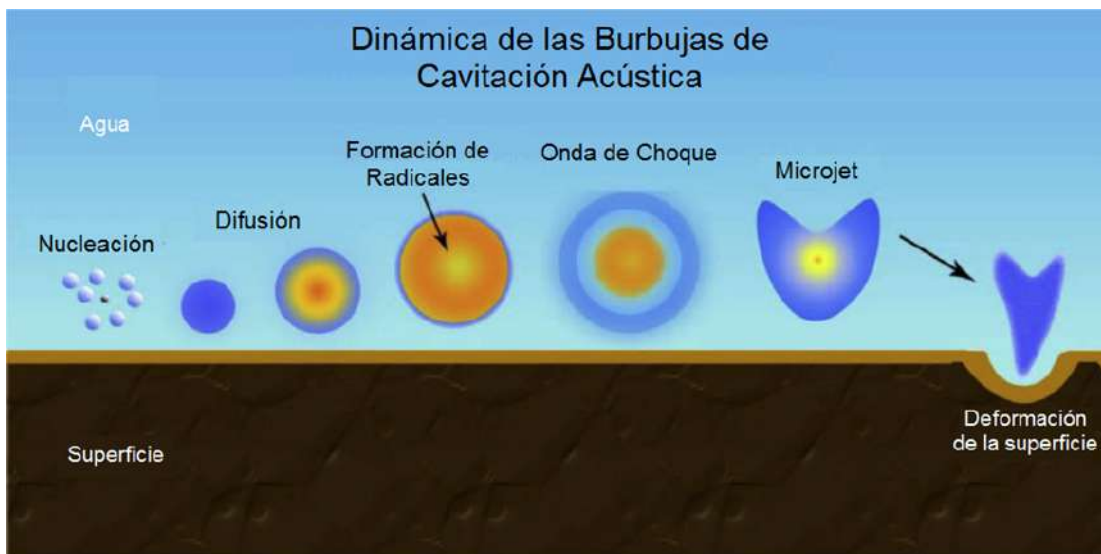


Figura 7. Mecanismo de la burbuja durante la cavitación acústica.

Tanto los fenómenos químicos como los fenómenos físicos que se presentan durante la cavitación son útiles y pueden ser aprovechados. En primera instancia la cavitación acústica puede ser manipulado utilizando las sustancias químicas apropiadas (basándose en su presión de vapor) ya que los iones y radicales que se generan en la burbuja provienen de la solución misma. Por otro lado, están los fenómenos de implosión debido a la presión del ambiente o la explosión debida a los bordes. La explosión de las burbujas produce microjets que ofrecen distintas

aplicaciones mientras que la implosión produce ondas de choque que aceleran el soluto no disuelto y las partículas de impureza a cientos de metros por segundo. Las colisiones a esta velocidad producen cambios estructurales que pueden ser usados para varios propósitos. Los materiales frágiles se rompen produciendo partículas finas en un proceso llamado sonofragmentación. [80]

Gracias a los fenómenos mencionados anteriormente se ve propiciada la síntesis sonoquímica de diferentes tipos de materiales nanoestructurados consistentes de metales y sus óxidos, aleaciones, semiconductores, polímeros y a base de carbono. Creando nanopartículas con diferente morfología (cúbicas, hexagonales, triangulares, core@shell, etc.) al igual que fibras con geometrías interesantes (en forma de cinturón). [81]

CAPÍTULO V

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

A partir del uso de energía sónica y/o de microondas será posible modificar estructuralmente el TiO_2 con Platino mejorando su actividad fotocatalítica y así poder proponer un prototipo de electrolizador dónde estos materiales puedan ser usados.

Objetivo General

Proponer el diseño de un prototipo de electrolizador con electrodos iluminados para aprovechar el para electrón-hueco generado por la excitación de la luz solar sobre el catalizador sintetizado por sonoquímica.

Objetivos específicos

1. Sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con platino a diferentes porcentajes en peso mediante sol-gel asistido por sonoquímica y/o a microondas.
2. Caracterizar el material por técnicas fisicoquímicas (Difracción de Rayos X, Raman, Microscopías SEM y TEM, Reflectancia Difusa (UV-Vis) y EDS).
3. Caracterizar el material por técnicas electroquímicas con el fin de determinar los parámetros Electrocinéticos del material catalizador. (Voltamperometría Lineal, Voltamperometría cíclica, Cronoamperometría y Electrodo de disco rotatorio).
4. Evaluar la capacidad fotocatalítica de las nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con platino en la oxidación de alcoholes para la producción de hidrógeno.
5. Elaborar electrodos con base nanopartículas de dióxido de titanio dopadas con platino y platino – carbono para el proceso de electrolisis.
6. 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.

CAPÍTULO VI

METODOLOGÍA

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 [82]. 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 [57].

Síntesis de los materiales.

La ruta crítica de la síntesis se encuentra esquematizada en la Figura 8.



Figura 8. Diagrama de la metodología empleada para la síntesis del material TiO_2 -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 [83]. La solución TTIP-alcohol se debe de llevar a cabo bajo atmósfera inerte y temperatura ambiente. Durante la reacción de hidrólisis, se agregará el dopante, di-nitrosulfatoplatinato (99.9% Sigma-Aldrich), en una cantidad a correspondiente al 1, 3, 5, 7 y 10 porcentaje en peso (%wt) disuelta en agua, seguido de 5 ml a 0.01M de borohidruro de sodio (NaBH_4) añadiéndolo gota a gota.

Para la síntesis sol-gel sonoquímica:

Después del proceso sol-gel, el material será expuesto a un tiempo de 30 minutos de sonoquímica, usando un sonotrodo Hielscher UP200Ht, en condiciones de amplitud al 100%, potencia al 100% y la cavitación al 30% de acuerdo al experimento.

El material sintetizado por sol-gel y sol-gel asistido por sonoquímica 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 9).



Figura 9. Muestras de Pt-TiO_2 a diferentes concentraciones de platino después de la calcinación a 550°C.

Caracterización de los materiales.

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 Ocean Optic Flame Spectrometer, y mediante la función de Kubelka-Munk.

Para el estudio de la estructura cristalina se realizó un análisis de difracción de rayos X usando un equipo de difracción Bruker D2 Phaser con un tubo sellado de cobre que genera radiación de Cu K_{α} ($\lambda = 1.5409 \text{ \AA}$) dentro de los ángulos de Bragg $0^{\circ} < 90^{\circ}$ en pasos de 0.02° .

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.

Además, los polvos serán caracterizados electroquímicamente, el tratamiento consistirá en depositar una película delgada del material fotocatalítico sobre un vidrio conductor FTO para poder determinar su fotoactividad de acuerdo a su comportamiento a través de las técnicas de Voltamperometría Lineal, Voltamperometría cíclica y Cronoamperometría bajo su exposición a una fuente de luz, usando un equipo potenciostato Biologic S50//150, una lámpara ASB-XE-175 Xenon Fiber Optic Light Source y un monocromador SP CM110.

Evaluación de los materiales.

Los polvos sintetizados serán probados bajo un sistema de agitación constante en presencia de luz UV y luz solar, en una solución ácida con alcohol, durante tiempos que varían de 5 a 4 hrs con intervalos de 10 min donde se tomará registro del volumen de gas generado.

Se fabricarán electrodos de trabajo de acuerdo al porcentaje en peso de platino presente en el polvo, estos electrodos se montarán en una celda fotoelectroquímica para ser probados mientras son iluminados con una fuente de luz bajo diferentes longitudes de onda.

Los electrodos serán evaluados con diferentes técnicas electroquímicas para observar su comportamiento, estabilidad y fotoactividad de acuerdo a las concentraciones de platino para cada material sintetizado.

Infraestructura disponible para la realización del proyecto

La realización del proyecto se efectuará dentro del Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales, ubicado en el edificio de laboratorios dentro del Campus Aeropuerto de la Universidad Autónoma de Querétaro, y contando con una estancia de Investigación en el Laboratorio de Energías Alternativas dentro de la Universidad de Columbia Británica (UBC) en Vancouver, Canadá.

Evaluación fotoelectroquímica

El sistema experimental fue diseñado y ensamblado en el laboratorio CERC (Figura 10), la celda fotoelectroquímica (PEC) fue diseñada en 3D y fabricada utilizando teflón y una ventana de cuarzo a través de una máquina CNC.

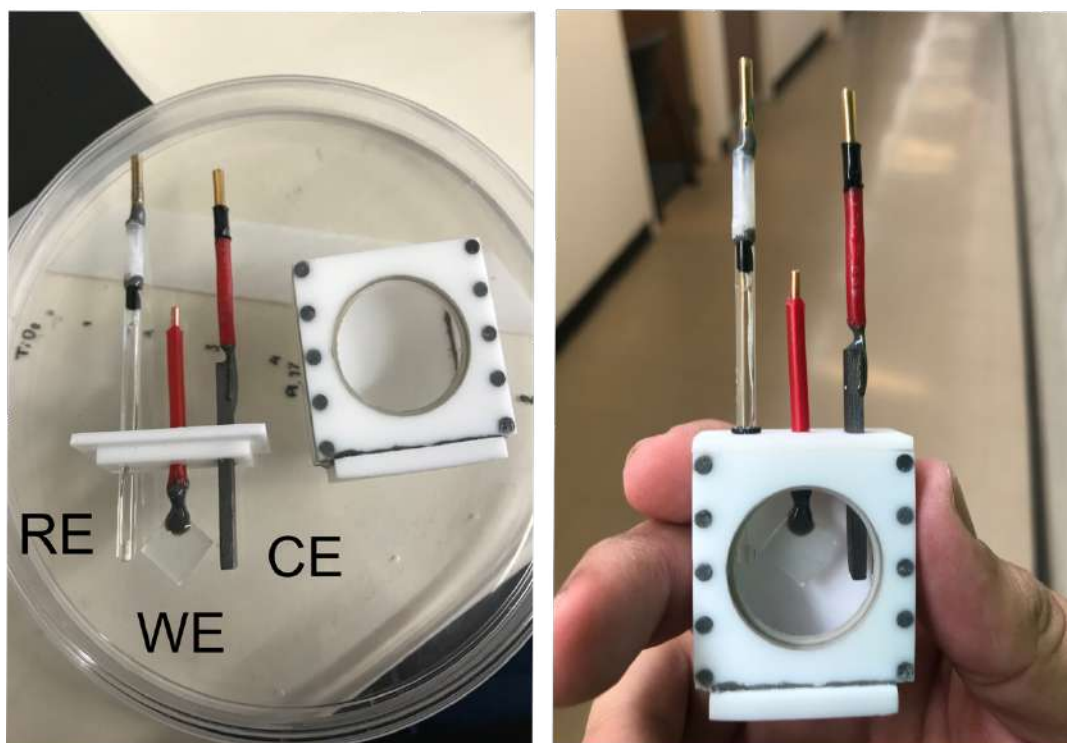


Figura 10. Celda fotoelectroquímica para la evaluación de los fotocatalizadores.

Los electrodos de trabajo fueron preparados haciendo tintas catalíticas con una carga del material de $0.1\mu\text{g}$ y un 1ml de alcohol isopropílico de acuerdo a la literatura [84], las tintas fueron sonicadas durante 30 minutos para lograr una dispersión correcta. Los FTO con la película del material depositado fueron tratados en una mufla a 100° durante 30 minutos para lograr una mejor adherencia entre la película depositada y el recubrimiento conductor del FTO. Para formar los electrodos, los FTO se unieron a un cable de cobre usando tinta de plata para lograr una buena conducción entre el cable y la película, se sello el contacto conductor con un sello acrílico y resina epóxica para asegurar que el cobre no sería un problema en los análisis. (Figura 11)

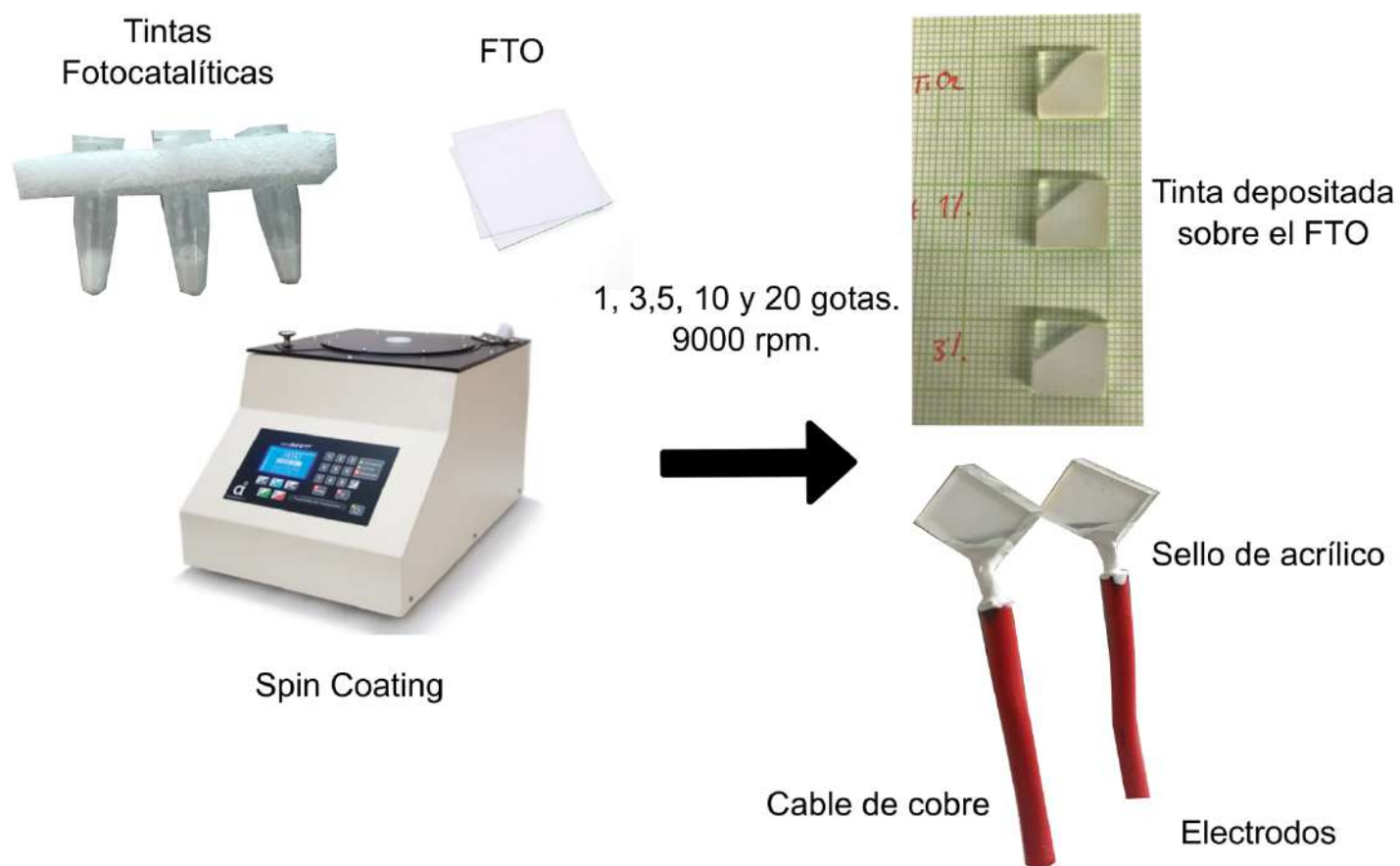


Figura 11. Elaboración de los electrodos de trabajo a través de spin-coating.

El sistema de evaluación fotoelectroquímica (Figura 12 y 13) de los materiales constaba en una celda de 3 electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo), una fuente de Xenón unida a un monocromador, un potenciostato y una computadora con una interfaz para poder trabajar con todos los equipos de manera conjunta, el electrodo de trabajo es un vidrio FTO con una película del material depositada, la celda se encontraba expuesta a un haz luz, que salía directamente de la lámpara de Xe y atravesaba el monocromador con el fin de usar los prismas dentro del monocromador para poder obtener la luz de onda deseada y trabajar directamente sobre el electrodo expuesto en la celda.

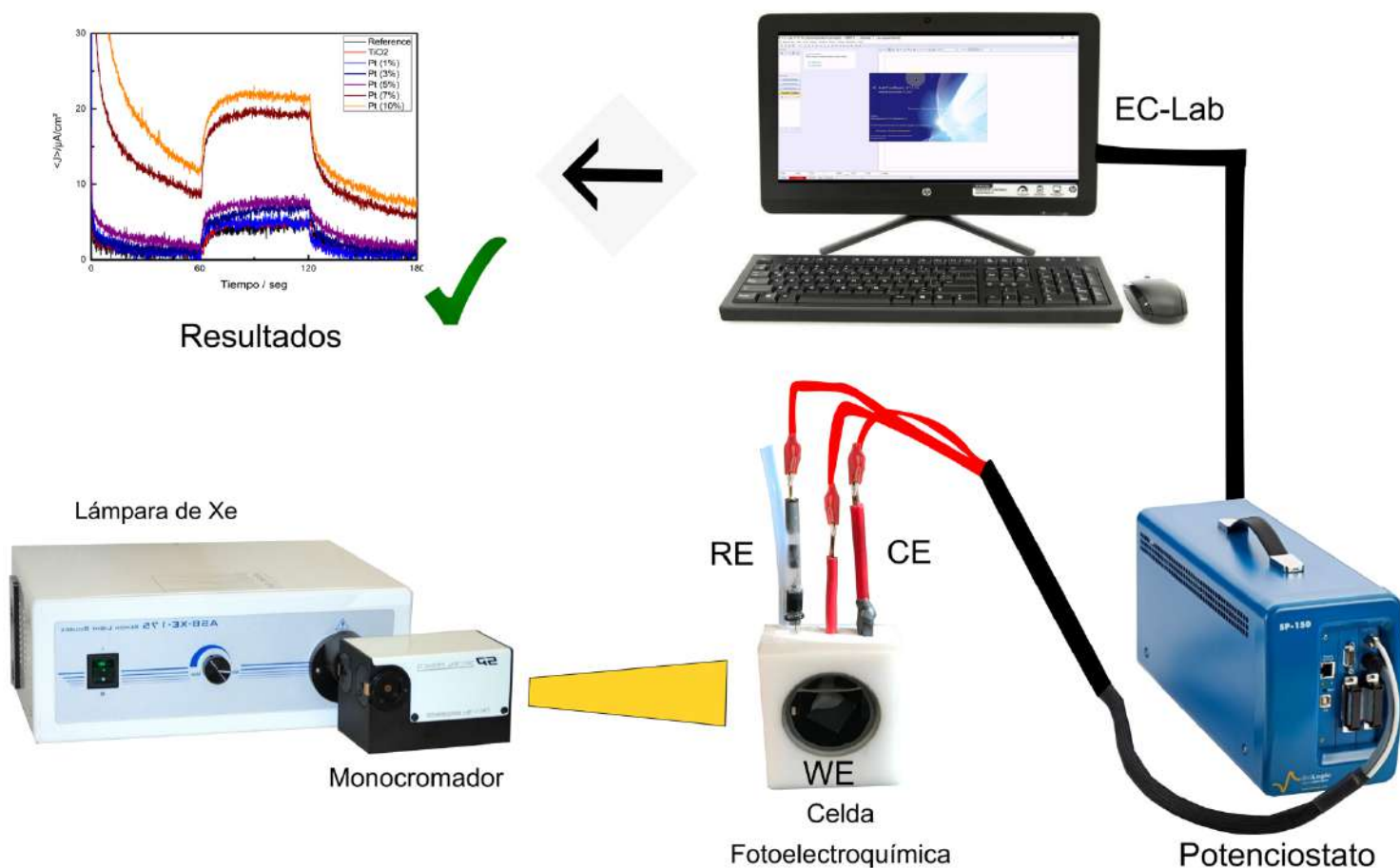


Figura 12. Sistema de evaluación fotoelectroquímica de los electrodos en la celda tipo PEC.

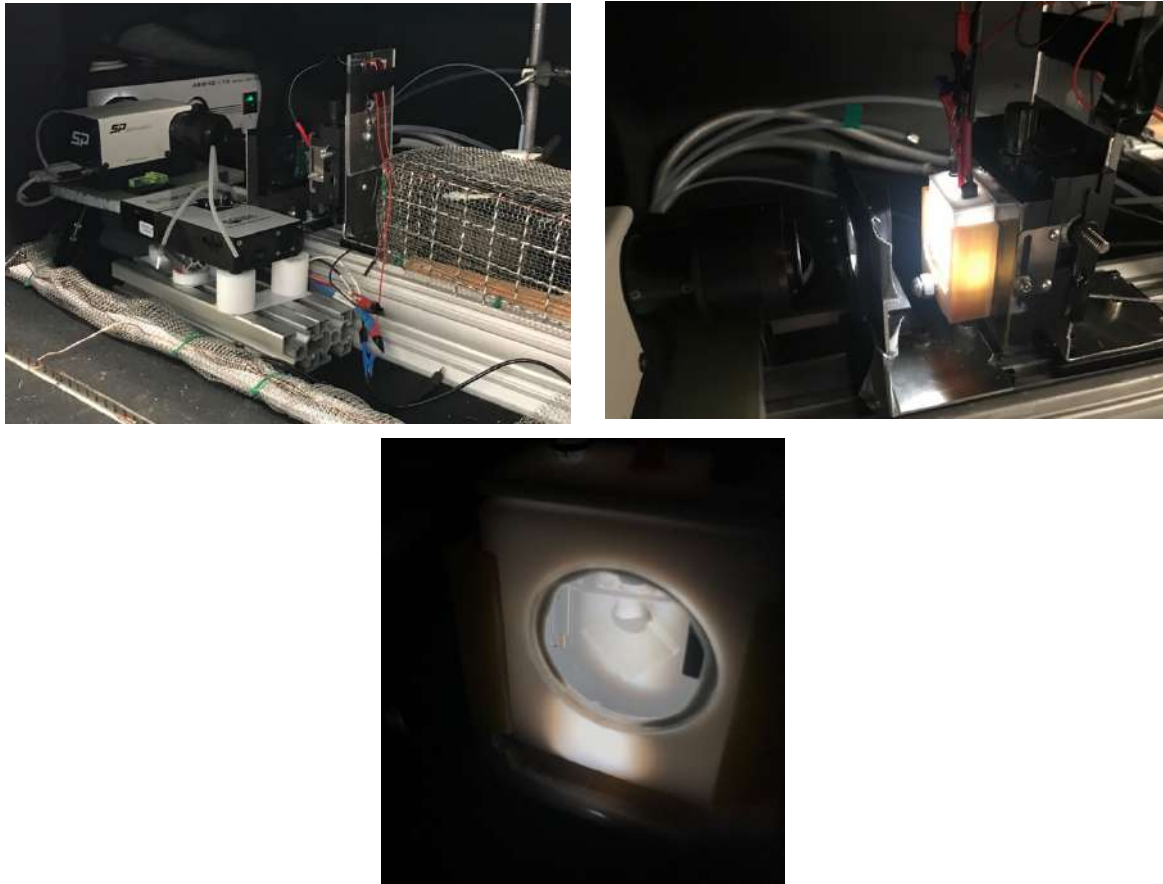


Figura 13. Sistema de evaluación fotoelectroquímica de los electrodos.

Las pruebas electroquímicas fueron realizadas en un ambiente ácido ($0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$) en una celda fotoelectroquímica con un vidrio de cuarzo (Figura 14).

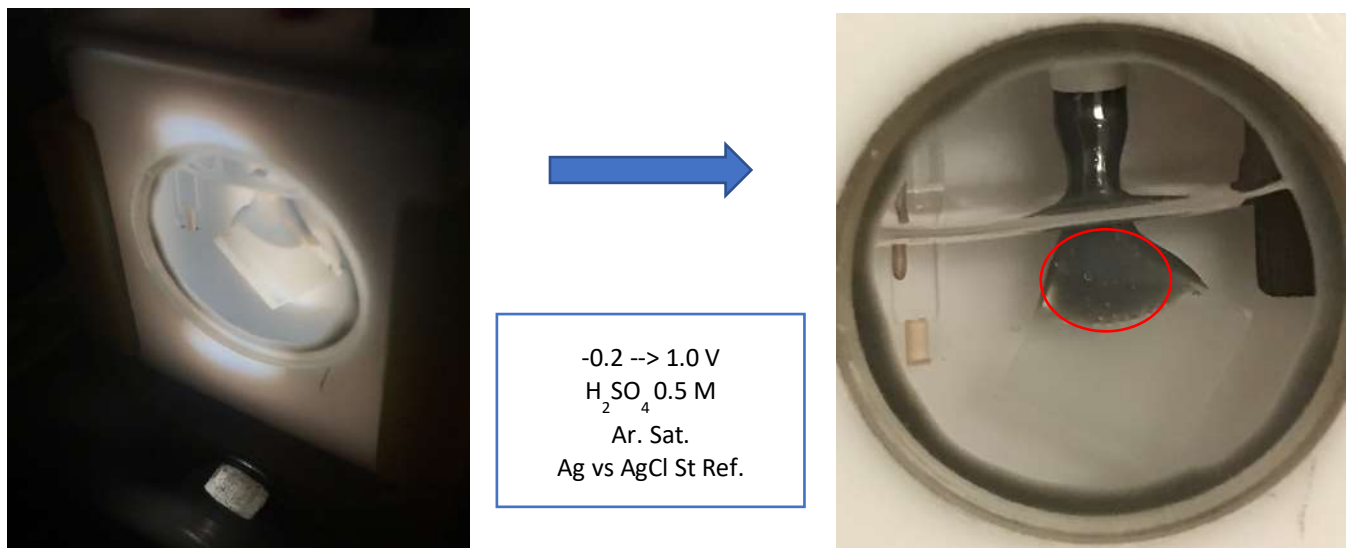


Figura 14. Celda fotoelectroquímica durante el experimento.

CAPÍTULO VII

Caracterización Físicoquímica del Material

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 15 muestra las micrografías obtenidas por TEM de las nanopartículas de TiO_2 (a) y de $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ al 1%wt (b), 3%wt (c), 5%wt (d), 7%wt (e) y al 10%wt (f). Es posible apreciar que el material posee una morfología en forma de partículas esféricas, se realizó la medición del tamaño de partícula (Tabla 1) a través de una plataforma computacional (ImageJ), obteniendo un tamaño promedio de 16.939 nm, corroborando que las nanopartículas entran en el régimen de los nanómetros.

A simple vista 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 1. Valores del tamaño de partícula de las muestras de $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ sintetizadas por SG-SQ.

Muestra	Tamaño de Partícula (nm)
TiO_2	13.2
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (1%wt)	14.52
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (3%wt)	17.621
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (5%wt)	18.91
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (7%wt)	19.743
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (10%wt)	17.541
Promedio	16.399

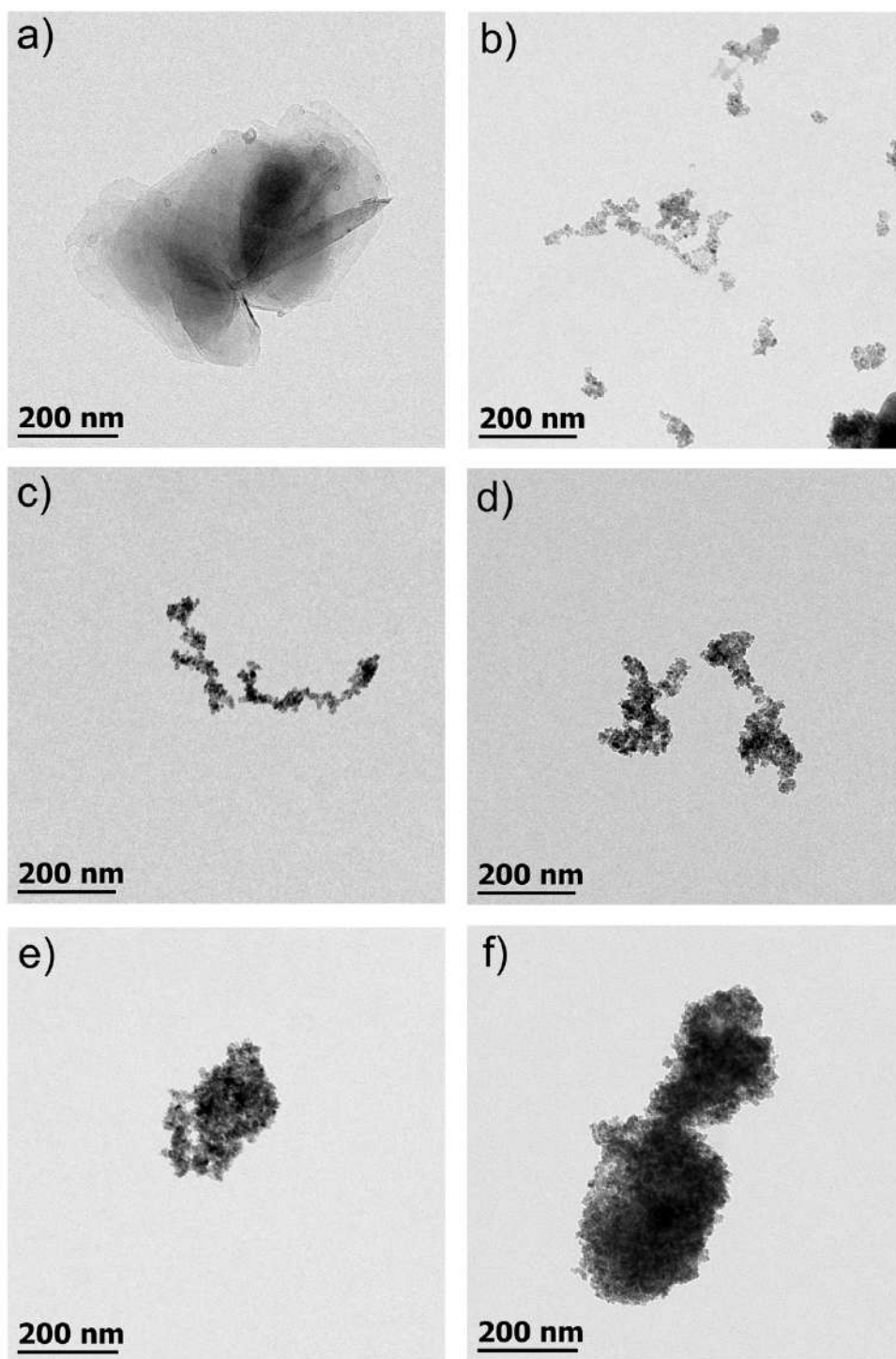


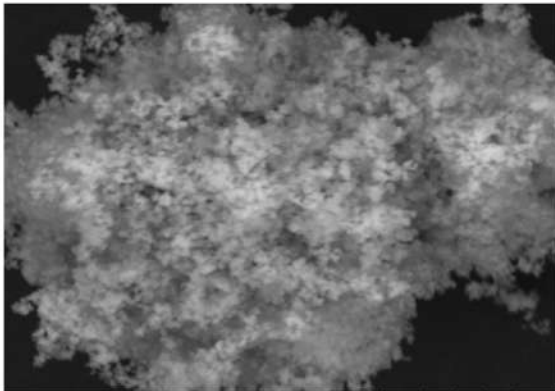
Figura 15. Imágenes obtenidas por TEM para TiO_2 (a) y de TiO_2 -Pt al 1%wt (b), 3%wt (c), 5%wt (d), 7%wt (f), y al 10%wt (g).

Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).

El análisis de microscopía electrónica de barrido se realizó, para conocer la morfología del fotocatalizador sintetizado. Las figuras 16 y 17 muestra las micrografías obtenidas por SEM de las nanopartículas de TiO_2 y de $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ al 1%wt (b), 3%wt (c), 5%wt (d), 7%wt e) y al 10%wt (f).

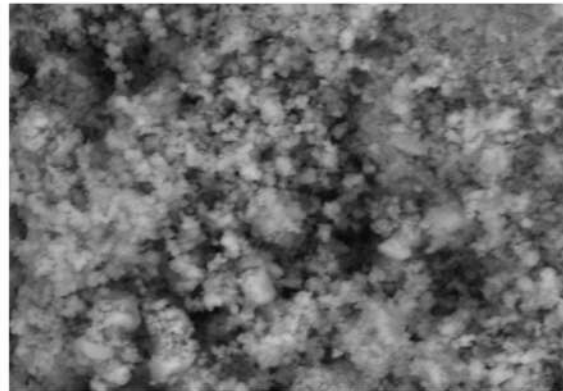
Con un acercamiento a 20 μm se puede observar que el fotocatalizador presenta una morfología en forma de lo que pudieran ser cúmulos de partículas muy pequeñas en forma de cristales de diferentes tamaños (Figura 16.), lo que se considera como una morfología no definida, este tipo de morfología se presenta 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. Como referencia es posible observar que al alejarse a 200 μm (Figura 17.), las pequeñas partículas dan paso a lo que se podrían considerar cristales de mayor tamaño con formas distintas y de diferente tamaño. Con ambas micrografías es posible observar que hay partículas muy pequeñas al aglomerarse dan paso a lo que podrían ser cristales de un mayor tamaño.

a) TiO₂



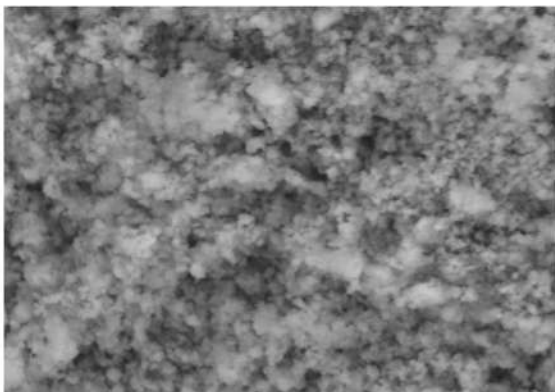
M00002 2019/01/15 L D3.9 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

b) TiO₂-Pt (1%)



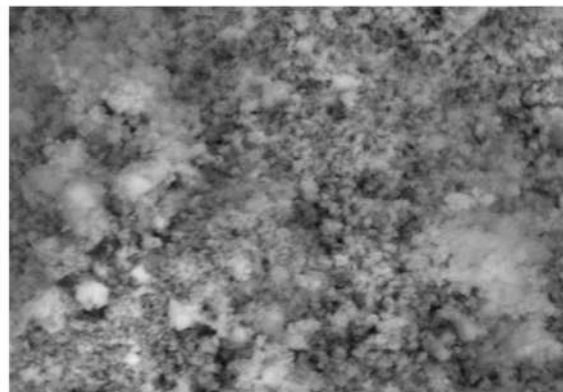
M10011 2019/01/15 L D3.8 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

c) TiO₂-Pt (3%)



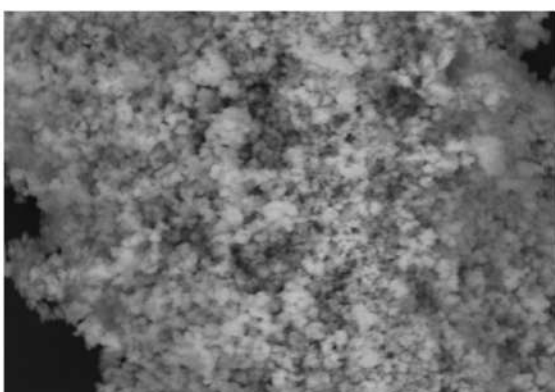
M20019 2019/01/15 L D3.9 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

d) TiO₂-Pt (5%)



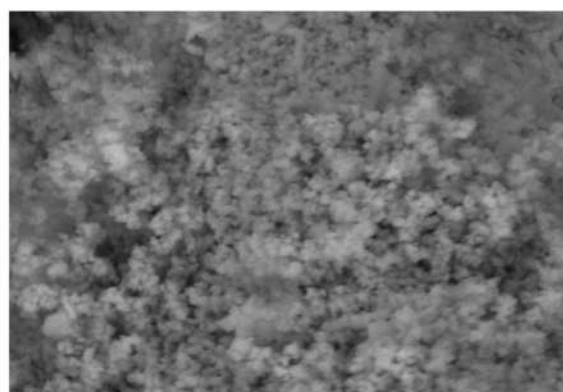
M30027 2019/01/15 L D4.0 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

e) TiO₂-Pt (7%)



M40002 2019/01/18 L D4.0 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

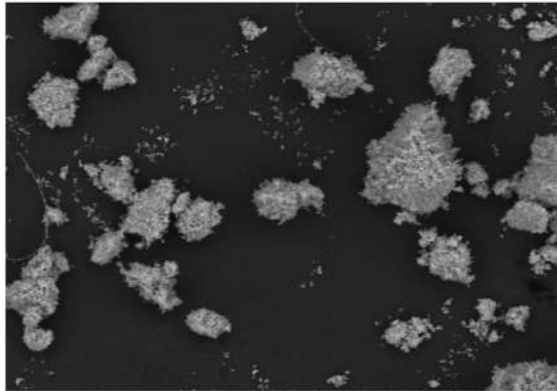
f) TiO₂-Pt (10%)



M50011 2019/01/18 L D4.0 x5.0k 20 um
CGEO, UNAM

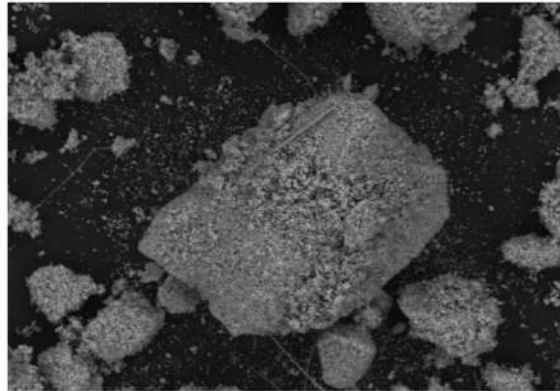
Figura 16. Imagen obtenida por SEM para TiO₂ a 20 μm.

a) TiO₂



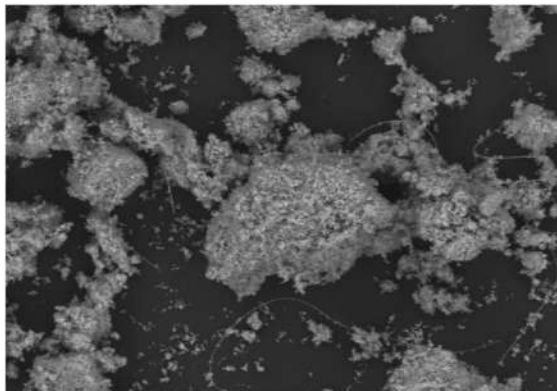
M00004 2019/01/15 L D3.9 x500 200 um
CGEO, UNAM

b) TiO₂-Pt (1%)



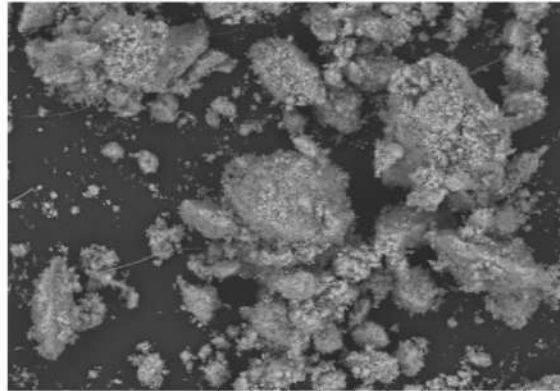
M10014 2019/01/15 L D3.8 x500 200 um
CGEO, UNAM

c) TiO₂-Pt (3%)



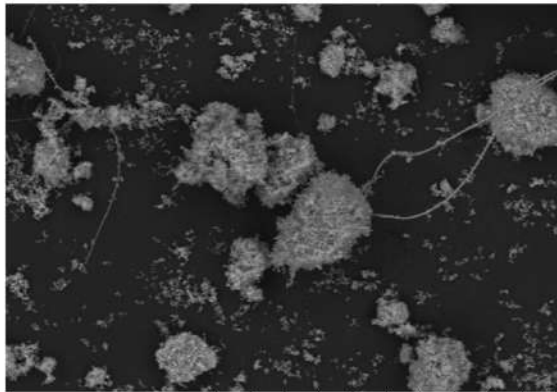
M20022 2019/01/15 L D3.9 x500 200 um
CGEO, UNAM

d) TiO₂-Pt (5%)



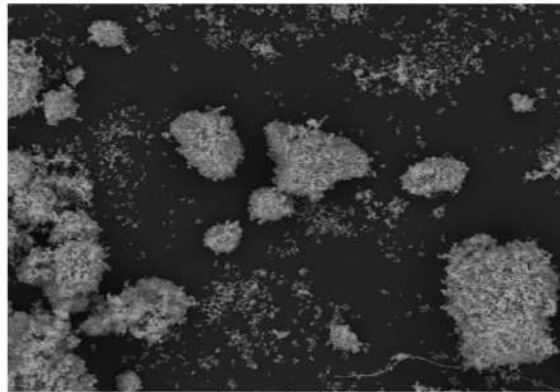
M30030 2019/01/15 L D4.0 x500 200 um
CGEO, UNAM

e) TiO₂-Pt (7%)



M50014 2019/01/18 L D4.0 x500 200 um
CGEO, UNAM

f) TiO₂-Pt (10%)



M40005 2019/01/18 L D4.0 x500 200 um
CGEO, UNAM

Figura 17. Imagen obtenida por SEM para TiO₂ a 200 μ m.

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 18.) y empleando la ecuación de Kubelka-Munk [85], [86]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} = \frac{Ac}{s} \quad (8)$$

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 2, 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 en referencia al valor reportado por la literatura (3.2 eV) al tener una carga del metal (3.07 eV para 5% de carga de Platino) noble sobre el fotocatalizador.

La disminución del band gap nos dice que el fotocatalizador requiere una menor energía para activarse, la menor energía de band gap fue de 3.01 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 2. Valores de band gap de las diferentes muestras de TiO₂-Pt.

Muestra	Bandgap (eV)
TiO ₂	3.01
Pt (1%)	3.07
Pt (3%)	3.10
Pt (5%)	3.07
Pt (7%)	3.09
Pt (10)	3.12

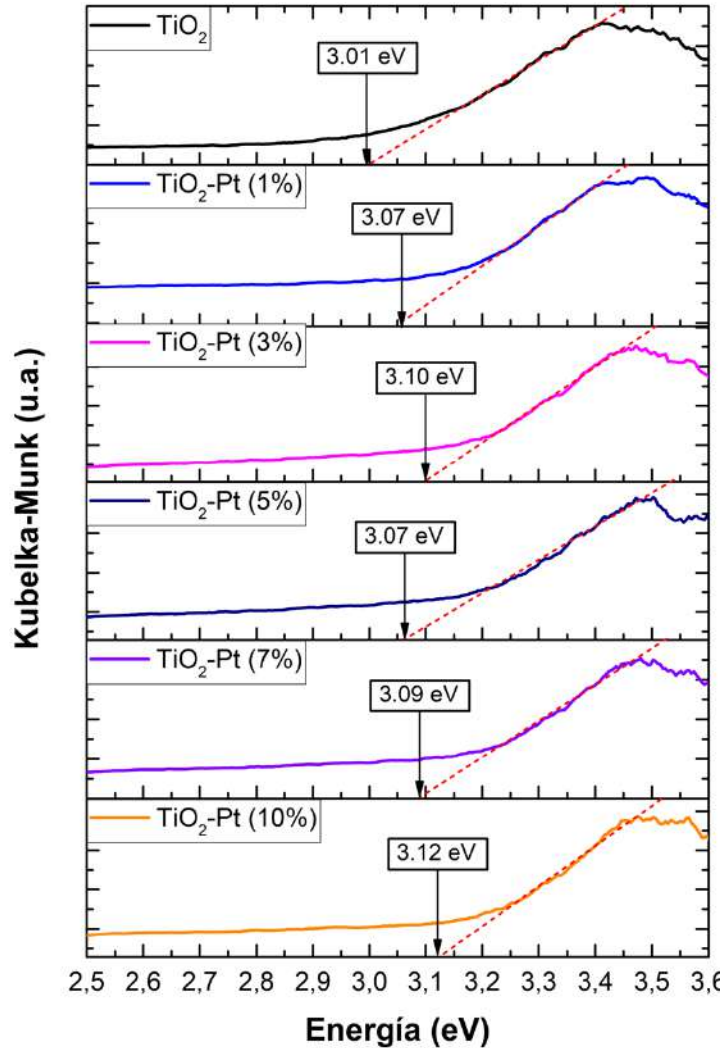


Figura 18. Gráficos de T_{auc} obtenidos a través del método Kubelka-Munk para el cálculo de band gap del TiO_2 -Pt en diferentes %wt de Pt.

La reducción del band gap por la adición del platino nos indica que el platino podría estarse añadiendo a la estructura cristalina del TiO_2 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.

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 19 que se obtuvieron materiales cristalinos y que presentan las señales características del TiO₂ 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 ($2\theta = 27.46^\circ, 36.11^\circ, 41.27^\circ, 54.37^\circ, 69.07^\circ$), las difracciones detectadas 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 7%wt de platino dentro del fotocatalizador.

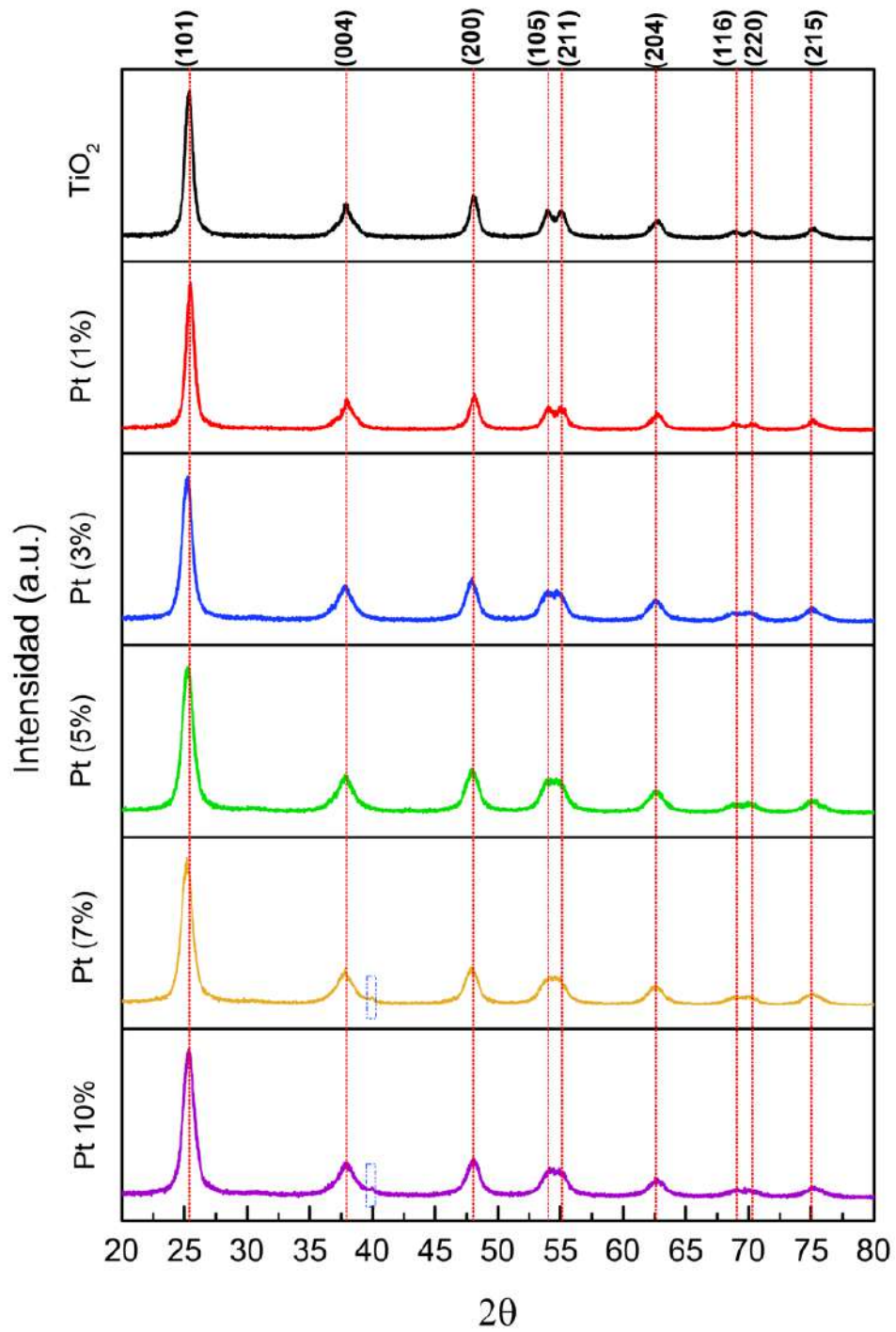


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores de TiO₂-Pt en diferentes %wt de Pt.

El ruido en los difractogramas 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):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (9)$$

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 3) 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 3. *Tamaño de cristalito de las diferentes muestras de $\text{TiO}_2\text{-Pt}$.*

Muestra	Tamaño de Cristalito (nm)
TiO_2	10.18
$\text{TiO}_2\text{-Pt}$ (1%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

Debido a que el método de Debye Scherrer presenta algunas incongruencias en su relación al sistema ($1/\cos\theta$), se ha propuesto el uso de otra función que pueda integrar señales que se encuentren muy cerca una de otra, mediante una relación muy sencilla de tipo lineal como es el gráfico de Williamson-Hall que correlaciona el tamaño del cristal, las microdeformaciones del mismo y también mezclando ambos efectos mencionados, se puede evaluarlos de manera cualitativa y semicuantitativa [87], [88].

Este método es muy sencillo y principalmente tiene un enfoque cualitativo, supone un comportamiento de tipo lineal al considerar que el ancho integral B / FWHM, es la suma de las contribuciones por efecto de tamaño de cristalina y la microdeformación la cual se presenta como:

$$\beta_{Total} = \beta_e + \beta_L = C \epsilon \tan\theta + \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (10)$$

Para realizar los gráficos se requiere de valor del ancho integral final y la posición angular máximo de las reflexiones.

Al graficar $\beta \cos\theta$ contra $\sin\theta$ se encuentra la expresión lineal, la cual indica que la pendiente se relaciona con la microdeformación y el corte representa el tamaño del cristal.

$$\beta_{Total} = C \epsilon \tan\theta + \frac{K\lambda}{L \cos\theta} \quad (11)$$

$$y = mx + b \quad (12)$$

Los resultados para la determinación del tamaño de cristal por el método de Williamson Hall se encuentran en la tabla 4.

Tabla 4. Tamaño de cristalito de las diferentes muestras de TiO_2 -Pt usando el método Williamson-Hall.

Muestra	Tamaño de Cristalito (nm)
TiO_2	9.21
TiO_2 -Pt (1%wt)	9.81
TiO_2 -Pt (3%wt)	9.98
TiO_2 -Pt (5%wt)	11.4
TiO_2 -Pt (7%wt)	10.82
TiO_2 -Pt (10%wt)	11.45

Para las muestras del con carga del 7% Pt y 10% Pt, fue posible encontrar una señal con muy baja intensidad en 39.9° (Fig 20a-b) que se relaciona al platino [64], [89], [90] y fue confirmada a través de XRF (Fig 20c-d).

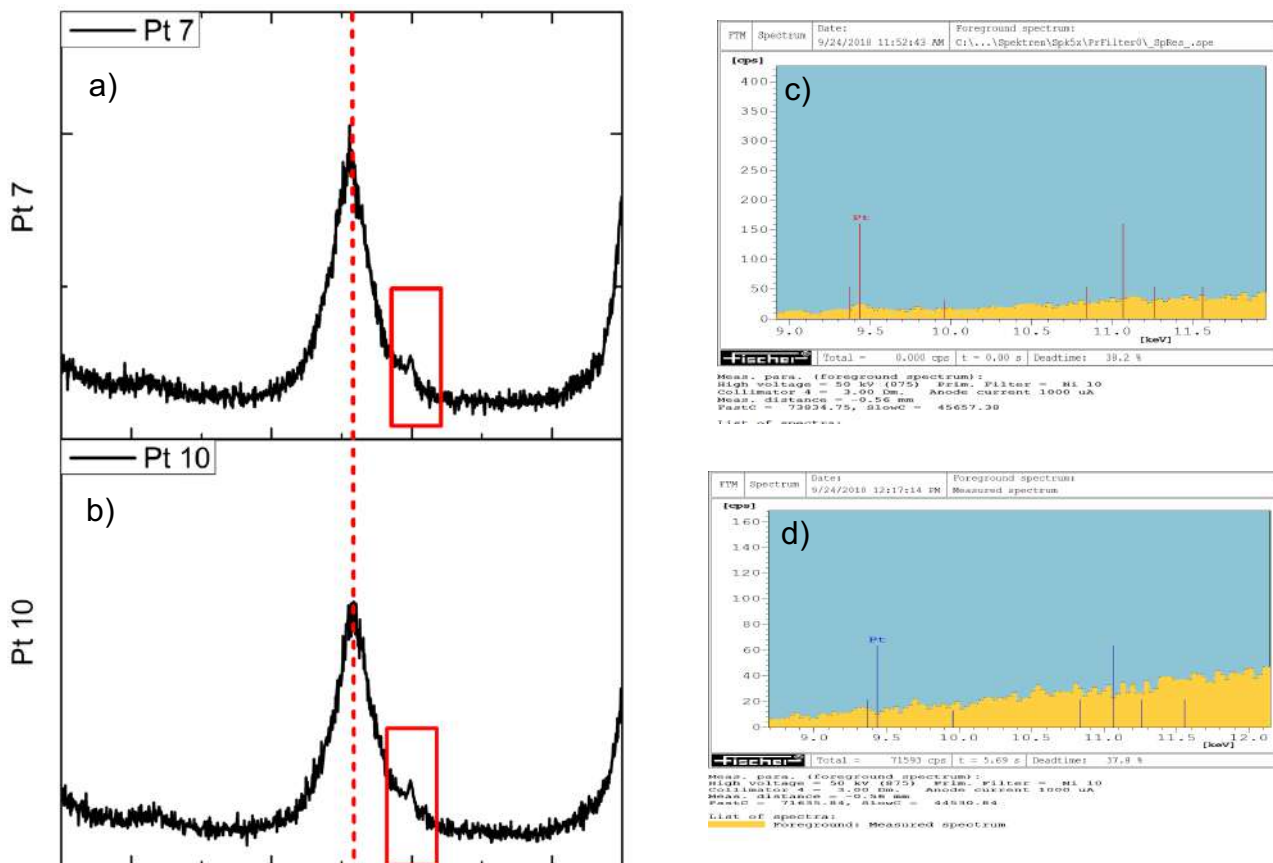


Figura 20. Patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores con carga de Platino 7% (a) y 10% (b). Espectro de detección del platino por XRF para las muestras de 7% (c) y 10% (d).

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 localizados 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} [91], [92].

La figura 21 muestra el espectro Raman obtenido para las muestras sintetizadas con diferentes cargas de platino

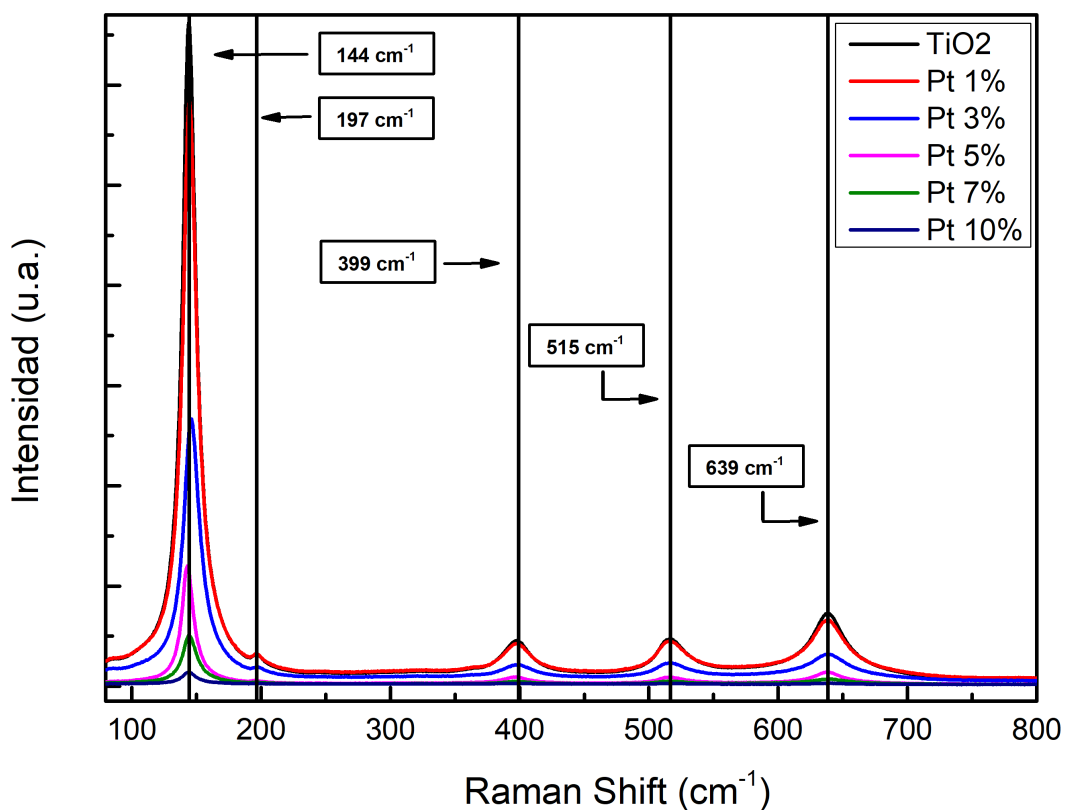


Figura 21. Patrones de espectroscopia Raman para los fotocatalizadores de TiO₂-Pt.

Los materiales 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.

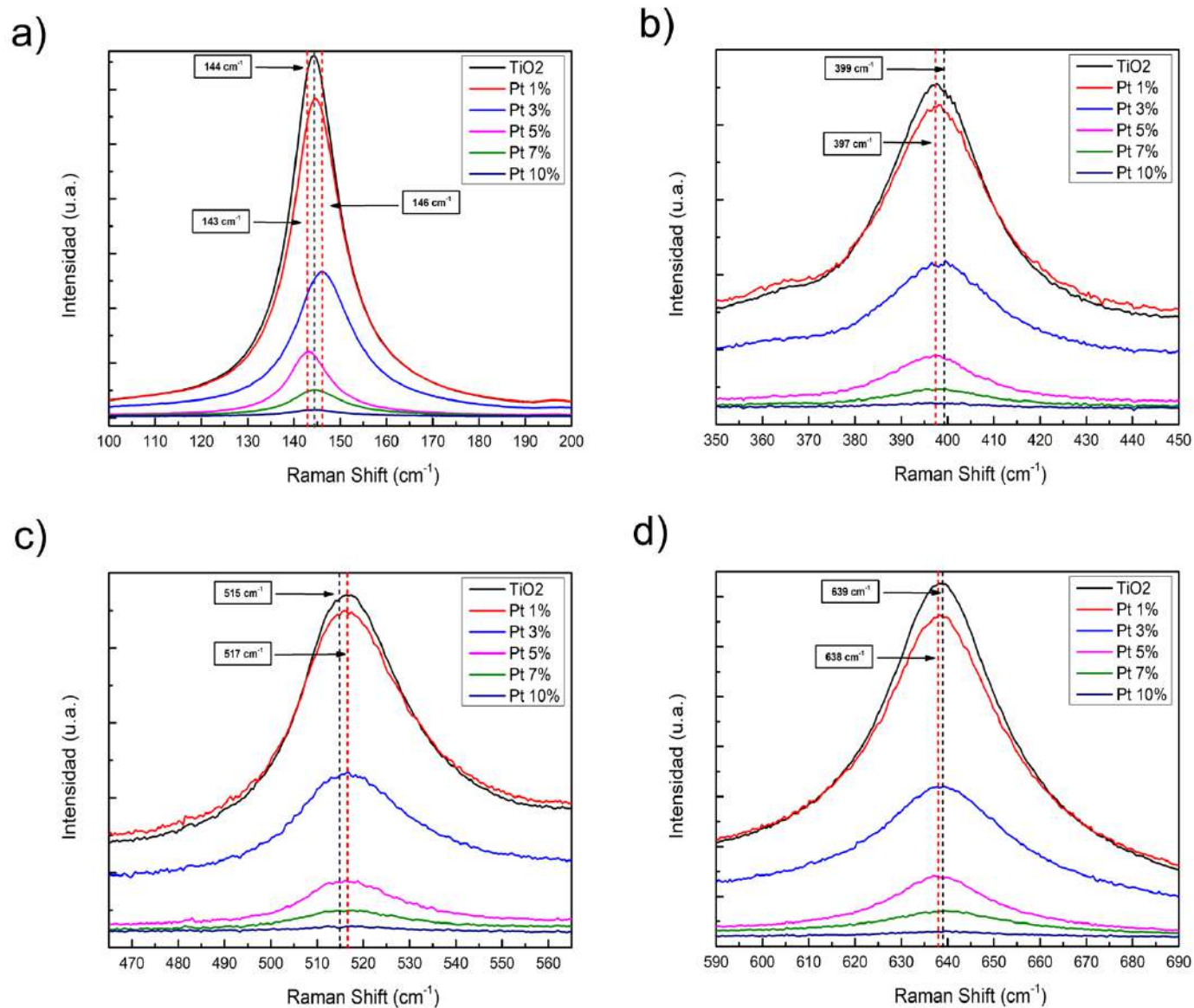


Figura 22. Patrones de espectroscopia Raman para modos vibracionales a) 144 cm^{-1} , b) 399 cm^{-1} , c) 515 cm^{-1} , y d) 639 cm^{-1} .

En la figura 21 es posible apreciar que existe un corrimiento en los modos vibracionales característicos del TiO_2 y que varía con la carga de dopante utilizada en cada caso, las zonas remarcadas corresponden a los modos vibracionales principales.

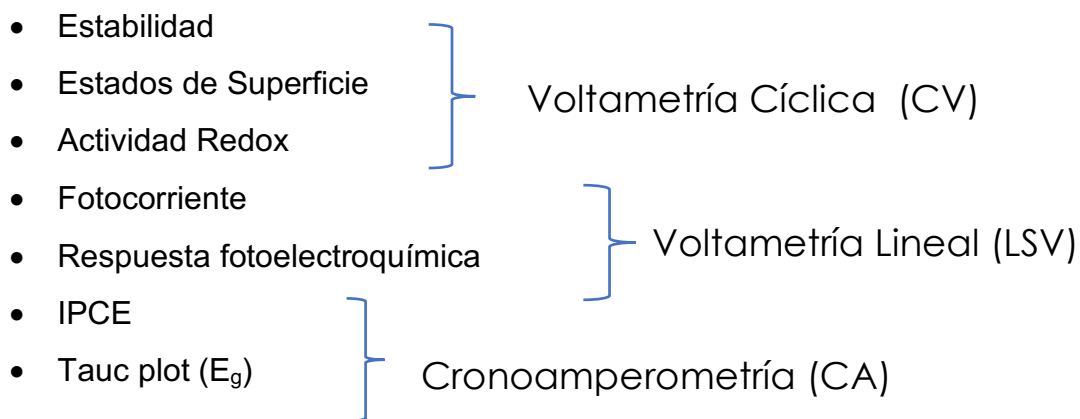
En la Fig. 22 (a) es posible apreciar el modo vibracional correspondiente a 144 cm^{-1} ampliado, podemos apreciar que comparados con el TiO_2 sin dopante, los fotocatalizadores presentan un corrimiento en la señal obtenida, este corrimiento se presenta en menor medida en los fotocatalizadores con cargas menores al 5%wt de platino en el fotocatalizador, es posible observar un segundo corrimiento, un poco más grande que el primer corrimiento en sentido contrario al primer corrimiento para los fotocatalizadores con cargas mayores al 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 [93], [94].

En la Fig. 22 (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. 22 (c) para el modo vibracional en 515 cm^{-1} 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. 22 (d) solo fue posible apreciar un único desplazamiento obtenido para todos los fotocatalizadores con carga de platino.

Caracterización fotoelectroquímica

La evaluación a través del sistema fotoelectroquímico se realizó con el fin de determinar las características del material depositado sobre el electrodo para su uso en sistemas de fotooxidación de compuestos orgánicos.



Para los experimentos se usó un ambiente ácido de 0.5M H_2SO_4 , una celda de 3 electrodos, usando como electrodo de referencia el Ag/AgCl, como contraelectrodo una barra de grafito y como electrodo de trabajo un vidrio FTO con una película del material fotocatalizador.

- Voltamperometría Cíclica (CV): se hizo un barrido de potencial de -0.2V a 1.0V con respecto al electrodo de Ag/AgCl para observar la estabilidad del material en los procesos REDOX y de ser posible visualizar la respuesta característica electroquímica del platino.
- Voltamperometría Lineal (LSV): se hizo un barrido de potencial de -0.2V a 1.0V con respecto al electrodo de Ag/AgCl para poder observar el cambio de corriente en referencia a la presencia de luz en el material.
- Cronoamperometría (CA): se midió la variación de la corriente presente el material con el fin de observar el comportamiento de este cuando es expuesto a la luz y a diferentes longitudes de onda.

Voltametría Cíclica.

En las figuras 23 y 24 se muestran las voltamperometrías cíclicas para los diferentes fotocatalizadores depositados sobre FTO y su respuesta cuando el material esta expuesto a una excitación fotónica. En ambos casos es posible observar un aumento de corriente en el sentido de la reducción mientras la carga de platino en el TiO_2 aumenta, esto es claramente la contribución del platino sobre el material, mientras más tengamos un material conductor la respuesta en terminos de corriente sera mucho mayor.

Para el caso de las voltamperometrías en la Figura 24 es posible observar que cuando los materiales son expuestos a luz, hay un aumento de corriente observable en el sentido de la oxidación para los materiales con mayor cargar de platino y aunque solo se presetna en mayor cantidad para los materiales con 7% y 10% de platino, se puede inferir que el material esta teniendo una respuesta fotoactiva en los proceso de oxidación. Esto puede atribuirse al efecto del dopante, es decir el platino puede promover la transferencia de carga sobre la superficie y como se ha mencionado funcionar como una trampa de electrones y aumentar la vida del par electrón hueco. [64], [83]

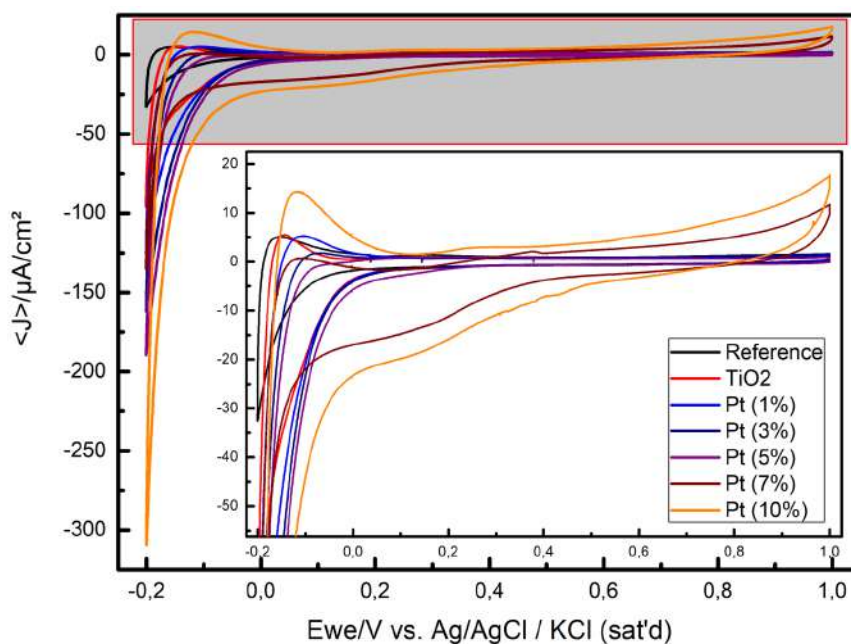


Figura 23. Voltamperogramas de los fotocatalizadores con base TiO_2 y diferentes cargas de platino sin exposición a la luz.

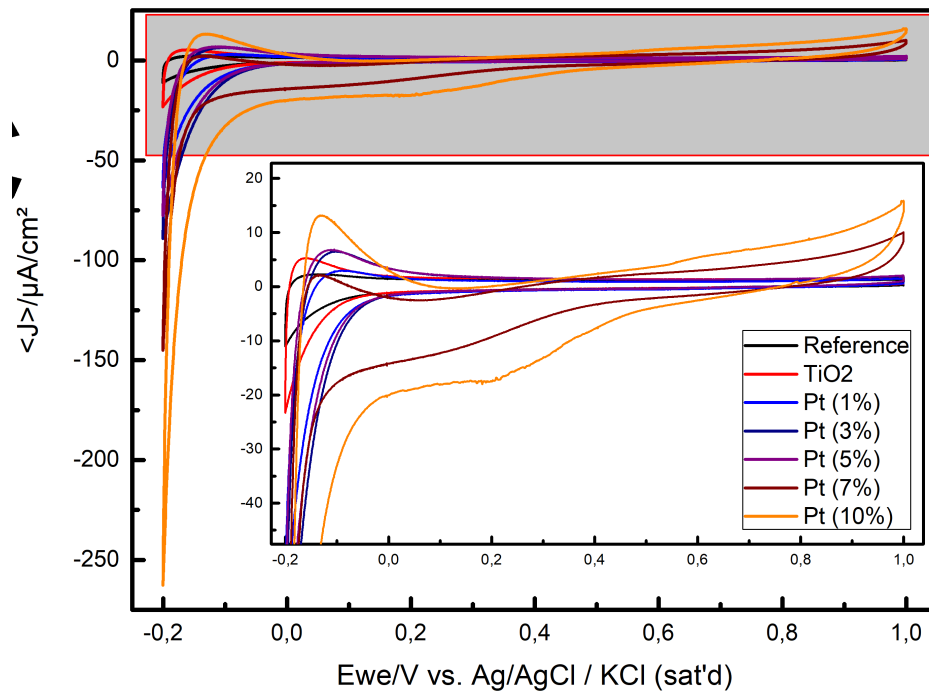


Figura 24. Voltamperogramas de los fotocatalizadores con base TiO_2 y diferentes cargas de platino con exposición a la luz

Voltamperometría Lineal

En la figura 25 se muestran los resultados para los experimentos de LSV, en estos experimentos se buscaba observar directamente el cambio de corriente cuando el material estaba expuesto o no a la luz, de este modo se puede concluir que todos los materiales muestra una respuesta cuando son excitados por fotones, es decir que el transporte de carga se ve beneficiado por los procesos cuánticos que se presentan por la generación de pares electron hueco, a través de esta técnica se evaluó la estabilidad del material cuando este era expuesto a la luz durante 5 segundos y después 5 segundos sin luz, de este modo se muestra que el material es estable y puede recuperar su estado de excitación entre las pautas con y sin luz. Para las muestras con mayor cantidad de platino es posible observar que estas pausas entre el cambio en la exposición a luz provocan un estado intermedio para regresar al estado entre excitado (con luz) y no estarlo (sin luz), en pocas palabras al material le cuesta un poco más esa transición y también puede atribuirse a la contribución del platino en el material, por que en teoría esto puede traducirse al

tiempo de vida que se aumenta para el par electrón hueco por la adición del platino sobre el TiO_2 [53], [86], [95].

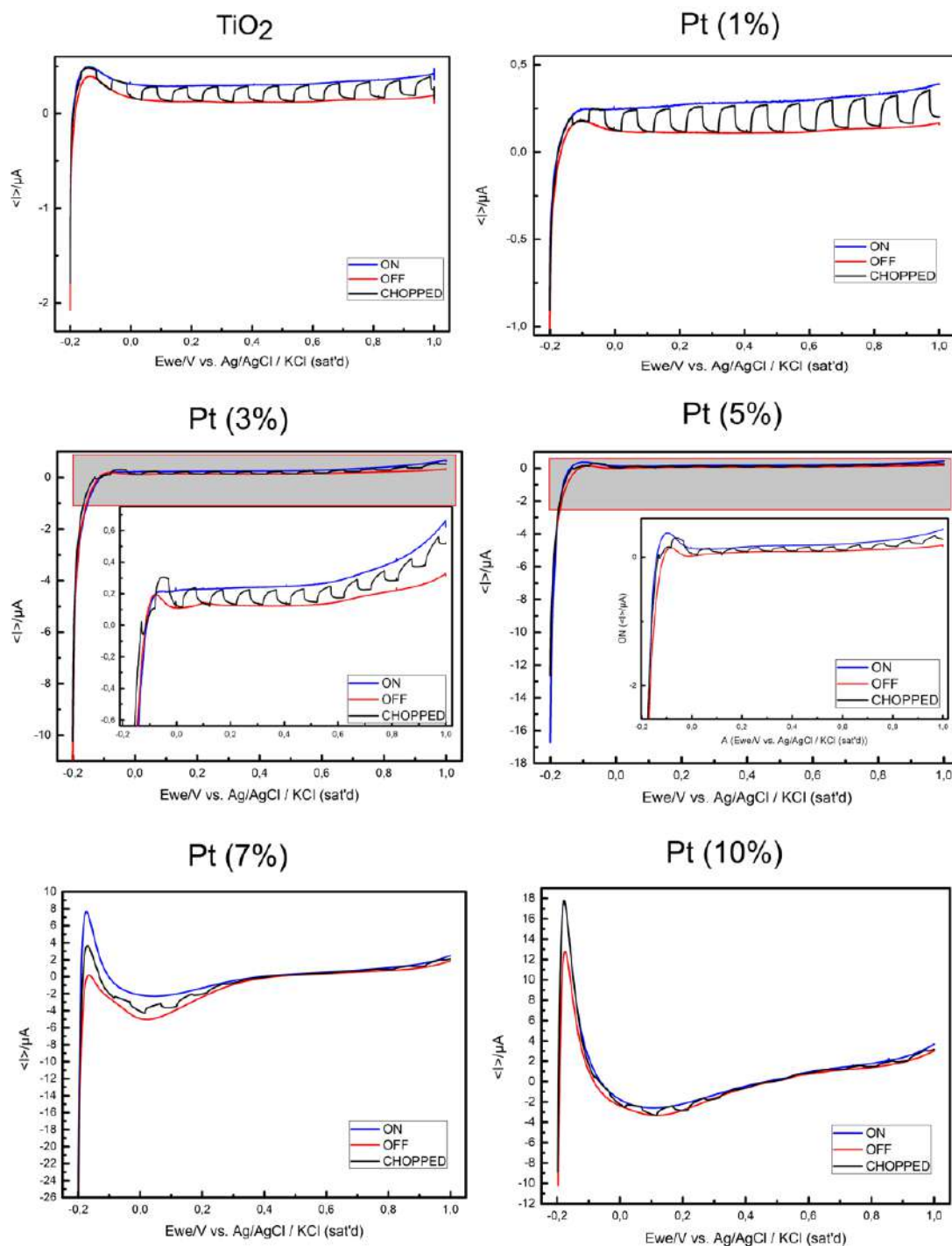


Figura 25. Voltamperogramas lineales de los fotocatalizadores con base TiO_2 y diferentes cargas de platino con (ON), sin (OFF) y exposición a la luz variada (CHOPPED).

Cronoamperometría

En la figura 26 se muestran los resultados para los experimentos de cronoamperometría, la celda no fue iluminada durante 60 segundos y cumplidos 60 segundos fue expuesta durante 60 a luz y después otros 60 segundos sin luz, esto para observar como es que el material puede encontrarse en un estado estable cuando no es irradiado con luz, pero una vez que se irradia el material puede activarse y aumentar su capacidad de transporte de energía y aumentar gradualmente su corriente, después los últimos segundos fueron para observar como el material tarda en regresar a su estado mas estable después de haber sido excitado por un tiempo determinado.

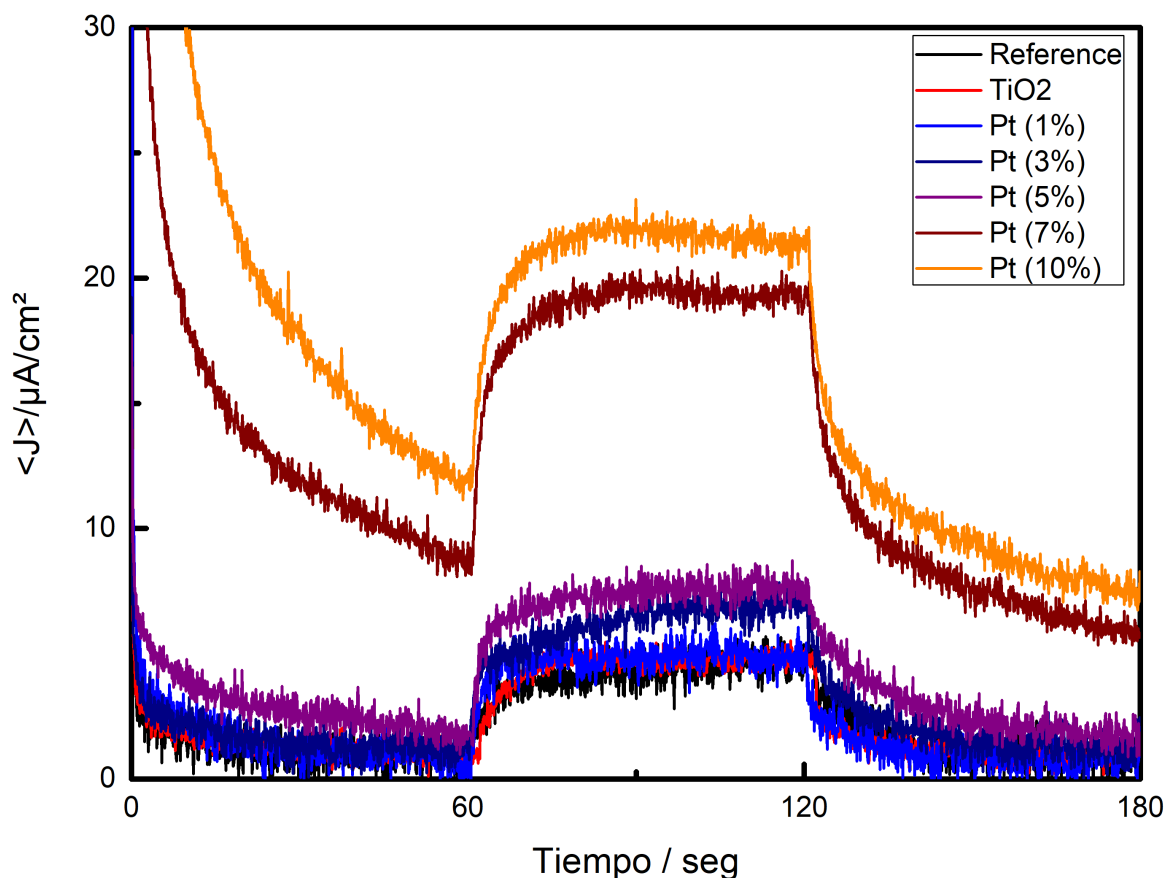


Figura 26. Cronoamperogramas lineales de los fotocatalizadores con base TiO_2 y diferentes cargas de platino con (ON) y sin (OFF) exposición a la luz.

IPCE – Bandgap

Los espectros de eficiencia de conversión de fotón a corriente de incidente (IPCE) se calcularon con la siguiente ecuación:

$$IPCE = \left(\frac{hc}{e}\right)\left(\frac{J_{ph(\lambda)}}{P_{(\lambda)}\lambda}\right) \quad (13)$$

donde $j_{ph(\lambda)}$ y $P_{(\lambda)}$ son la densidad de fotocorriente en mA/cm², y la irradiancia incidente en mW / cm² a una longitud de onda específica, respectivamente. Mientras que h es la constante de Planck (6.62×10^{-34} m²kg/s), c es la velocidad de la luz (3.0×10^8 m/s), y e es la carga elemental (1.602×10^{-19} C). Basado en la declaración anterior, la ecuación sobre IPCE se puede simplificar en:

$$IPCE = 1240\left(\frac{J_{ph(\lambda)}}{P_{(\lambda)}\lambda}\right) \quad (14)$$

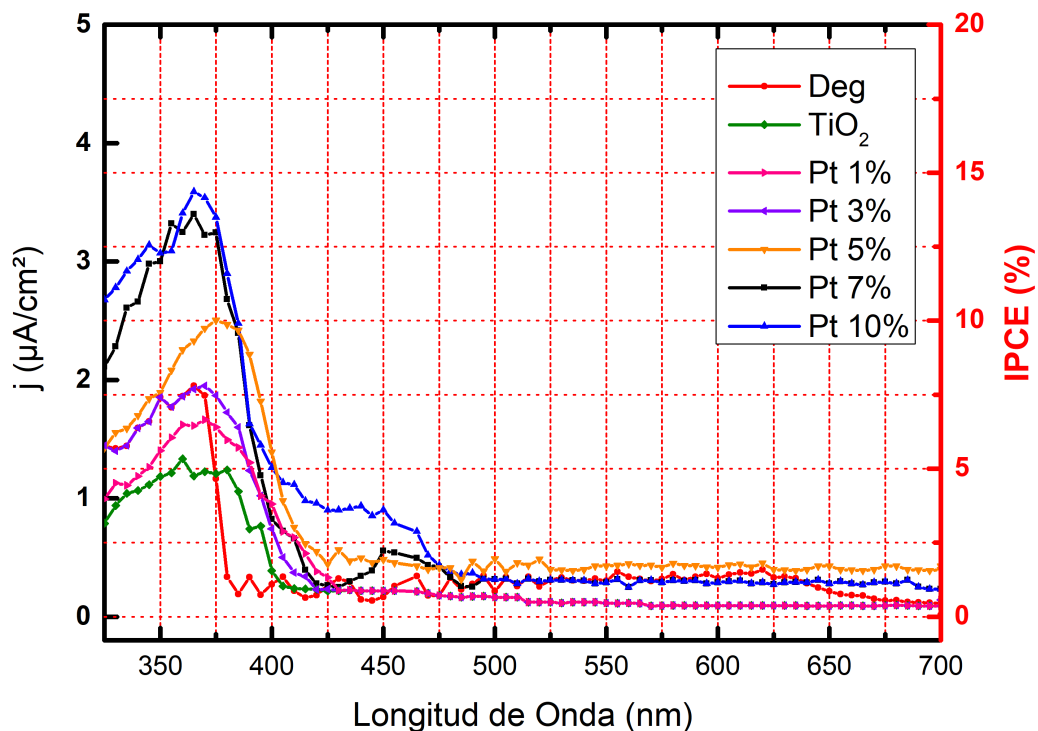


Figura 27. Espectros de IPCE de los fotocatalizadores con base TiO₂ y diferentes cargas de platino.

A través del IPCE podemos observar la capacidad que tiene el material para convertir la energía que recibe en forma de fotones a través de la luz en electrones para poder ser usados en reacciones posteriores, cuando aumentamos la cantidad de platino sobre el material es posible observar un aumento de IPCE en las longitudes de onda correspondientes al espectro UV-Vis. El platino cumple una función en la cual contribuye con TiO_2 en el proceso de conversión de fotones a electrones. [96]

El bandgap de un semiconductor se puede estimar de acuerdo con la fórmula:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (15)$$

donde α , C , h , ν , E_g corresponden al coeficiente de absorción, a la constante dependiente de la energía del fotón, a la constante de Planck ($6.62 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$), a la frecuencia de la luz y a la banda de la energía respectivamente. Para transiciones ópticas directas, n toma el valor de $1/2$, y 2 para transiciones ópticas indirectas.

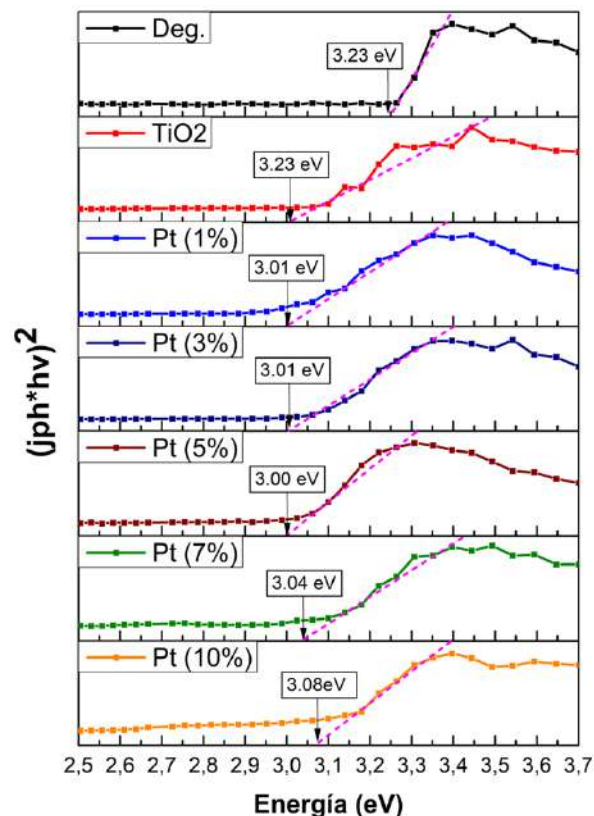


Figura 28. Gráficos de $Tauc$ obtenidos a través del IPCE para el cálculo de band gap del TiO_2 -Pt en diferentes %wt de Pt.

Fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia comparte un gran similitud con técnicas anteriormente tratadas, como los es reflectancia difusa y fotoelectroquímica a través del IPCE, todas estas técnicas se relacionan directamente con el comportamiento del material cuando es irradiado por algún tipo de luz y todas nos arrojan valores similares (Band gap), pero a diferencia de las ya tratadas, la fotoluminiscencia se define como la técnica en la cuál un material de carácter semiconductor es excitado a través de un fuente de luz para poder generar el par electron hueco a través de diferentes longitudes de onda, arrojándonos un espectro de emisión de fotoluminiscencia. Es decir cuanta energía que el material se emite por este mismo a diferentes longitudes de onda y como se puede interpretar esta información.

En la figura 29 podemos observar los diferentes espectros de emisión de fotoluminiscencia para todos los polvos sintetizados en este trabajo con distintas cargas de platino por síntesis, es posible observar que todos los espectros poseen la misma forma y varían en las intensidades entre uno y otro.

Lo primero en analizar son los diferentes tipos de señales sobre los espectros, estos existen en todas las regiones iluminadas desde los 350 a 650 nm (2.3 a 3.5 eV), las señales presentes en el rango de 2.5 a 3 eV son generalmente zonas que se asocian a la presencia de excitones (pares electron hueco) que se generan debido a la intensidad con la que el material es excitado, es decir el material es excitado con tanta energía que la respuesta del semiconductor es automáticamente generar los excitones incluso aunque no sea una zona energética donde el material se encuentre cómodo. Para las señales en 2.84 eV y 2.94 eV son asociados a estados de superficie del oxígeno en el TiO_2 en su fase anatasa. Para la última señal presente entre 3.1 y 3.2 eV es la última transición energética de nuestro material, es decir la última zona donde el material presenta una actividad como respuesta a la luz, esta señal corresponde al Band gap y de ahí no se presentan más excitones. [97], [98]

Esta última transición energética se da como respuesta del material a no necesitar tanta energía para la producción de excitones.

La intensidad de las señales esta directamente relacionada a la cantidad de energía que necesita nuestro material para poder tener un efecto de fotoluminiscencia y producir los excitones a través de la excitación por una fuente de luz, es decir entre menor sea la señal, menor es la energía que se emite pero también menor es la energía necesaria para poder generar excitones. En las muestras de 7% y 10% es posible observar que las señales son mucho menores con respecto a las demás lo que concuerda con las demás conclusiones acerca del trabajo.

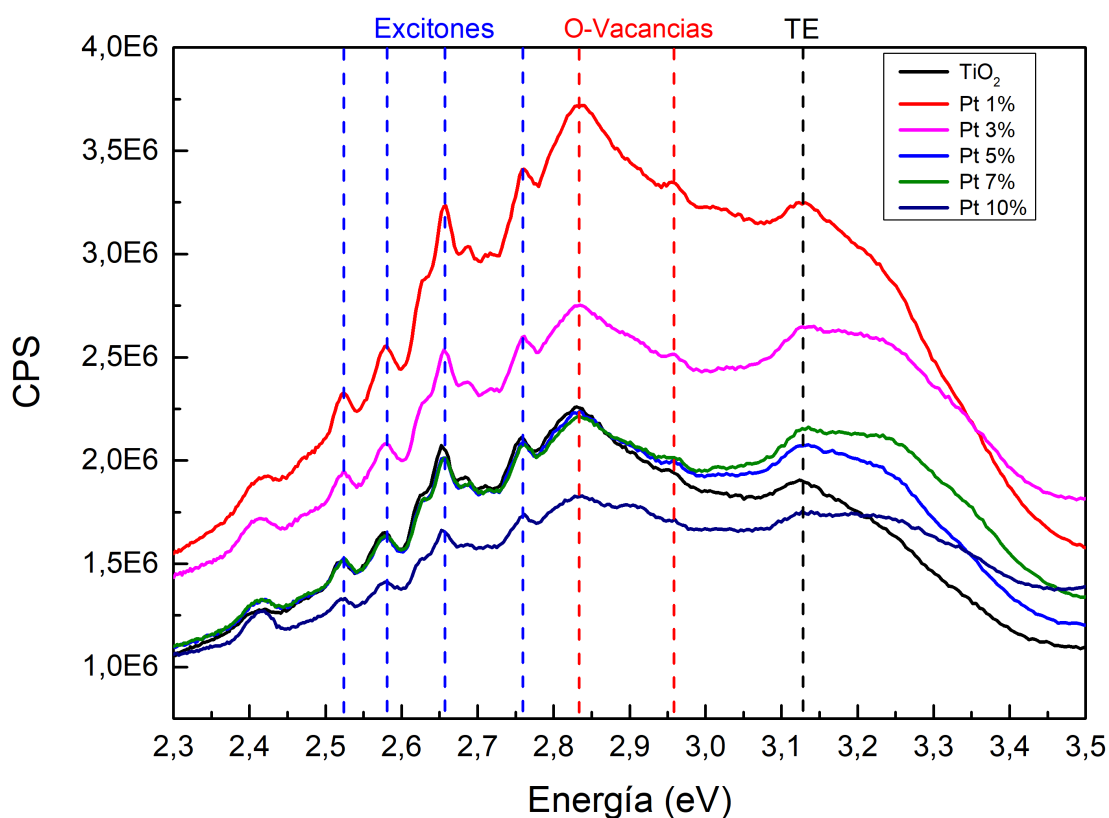


Figura 29. Espectro de fotoluminiscencia del TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ en diferentes %wt de Pt.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES

Durante el desarrollo del proyecto de tesis fue posible obtener resultados que contribuyeron y respaldaron la hipótesis 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 sonoquímica nanopartículas de TiO_2 dopadas con platino para su aplicación en fotocátalisis. 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.
- Mediante el análisis por TEM se comprobó que se obtuvo un nanomaterial con un diámetro entre los 13 y 20 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 9 y 12 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 de la sonoquímica 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 3.01 eV para la muestra de TiO_2 -Pt con 1% wt de Pt.
- Es posible observar diferentes puntos de generación de excitones a través de fotoluminiscencia, además de que la técnica nos permitió corroborar los estados de superficie para el oxígeno en la fase anatasa de nuestro material.
- Los diferentes valores de band gap obtenidos a través de DRS, IPCE y Fotoluminiscencia presentan cantidad energéticas distintas, y esto es debido al fenómeno por el cuál son evaluados, en nuestro caso los valores de IPCE para el band gap, son los mas adecuados ya que estos materiales están propuestos para funcionare en una celda que actué como un fotoelectrolizador.
- Es posible modificar y potenciar las propiedades de un semiconductor añadiendo un material en su estructura.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [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] BP, "BP Statistical Review of World Energy 2017."
- [3] 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.
- [4] T. Ohta, "Some thoughts about the hydrogen civilization and the culture development," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 2, pp. 161–166, Feb. 2006.
- [5] I. Dincer, "Green methods for hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 2, pp. 1954–1971, Jan. 2012.
- [6] D. Stolten, *Hydrogen and fuel cells: fundamentals, technologies and applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [7] Y. Hou, R. Vidu, and P. Stroeve, "Solar Energy Storage Methods," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 15, pp. 8954–8964, Aug. 2011.
- [8] A. Züttel, "Hydrogen storage methods," *Naturwissenschaften*, vol. 91, no. 4, pp. 157–172, Apr. 2004.
- [9] S. A. Grigoriev, V. I. Poremsky, 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.
- [10] 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.
- [11] "ADOPTION OF THE PARIS AGREEMENT," 2015.
- [12] "COP 21 Paris France Sustainable Innovation Forum 2015 working with UNEP." [Online]. Available: <http://www.cop21paris.org/>. [Accessed: 30-Jan-2018].
- [13] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, and M. V. Buchanan, "The hydrogen economy," *Phys. Today*, vol. 57, no. 12, pp. 39–44, 2004.
- [14] A. Gil *et al.*, "State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1— Concepts, materials and modellization," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 31–55, Jan. 2010.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] N. Jallouli, K. Elghniji, H. Trabelsi, and M. Ksibi, "Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S3640–S3645, May 2017.
- [19] Devasish Chowdhury, * and Anumita Paul, and A. Chattopadhyay*, "Photocatalytic Polypyrrole–TiO₂–Nanoparticles Composite Thin Film Generated at the Air–Water Interface," 2005.
- [20] X. Z. L. and F. B. Li, "Study of Au/Au³⁺-TiO₂ Photocatalysts toward Visible Photooxidation for Water and Wastewater Treatment," 2001.
- [21] K. Kimura, S. Naya, Y. Jin-nouchi, and H. Tada, "TiO₂ Crystal Form-Dependence of the Au/TiO₂

- Plasmon Photocatalyst's Activity," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 12, pp. 7111–7117, Mar. 2012.
- [22] E.-Z. Tan, P.-G. Yin, T. You, H. Wang, and L. Guo, "Three Dimensional Design of Large-Scale TiO₂ Nanorods Scaffold Decorated by Silver Nanoparticles as SERS Sensor for Ultrasensitive Malachite Green Detection," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 7, pp. 3432–3437, Jul. 2012.
- [23] D. Li, J. Jia, Y. Zhang, N. Wang, X. Guo, and X. Yu, "Preparation and characterization of Nano-graphite/TiO₂ composite photoelectrode for photoelectrocatalytic degradation of hazardous pollutant," *J. Hazard. Mater.*, vol. 315, pp. 1–10, Sep. 2016.
- [24] Q. Chen, Y. Xin, and X. Zhu, "Au-Pd nanoparticles-decorated TiO₂ nanobelts for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin in aqueous solution," *Electrochim. Acta*, vol. 186, pp. 34–42, Dec. 2015.
- [25] 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.
- [26] J. Rifkin, *La economía del hidrógeno*. Paidós, 2002.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] J. M. García and J. A. García, "Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol," *Inf. Vigil. Tecnológica*, 2006.
- [30] T. Kimura, "Chapter 7 – Application of Ultrasound to Organic Synthesis," in *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*, 2015, pp. 171–186.
- [31] D. M. de Santiago Colín *et al.*, "Sonochemical coupled synthesis of Cr-TiO₂-supported on Fe₃O₄ structures and chemical simulation of the degradation mechanism of Malachite Green dye," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 364, 2018.
- [32] N. Soltanzadeh and A. Morsali, "Sonochemical synthesis of a new nano-structures bismuth(III) supramolecular compound: New precursor for the preparation of bismuth(III) oxide nano-rods and bismuth(III) iodide nano-wires," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 17, no. 1, pp. 139–144, Jan. 2010.
- [33] 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.
- [34] F. Barbir, "PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources," *Sol. Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 661–669, 2005.
- [35] 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.
- [36] C. Coutanceau, S. Baranton, T. Audichon, C. Coutanceau, S. Baranton, and T. Audichon, "Hydrogen Production From Water Electrolysis," in *Hydrogen Electrochemical Production*, Elsevier, 2018, pp. 17–62.
- [37] 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.
- [38] Z. Mi, L. (Chemical engineer) Wang, and C. (Chennupati) Jagadish, *Semiconductors for photocatalysis*.
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] "Introduction to Applied Modern Physics - Abebe Henok - Google Books." [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?id=0ts8Ocdh3vIC&pg=PA176&lpg=PA176&dq=Zeghbroeck,+B.V.,+Principles+of+semiconductor+devices.+1999.&source=bl&ots=8mZ6tunvLy&sig=Xu18Vhb5cMkq8n7ut0M4RX9rnkl&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwiQyNH5m5LVAhUI2GMKHZNFCloQ6AEIQDAD#v=on>. [Accessed: 18-Jul-2017].
- [42] X. Cheng, P. Wang, and H. Liu, "Visible-light-driven photoelectrocatalytic degradation of diclofenac by N, S-TiO₂/TiO₂ NTs photoelectrode: performance and mechanism study," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 3, pp. 1713–1719, Sep. 2015.
- [43] Y. Yu, W. Wen, X.-Y. Qian, J.-B. Liu, and J.-M. Wu, "UV and visible light photocatalytic activity of Au/TiO₂(2) nanoforests with Anatase/Rutile phase junctions and controlled Au locations," *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 41253, Jan. 2017.
- [44] S.-J. Yuan *et al.*, "Degradation of Organic Pollutants in a Photoelectrocatalytic System Enhanced by a Microbial Fuel Cell," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 14, pp. 5575–5580, Jul. 2010.
- [45] M. K. Arfanis, P. Adamou, N. G. Moustakas, T. M. Triantis, A. G. Kontos, and P. Falaras, "Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes," *Chem. Eng. J.*, vol. 310, pp. 525–536, Feb. 2017.
- [46] P. T. Landsberg, *Basic Properties of Semiconductors*. Elsevier, 2016.
- [47] M. Shur, *Physics of semiconductor devices*. Prentice-Hall, Inc., 1990.
- [48] 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.
- [49] H. Pan, "Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 584–601, 2016.
- [50] 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.
- [51] R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert, "Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications: A Review," 2013.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] 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.

- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] R. A. Spurr and H. Myers, "Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer," *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 5, pp. 760–762, May 1957.
- [67] M.-X. Chen and X. H. Yan, "A new magic titanium-doped gold cluster and orientation dependent cluster-cluster interaction," *J. Chem. Phys.*, vol. 128, no. 17, p. 174305, May 2008.
- [68] U. Diebold, "Structure and properties of TiO₂ surfaces: a brief review," *Appl. Phys. A*, vol. 76, no. 5, pp. 681–687, Mar. 2003.
- [69] Z. He, W. X. Que, and H. Xie, *Titanium dioxide: Structure, properties and applications*. 2013.
- [70] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–21, 2000.
- [71] M. G. Peleyeju, E. H. Umukoro, L. Tshwenya, R. Moutloali, J. O. Babalola, and O. A. Arotiba, "Photoelectrocatalytic water treatment systems: degradation, kinetics and intermediate products studies of sulfamethoxazole on a TiO₂-exfoliated graphite electrode," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 64, pp. 40571–40580, 2017.
- [72] N. D. Abazović, M. I. Čomor, M. D. Dramićanin, D. J. Jovanović, S. P. Ahrenkiel, and J. M. Nedeljković, "Photoluminescence of Anatase and Rutile TiO₂ Particles," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 50, pp. 25366–25370, Dec. 2006.
- [73] D. Liu *et al.*, "Photoelectrocatalytic degradation of methylene blue using F doped TiO₂ photoelectrode under visible light irradiation," *Chemosphere*, vol. 185, pp. 574–581, Oct. 2017.
- [74] M. G. Peleyeju, E. H. Umukoro, L. Tshwenya, R. Moutloali, J. O. Babalola, and O. A. Arotiba, "Photoelectrocatalytic water treatment systems: degradation, kinetics and intermediate products studies of sulfamethoxazole on a TiO₂-exfoliated graphite electrode," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 64, pp. 40571–40580, 2017.
- [75] D. Cao, Y. Wang, and X. Zhao, "Combination of photocatalytic and electrochemical degradation of

- organic pollutants from water,” *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 6, pp. 78–84, Aug. 2017.
- [76] S. Garcia-Segura and E. Brillas, “Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 31, pp. 1–35, Jun. 2017.
- [77] “Introduction to Bio-Nanotechnology A2 - Mathur, Anshu B. BT - Nanotechnology in Cancer,” *Micro and Nano Technologies*. William Andrew Publishing, pp. xxi–xxii, 2017.
- [78] S. Saito, “Chapter 2 – Ultrasound Field and Bubbles,” in *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*, 2015, pp. 11–39.
- [79] F. (Franz) Grieser, *Sonochemistry and the acoustic bubble*.
- [80] S. Koda and K. Yasuda, “Chapter 6 – Sonochemical Engineering Processes,” in *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*, 2015, pp. 151–169.
- [81] H. Nomura and S. Koda, “Chapter 1 – What Is Sonochemistry?,” in *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*, 2015, pp. 1–9.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] J. A. Díaz-Real, J. Ma, and N. Alonso-Vante, “Highly photoactive Brookite and Anatase with enhanced photocatalytic activity for the degradation of indigo carmine application,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 198, pp. 471–479, Dec. 2016.
- [85] 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.
- [86] 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.
- [87] V. Mote, Y. Purushotham, and B. Dole, “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles,” *J. Theor. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 1, p. 6, 2012.
- [88] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, and R. Yousefi, “X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods,” *Solid State Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 251–256, Jan. 2011.
- [89] J. Wisniewska, H. Guesmi, M. Ziolek, and F. Tielens, “Stability of nanostructured silver-platinum alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 770, pp. 934–941, Jan. 2019.
- [90] K. Du *et al.*, “Durability of platinum coating anode in molten carbonate electrolysis cell,” *Corros. Sci.*, Mar. 2019.
- [91] 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.
- [92] 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.
- [93] 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.
- [94] H. R. Navarro-Contreras, A. G. Rodríguez Vázquez, M. A. Vidal Borbolla, M. Rojas López, and H. Pérez Ladrón 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.
- [95] 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.
- [96] H. Li, C. Xie, Y. Liao, Y. Liu, Z. Zou, and J. Wu, “Characterization of Incidental Photon-to-electron Conversion Efficiency (IPCE) of porous TiO₂/SnO₂ composite film,” *J. Alloys Compd.*, vol. 569, pp. 88–94, Aug. 2013.
- [97] S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*. Academic Press, 1993.
- [98] L. Kernazhitsky *et al.*, “Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ powders,” *J. Lumin.*, vol. 146, pp. 199–204, Feb. 2014.
- [99] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Gulf Professional Publishing, 1992.
- [100] M. de Assumpção Pereira-da-Silva and F. A. Ferri, “1 - Scanning Electron Microscopy,” in *Micro and Nano Technologies*, A. L. Da Róz, M. Ferreira, F. de Lima Leite, and O. N. B. T.-N. T. Oliveira, Eds. William Andrew Publishing, 2017, pp. 1–35.
- [101] A. Yoshida, Y. Kaburagi, and Y. Hishiyama, “Chapter 5 - Scanning Electron Microscopy,” M. Inagaki and F. B. T.-M. S. and E. of C. Kang, Eds. Butterworth-Heinemann, 2016, pp. 71–93.
- [102] A. V. Girão, G. Caputo, and M. C. Ferro, “Chapter 6 - Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS),” in *Characterization and Analysis of Microplastics*, vol. 75, T. A. P. Rocha-Santos and A. C. B. T.-C. A. C. Duarte, Eds. Elsevier, 2017, pp. 153–168.
- [103] A. J. Bard and L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods, 2nd,” *J. Wiley. New York*, p. 669, 2001.
- [104] J. H. Brown, “Development and Use of a Cyclic Voltammetry Simulator To Introduce Undergraduate Students to Electrochemical Simulations,” *J. Chem. Educ.*, vol. 92, no. 9, pp. 1490–1496, Sep. 2015.
- [105] J. O. (John O. . Bockris, A. K. N. Reddy, and M. E. Gamboa-Aldeco, *Modern electrochemistry*. Plenum Press, 1998.
- [106] R. J. Ouellette and J. D. Rawn, “14 - UV–Visible and Infrared Spectroscopy,” R. J. Ouellette and J. D. B. T.-O. C. (Second E. Rawn, Eds. Academic Press, 2018, pp. 409–425.
- [107] A. Chrostowska and C. Darrigan, “Chapter 4 - UV-Photoelectron Spectroscopy of Organosilicon Compounds,” V. Y. B. T.-O. C. Lee, Ed. Academic Press, 2017, pp. 115–166.
- [108] J. Workman, “7 - UV-VIS Spectroscopy Charts,” J. B. T.-T. H. of O. C. Workman, Ed. Burlington: Academic Press, 2001, p. 63.
- [109] G. George, R. Wilson, and J. Joy, “Chapter 3 - Ultraviolet Spectroscopy: A Facile Approach for the Characterization of Nanomaterials,” in *Micro and Nano Technologies*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. B. T.-S. M. for N. C. Mishra, Eds. Elsevier, 2017, pp. 55–72.
- [110] F. A. Villamena, “Chapter 4 - Fluorescence Technique,” F. A. B. T.-R. S. D. in B. Villamena, Ed. Boston: Elsevier, 2017, pp. 87–162.
- [111] D. E. Wolf, “Chapter 4 - Fundamentals of Fluorescence and Fluorescence Microscopy,” in *Digital Microscopy*, vol. 114, G. Sluder and D. E. B. T.-M. in C. B. Wolf, Eds. Academic Press, 2013, pp. 69–97.
- [112] J. C. Zwinkels, P. C. DeRose, and J. E. Leland, “Chapter 7 - Spectral Fluorescence Measurements,” in *Spectrophotometry*, vol. 46, T. A. Germer, J. C. Zwinkels, and B. K. B. T.-E. M. in the P. S. Tsai, Eds.

Academic Press, 2014, pp. 221–290.

- [113] B. Geavlete, P. A. Geavlete, D. Georgescu, R. Muțescu, and M. Jecu, “Chapter 2 - Fluorescence Cystoscopy,” P. A. B. T.-E. D. and T. in U. B. P. Geavlete, Ed. San Diego: Academic Press, 2016, pp. 25–63.

APÉNDICE

APÉNDICE

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 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 [99].

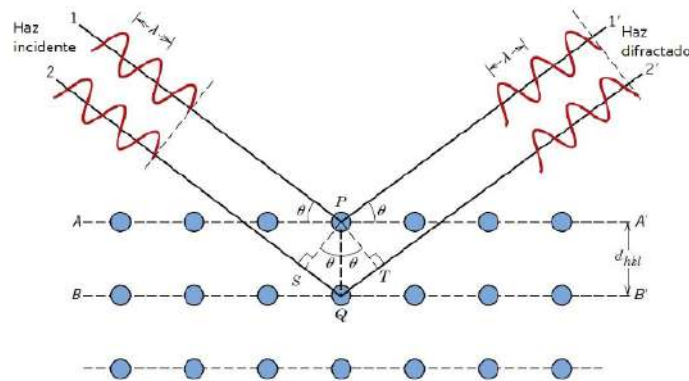


Figura A 1. Difracción de Rayos X.

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]

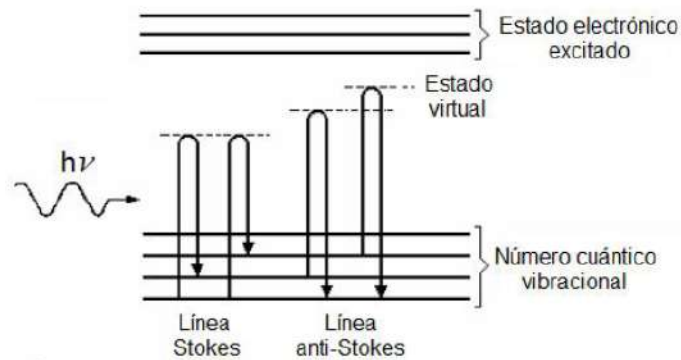


Figura A 2. Diagrama energético mostrando el origen de la dispersión Raman

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 útil en el estudio de los cristales y los metales, útil 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.[99]

A.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica que genera imágenes de la superficie y sección transversal a una resolución nanométrica. Con esta técnica se puede ver en película delgadas la interacción entre el sustrato y la película, así como sus defectos puntuales.

Esta técnica usa una sonda de electrones con energías superiores a los 40 KeV, esta se enfoca sobre la superficie de la muestra y la sonda hace un recorrido sobre la muestra de forma de barrido o un patrón de líneas paralelas[100]. Al impactar los electrones sobre la superficie ocurren algunos fenómenos entre los más importantes se encuentran, la emisión de electrones secundarios con energías muy bajas apenas algunas décimas de eV y el otro fenómeno son los electrones retro dispersados del haz primario. La intensidad de estos dos tipos de electrones se ve alterada fácilmente cuando el ángulo del rayo que se usa para golpear la superficie varía o a las características topográficas de la muestra. La corriente que se emite es colectada y amplificada, la variación de estas señales se interpreta como un cambio en la brillantez de la imagen[101], [102].

La magnificación que se produce por el microscopio es la razón entre las dimensiones de la imagen final y el campo barrido sobre la muestra. Usualmente este rango de magnificación del SEM se encuentra entre 10 y 200000 X, y su resolución es entre los 4 y 10 nm[100].

El dispositivo SEM funciona de la manera en la cual se esquematiza en la Figura A3.

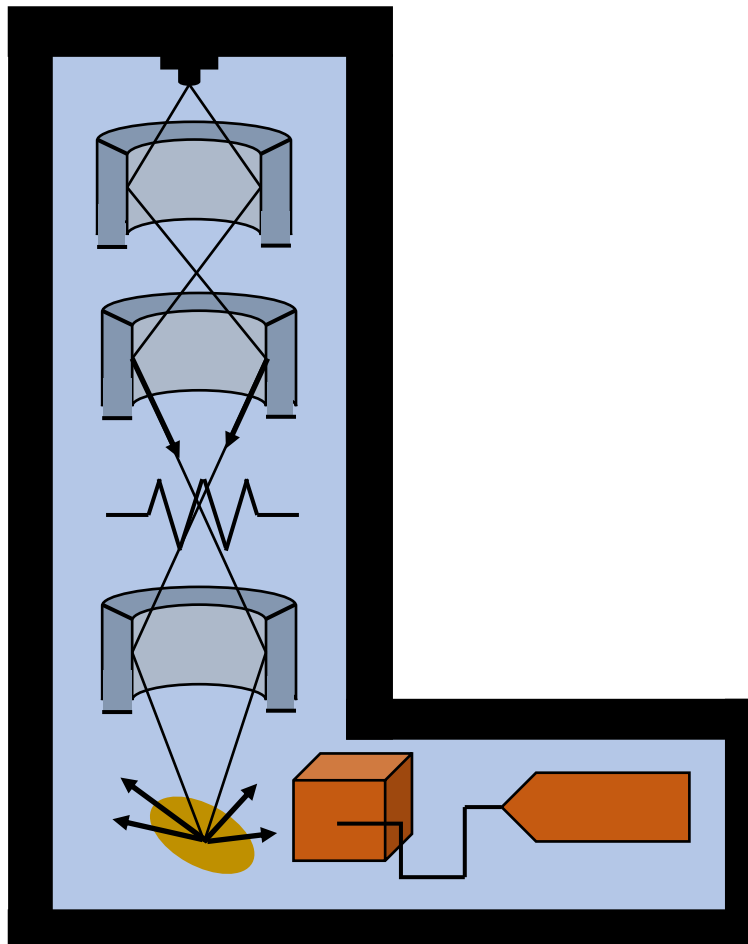


Figura A 3. Diagrama de los componentes un microscopio electrónico de haz de electrones

- Un cañón de electrones produce un haz monocromático de estos.
- El haz se condensa en el primer lente con el fin de poder controlar la corriente, este lente también sirve como apertura del rayo para eliminar a los electrones que tengan un ángulo superior al deseado.
- El segundo lente condensador sirve para definir aún más el haz en este se obtiene un rayo definido, muy delgado y coherente.
- Una apertura objetivo hace una eliminación de los electrones que no se encuentran contenidos en el haz.

Después unas bobinas mueven este haz para poder hacer el barrido de la muestra, la velocidad de este movimiento depende de la velocidad de barrido asignada, generalmente se encuentra en el orden de los microsegundos.

La lente final, enfoca el haz en escaneo sobre la parte de la muestra seleccionada. Las interacciones que se generan al golpear la muestra son detectadas por varios instrumentos (electrones secundarios, electrones retro dispersados, electrones Auger, rayos X entre otros).

Antes de que el rayo se mueva a otro punto en la muestra, los detectores contabilizan el número de interacciones y generan pixeles en la pantalla, este número de pixeles está determinado por la intensidad de tales interacciones.

Este proceso se repite hasta que toda la muestra es escaneada y se repite de nuevo para obtener una mejor imagen.

A.4 VOLTAMPEROMETRÍA CICLICA

Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas y estudio de intermediarios de reacción. No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo, mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones.

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial, como lo muestra la figura. Este programa de potencial se inicia en un valor inicial **E_i** hasta un valor de corte denominado **E_f**.

En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "velocidad de barrido". Cabe aclarar que no necesariamente el potencial final del barrido tiene que coincidir con el valor inicial, por lo que sería mas adecuado mencionar que existen 3 valores de potencial importantes, el potencial inicial **E_o**, el potencial de corte anódico **E_a** y el potencial de corte catódico **E_c**. El barrido puede

ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario. [103]

Para un sistema reversible, la respuesta corriente-potencial que se obtiene es similar a la presentada en la figura A4. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial.

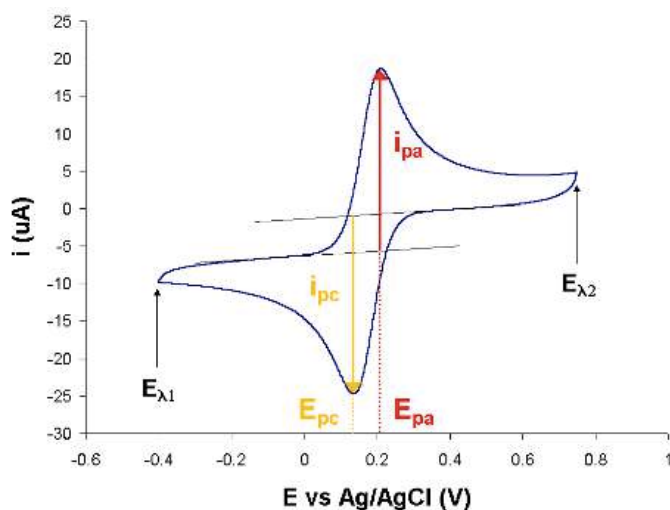


Figura A 4. Espectro obtenido a través de una Voltamperometría cíclica.

Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido reducción, son las corrientes obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico (i_{pa}) y corriente de pico catódico (i_{pc}), respectivamente. [103], [104]

A.5 VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL

La voltamperometría de barrido lineal es un método voltamperométrico en el que se mide la corriente en el electrodo de trabajo mientras se hace un barrido lineal del potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La oxidación o la reducción del analito son registrados como un pico en la señal, en el potencial al cual la especie comienza a oxidarse o reducirse. [103]

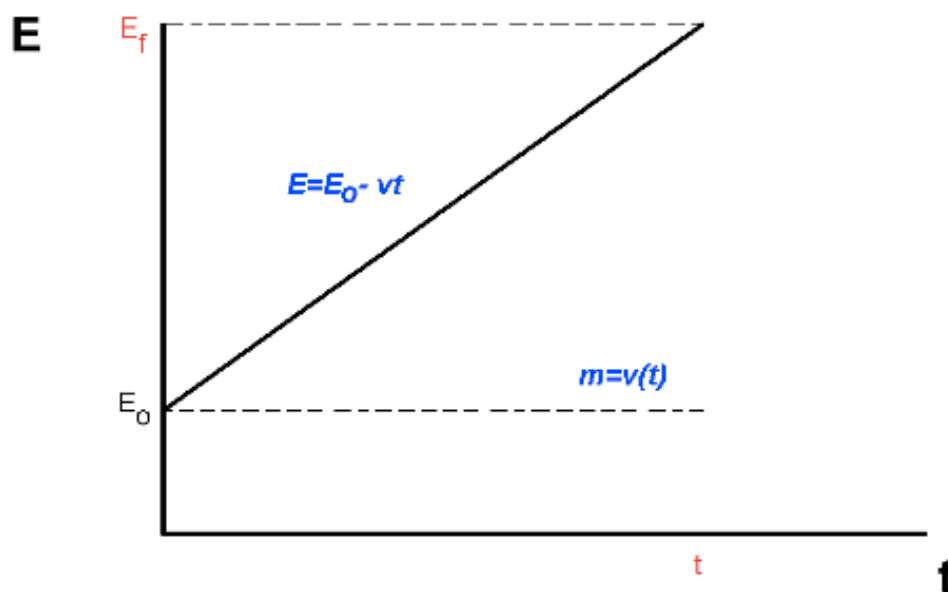


Figura A 5. Espectro obtenido a través de una Voltamperometría Lineal

A.6 CRONOAMPEROMETRÍA

La Cronoamperometría ó técnica de imposición de pulsos, impone una diferencia de potencial mediante un potencióstato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo, manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión y la curva $i - tt$ refleja la disminución de la concentración del analito en las cercanías del electrodo. [103]

En la Figura A6 se observa el programa de perturbación para un experimento básico de imposición de potencial. Los efectos de la imposición acontecen en la interfase entre un conductor sólido y una disolución no agitada que contiene una especie

electroactiva, Ox para este ejemplo. Primero se inicia desde un potencial E_1 en un valor en el cual no ocurran procesos faradáicos, es decir, no hay reacción electroquímica. Entonces se impone un pulso de potencial próximo a un valor E_5 donde la cinética de electrorreducción de Ox es tan rápida que éste no puede coexistir al electrodo, por lo tanto la concentración de Ox en la superficie del electrodo descenderá prácticamente a cero. Se dice que E_5 se encuentra en una región limitada por la transferencia de masa, específicamente, por la difusión. El pulso se mantiene por un tiempo determinado.

Esta condición requiere de una gran cantidad de corriente, porque ocurre instantáneamente. La corriente fluye subsecuentemente para mantener la condición reducida de Ox en la superficie del electrodo. Como consecuencia se crea un gradiente de concentración en la superficie del electrodo lo cual favorece que llegue nuevo Ox el cual debe ser reducido; sin embargo, este flujo provoca un incremento de la zona donde no hay Ox , por lo que la concentración éste al electrodo disminuye con el tiempo al igual que la corriente.[105]

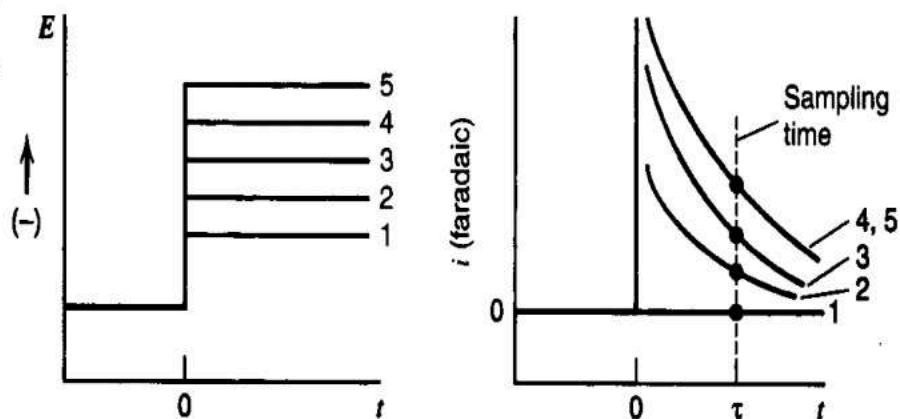


Figura A 6. Espectros obtenidos de una Cronoamperometría. a) Energía vs tiempo b) Corriente vs tiempo.

A.7 ESPECTROSCOPIA DE UV-Vis

La espectroscopia de absorción en el rango ultravioleta-visible (UV-vis) es la medida de la atenuación de un haz después de que este pasa a través de una muestra o después de la reflexión de una superficie de la muestra[106]. Esto se origina porque

la luz en los rangos UV y la región visible es lo suficiente es suficientemente energética para poder excitar los electrones desde su estado basal a uno de mayor energía. Los espectros que se obtienen tienen limitantes para poder ser usados en la identificación de la muestra, pero si pueden ser usados para mediciones cuantitativas[107]–[109].

El funcionamiento de un sistema de espectroscopia UV es sencillo. Un haz de luz (UV o visible) se separa en sus longitudes de onda por medio de una rejilla de difracción o por un monocromador, cada haz cada haz resultante de esta difracción se divide en dos, ambos haces poseen la misma intensidad, uno de los haces traspasa una muestra la cual es la que se mide, el otro haz pasa por el sustrato base (referencia), las intensidades que pasan son censados por un detector y comparados con el fin de ver la diferencia en las intensidades[106].

La intensidad que pasa por la referencia I_0 , la otra intensidad I , es la que pasa por la muestra a analizar. La fuente de luz generalmente es una lámpara de deuterio para generar los haces de UV y para la región visible se usa una lámpara de tungsteno-halógeno, el detector es un fotodiodo, un fototubo o un fotomultiplicador.

Experimentalmente lo que se mide es la absorbancia o transmitancia, pero estas están relacionadas con el coeficiente de absorción. Cuando un haz incidente en una superficie, una parte de este se refleja y otra porción no reflejada por el material se define por la ecuación[106]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{A.2})$$

Donde I es la intensidad del haz que se transmite, I_0 es la intensidad del haz incidente. Por otra parte, la transmitancia óptica del material se define como la fracción de la radiación transmitida e incidente[106], esto es:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

A.3

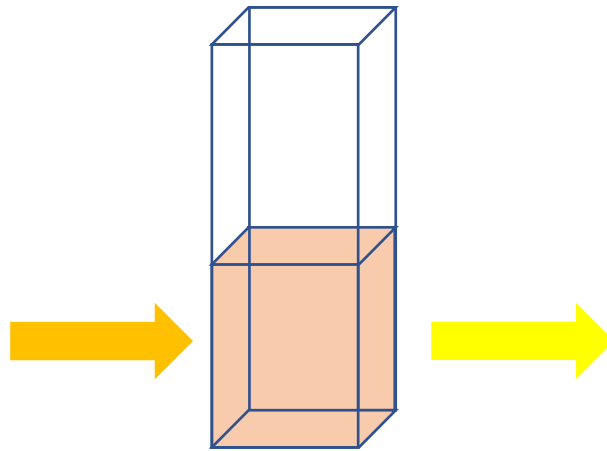


Figura A 7 .Interacción de la energía con la materia durante el análisis de espectroscopia UV-vis

Frecuentemente la transmitancia se expresa como un porcentaje y se le da el nombre de transmisión óptica.

La fracción del haz absorbido está relacionado con el espesor de la muestra y a la manera en la que interaccionan los fotones con la materia. La intensidad del haz después de que atraviesa una distancia determinada de la muestra, se da por la ecuación[106]:

$$I(x) = I_0 e^{-ax} \quad (\text{A.4})$$

Donde a es el coeficiente de absorbanza de material.

A.8 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA

La espectroscopia de fotoluminiscencia es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra, se basa en hacer pasar luz (generalmente UV) para excitar los electrones de las moléculas, provocando una emisión de luz de menor energía[110].

Las moléculas poseen distintos niveles energéticos, dentro de estos existen distintos modos vibracionales, de estos modos es lo que se mide en este tipo de técnica, ya que se trata de medir la excitación de un estado basal a uno de mayor energía.

Así que durante el análisis de la muestra primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado basal a otro estado electrónico excitado, el movimiento entre moléculas causa colisiones y por tanto pérdida de modos vibracionales hasta el punto de alcanzar solo el estado vibracional más bajo de ese estado electrónico excitado[111].

Al momento en que la molécula vuelve a su estado basal emite un fotón con cierta energía y una frecuencia específica, así que, si se recolecta la información de estas frecuencias y sus intensidades, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles vibracionales[107], [112].

Para diferenciar los fenómenos de fotoluminiscencia se requiere definir los conceptos de spin-electrón y estados excitados singulete/triplete, el primero se determina por el principio de exclusión de Pauli, ya que establece que un átomo no puede tener un electrón con los mismo números cuánticos[110], [113], por eso es que no debe existir más de dos electrones en un mismo orbital y al estar en el mismo orbital sus spin debe ser opuesto, es decir, deben estar apareados; cuando una molécula tiene todos sus electrones apareados no tiene actividad magnética (material diamagnético) es decir no se ven afectados por un campo magnético externo que pueda atraerlos o repelerlos[111].

Por el contrario, cuando se tiene un electrón desapareado, la molécula posee un momento magnético y si se ve afectada por un campo magnético externo.

Para los estados singuletes y tripletes, se dice que si todos los electrones se encuentran apareados se le llama estado singulete y cuando la molécula se somete a un campo magnético externo no hay desdoblamiento de niveles energéticos[110].

Cuando un electrón de la molécula se ve excitado a un nivel energético mayor se forma un estado singulete o triplete. En el primer caso cuando se tiene un estado singulete excitado, el spin del electrón promocionado continúa apareado con el electrón del estado fundamental; sin embargo, en el estado triplete los espines de los electrones están desapareados[112], [113]. (Figura A8.)

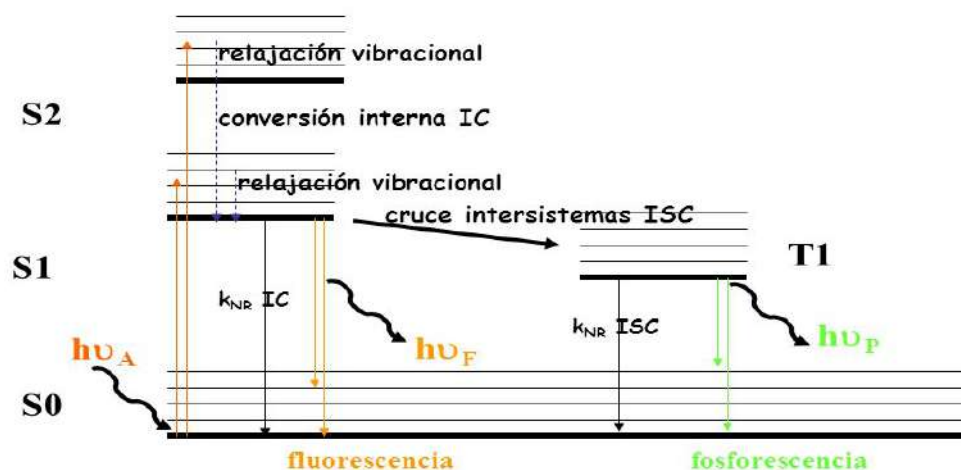


Figura A 8. Diagrama electrónico de las excitaciones de los niveles energéticos y sus procesos (fluorescencia y fosforescencia).

Otro proceso que se debe tomar en cuenta para este fenómeno son las velocidades de adsorción del fotón que se encuentra en el orden de 10^{-15} a 10^{-14} s, pero la emisión de fluorescencia es significativamente más lenta[110]. El tiempo de vida del estado excitado se relaciona inversamente con la absorción correspondiente al proceso de excitación. Para valores de absorciones molares entre 10^3 y 10^5 , los tiempos de vida del estado excitado son en los intervalos de 10^{-9} a 10^{-7} s. Para los sistemas que no son tan absorbentes las velocidades de emisión son mayores, están en los rangos de 10^{-6} a 10^{-5} s[110]. En consecuencia, la velocidad de una transición triplete a singulete toma menos tiempo que la que corresponde a la transición singulete a triplete, por lo que una emisión de fosforescente toma más tiempo entre 10^{-4} a 1 s[110].