



# Análisis integral del desempeño de fotocatalizadores en la producción de hidrógeno

Leticia M. Torres-Martínez\*

DOI: /https://doi.org/10.29105/cienciauanl23.100-1

## RESUMEN

Se presenta una revisión y análisis integral de resultados de  $\text{NaTaO}_3$  (perovskita) y la solución sólida  $\text{Na}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{6-x}\text{O}_{13}$  ( $x = 0,1$ ) de túneles rectangulares, en forma de polvos y películas, con alto desempeño en la producción foto y electrocatalítica de  $\text{H}_2$ . La eficiencia de estos procesos fue mejorada mediante: a) el estudio del efecto del método de síntesis en las propiedades y su desempeño en estos procesos, b) la construcción de microestructuras facetadas en películas delgadas, y c) la formación de heteroestructuras mediante el depósito de cocatalizadores metálicos. Se obtuvieron películas delgadas del  $\text{NaTaO}_3$  con estructura tipo perovskita, altamente cristalinas por LCVD sobre sustratos de acero inoxidable para su aplicación en la reacción fotocatalítica de conversión de agua. Se logró el depósito de películas delgadas de la fase ortorrómbica  $\text{NaTaO}_3$ , mediante la técnica de LCVD, con microestructura altamente facetada tipo piramidal; se observó, además, la presencia de nanoescalones. La eficiencia de las películas de LCVD- $\text{NaTaO}_3$  fue 13 veces superior a la de los polvos. Se prepararon exitosamente nanobastones 1D, de las fases  $\text{Na}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{6-x}\text{O}_{13}$  ( $x = 0,1$ ) con estructura de túneles rectangulares, mediante el método de solvocombustión.

Palabras clave:  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{6-x}\text{O}_{13}$  ( $x = 0,1$ ), foto(y electro)catalisis, hidrógeno, heteroestructuras.

El incremento en la demanda de energía, aunado al excesivo uso de los combustibles fósiles y las respectivas consecuencias ambientales, ha motivado la utilización de nuevas fuentes de energía. Los desarrollos tecnológicos de estas fuentes requieren ser sustentables y accesibles en costo, pues comúnmente la generación de energía produce gases de invernadero y otros contaminantes. Entre las diversas fuentes de energía renovable destaca la energía solar. En una hora llega a la Tierra más energía del Sol que toda la energía consumida por la sociedad en un año. En este sentido, el desarro-

## ABSTRACT

*This article presents a revision and integral analysis of the results obtained from  $\text{NaTaO}_3$  (perovskite) and solid solution of  $\text{Na}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{6-x}\text{O}_{13}$  ( $x = 0,1$ ) of rectangular tunnels, in powder and film form, with high performance in the production of photo(and electro)catalysis of  $\text{H}_2$ . The efficiency of these processes was enhanced through: a) the study of the effect of the synthesis methods in the performance and properties of these processes, b) the construction of faceted microstructures in thin films, and c) the formation of heterostructures through the deposition of metallic cocatalysts. Thin films of  $\text{NaTaO}_3$  with perovskite structures were obtained highly crystalline by LCVD over stainless steel substrates, for its application in the photocatalytic reaction of water conversion. Orthorhombic phase thin films of  $\text{NaTaO}_3$  was obtained by LCVD, with highly pyramidal faceted microstructure; it was also observed the presence of nanosteps. The efficiency of the LCVD films of  $\text{NaTaO}_3$  was 13 times higher than other powders. 1D Nanotubes were successfully prepared, from the phases  $\text{Na}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{6-x}\text{O}_{13}$  ( $x = 0,1$ ) with rectangular tunnels structures, through the method of solvocombustion.*

Keywords:  $\text{NaTaO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{6-x}\text{O}_{13}$  ( $x = 0,1$ ), Photo(and electro)catalysis, Hydroge, Heterostructures.

llo de fuentes renovables de energía que sean amigables con el medio ambiente se ha convertido en un tema de atención prioritaria en los últimos cuarenta años (Bartels, Pate y Olson, 2010). Entre las alternativas desarrolladas para el aprovechamiento de la energía solar se encuentran las basadas en procesos fotovoltaicos y fotocatalíticos. En particular, la fotocatalisis se ha consolidado como uno de los procesos más prometedores, con mayor impacto científico, tecnológico y económico para la sociedad debido a las ventajas que involucra, como operación a temperatura y presión ambiental,

\* Universidad Autónoma de Nuevo León.

Contacto: leticia.torresgr@uanl.edu.mx; lettorresg@yahoo.com

alta selectividad y reproducibilidad, además de la factibilidad de su escalamiento a nivel industrial (Wan *et al.*, 2018). El alcance de sus aplicaciones comprende desde los ya conocidos procesos de remediación ambiental, hasta la novedosa generación de combustibles limpios a partir de fuentes abundantes, como agua, dióxido de carbono y energía solar (Zeng *et al.*, 2018).

De esta manera, la investigación en el área de la fotocatalisis emerge como una de las herramientas más fuertes para hacer frente a los retos ambientales y energéticos del siglo XXI. En particular, los sistemas energéticos basados en la utilización del hidrógeno representan una de las mejores alternativas debido a su alta eficiencia, compatibilidad ambiental y versatilidad. Además de ser renovables, el principio básico de generar energía a partir del hidrógeno es combinarlo con el oxígeno utilizando celdas de combustible, para generar electricidad y atender todo tipo de demandas (Winter, 2009). El proceso de conversión fotoinducida del agua en  $H_2$  y  $O_2$  mediante el uso de materiales fotocatalizadores y radiación solar se ha empleado eficientemente en sistemas fotocatalíticos o de celdas fotoelectroquímicas (HPC y PEC) (Krol y Parkinson, 2017). El desarrollo de estas tecnologías para su uso en gran escala posee un gran atractivo debido a que el hidrógeno constituye un vector energético que no genera contaminantes tras su uso, además de poseer alta densidad energética. Esta reacción ha recibido mucha atención debido a su factibilidad para el abastecimiento de la demanda futura de combustibles alternos y limpios, para la industria química y las aplicaciones relacionadas con la energía. Sin embargo, su aplicación a mayor escala sigue estando limitada por las bajas eficiencias alcanzadas. En este sentido, uno de los mayores retos en este campo de investigación es el diseño y preparación de materiales fotocatalizadores sustentables, eficientes y abundantes que sean capaces de llevar a cabo la generación de hidrógeno a partir de la luz solar.

Para lograr una economía basada en el hidrógeno, es necesario tener fotocatalizadores eficientes, estables y baratos con la capacidad de producir hidrógeno cuando son iluminados por la luz solar. Los requerimientos básicos de los catalizadores no son simples, entre éstos se incluyen: absorción de la luz en la región del visible, estabilidad en solución acuosa, y un potencial adecuado de sus bandas de valencia y conducción en comparación con los potenciales redox del agua (Li *et al.*, 2018). Entre las familias de materiales que presentan estas propiedades para su uso en procesos fotoinducidos y otras diversas aplicaciones, se encuentran los titanatos, tantalatos, vanadatos, niobatos, molibdatos, etcétera (Kudo, 2003; Jitputti *et al.*, 2006). De los óxidos metálicos que han sido más investiga-

dos para la reacción de conversión del agua en  $H_2$  y  $O_2$  se destacan los formados por cationes con configuración electrónica  $d^p$  a  $d^0$  (Takata, Pan y Domen, 2015). Estos materiales pueden ser preparados mediante una gran diversidad de métodos, con estructuras cristalinas estables del tipo perovskitas, túneles rectangulares (1D) y esquelitas, entre otras (Zhu *et al.*, 2014). Los tantalatos y titanatos han sido el tema central de múltiples investigaciones, dirigidas al estudio del efecto de la estructura cristalina, morfología, microestructura y tamaño de partícula sobre la eficiencia fotocatalítica (Lv *et al.*, 2017). Sin embargo, son pocos los estudios que se enfocan en un análisis integral de los diversos factores más relevantes en el desempeño de los diferentes procesos fotoinducidos, en donde se incluyan, además, la influencia significativa que tienen las pequeñísimas variaciones tanto morfológicas como las cristalocómicas de la microestructura cristalina.

En este trabajo se presenta un resumen del análisis integral de las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, texturales y de desempeño en la producción foto y electrocatalítica de hidrógeno de dos tipos de fotocatalizadores: con estructura tipo perovskita ( $ABO_3$ : tantalato) y de túneles rectangulares, unidimensionales (1D: titanatos), preparados en forma de polvos y película delgada. El análisis de la evaluación se basó en la influencia de varios factores: *a)* el efecto del método de síntesis (LCVD: depósito químico en fase vapor asistido por láser, estado sólido, sol-gel, solvocombustión), *b)* la construcción de microestructuras altamente facetadas en películas delgadas preparadas por la técnica de LCVD, y *c)* la formación de heteroestructuras mediante el depósito de los cocatalizadores MO ( $M = Cu, Ni$ ).

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### Depósito de películas nanoestructuradas por LCVD

Se prepararon películas de  $NaTaO_3$  con microestructuras altamente facetadas mediante la técnica de LCVD. Los precursores fueron calentados a su temperatura de volatilización. A través de un gas de arrastre, los precursores son transportados hasta la cámara en donde se llevó a cabo la reacción de formación de los productos, la cual es asistida por un láser. La temperatura de depósito se controla a través de la potencia del láser empleada. Como precursor de Na se empleó dipivaloilmatanato de Na, y como precursor de Ta se empleó isopropóxido de Ta. Los flujos de gas empleados de Ar y  $O_2$  gases fueron de  $1.7 \times 10^{-6}$  y  $2.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. La presión total en la cámara de depósito se mantuvo a 0.4

kPa. Se emplearon sustratos de acero inoxidable y se calculó la tasa de depósito a partir del espesor de las películas y el tiempo de depósito (10 min).

## Síntesis de $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por estado sólido y sol-gel

El compuesto  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  fue preparado por reacción del estado sólido y sol-gel. Por estado sólido se mezclaron estequiométricamente los precursores puros y secos:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (99.9% DEQ) y  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25),  $\text{BaCO}_3$  (> 99% Sigma Aldrich), y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (99% Fermont). Los materiales fueron tratados térmicamente en crisoles de platino hasta 800°C en atmósfera de aire. Para la síntesis por sol-gel del  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  se disolvió butóxido de titanio (97% Sigma Aldrich) en etanol anhidro. En otro recipiente se disolvió acetato de sodio (99.9% Fermont) en agua y se agregó gota a gota a la primera solución. Los geles obtenidos se trataron térmicamente a 900°C para completar la formación de las fases.

## Síntesis de $\text{Na}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{6-x}\text{O}_{13}$ ( $x = 0, 1$ ) por solvocombustión

Se usaron como precursores butóxido de titanio (97% Aldrich), acetato de sodio anhidro, (99% Aldrich) y butóxido de zirconio (80% Aldrich) para preparar las fases  $\text{Na}_2\text{Zr}_x\text{Ti}_{6-x}\text{O}_{13}$  ( $x = 0, 1$ ). Se mezclaron cantidades estequiométricas de los reactivos en un matraz con 30 ml de acetilacetona-etanol (1:1). La mezcla se mantuvo bajo agitación y reflujo a 70°C hasta la evaporación completa de la solución. Después se transfirió el matraz a una parrilla precalentada a 180°C, donde se llevó a cabo la reacción de combustión.

## Depósito de MO ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ ) como cocatalizadores por el método de impregnación por vía húmeda

Las partículas de óxidos metálicos fueron depositadas sobre los titanatos por el método de impregnación húmeda. Para esto, acetatos metálicos (acetato de cobre y de níquel) en diferentes proporciones (0.5-5% en peso) fueron disueltos en etanol. La fracción en masa correspondiente del fotocatalizador sintetizado se agregó, y la suspensión se mantuvo bajo agitación vigorosa durante una hora. Después de este tiempo,

la temperatura se elevó a 80°C para lograr la completa evaporación del solvente y finalmente fueron tratados a 400°C durante dos horas para la formación del óxido.

## Caracterización de los materiales

El análisis estructural de las muestras se llevó a cabo empleando un difractómetro de rayos X (DRX) modelo D8 Advance de la marca Bruker, el cual opera a 40 kV y 40 mA con radiación,  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) en un intervalo de  $2\theta$  de 10 a 70° y con un tamaño y tiempo de paso de 0.05° y 0.5 s, respectivamente. La morfología de los materiales se analizó con un microscopio electrónico de barrido (MEB-JEOL 6490LV) en el modo de electrones secundarios y alto vacío a 20 kV de voltaje. La cuantificación elemental de las muestras se realizó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), analizando tres zonas al azar. También se llevaron a cabo análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET) en un microscopio FEI-Titán con resolución de 0.7 Å. Las propiedades ópticas de las muestras se analizaron en un rango de 200-800 nm usando un espectrofotómetro UV-vis NIR Cary 5000, acoplado con una esfera de integración para mediciones de reflectancia difusa a través de las cuales se calculó la energía de banda prohibida de los materiales ( $E_g$ ), usando la función Kubelka Munk. La caracterización fotoelectroquímica se llevó a cabo en un potencióstato-galvanostato (Metrohm Autolab), usando una celda de cuarzo convencional de tres electrodos ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$  como electrodo de referencia, Pt como contraelectrodo y como electrodo de trabajo una película del material a analizar) y empleando una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5 M como electrolito soporte. El área activa de los electrodos fue de 1 cm<sup>2</sup> y la celda se iluminó con una lámpara de luz UV tipo pluma (UVP, 254 nm and 4,400 mW/cm<sup>2</sup>). Se realizaron análisis de fotocorriente (PC), voltamperometría lineal (VL) e impedancia electroquímica (EIS).

## Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales para la producción de hidrógeno

La actividad de los materiales se evaluó a temperatura ambiente en un reactor Pyrex de 250 mL. El fotocatalizador en