



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE INGENIERÍA y ARQUITECTURA



**“PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE
HIDRÓGENO EMPLEANDO NANOESTRUCTURAS
DE WO₃”**

TRABAJO RECEPCIONAL BAJO LA MODALIDAD
DE:

TESIS

PRESENTA:

ING. LUIS ALBERTO FERIA MIRANDA

COMO REQUISITO PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA

DIRECTOR:

DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ

CUNDUACÁN, TABASCO, MÉXICO

JULIO 2019



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura



DIRECCIÓN

OFICIO: DIR/DAIA/1506/2019

FECHA: 25 de junio de 2019

ASUNTO: El que se indica

C. ING. LUIS ALBERTO FERIA MIRANDA
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA
PRESENTE.

En virtud de haber elaborado su trabajo de Tesis denominado:

**"PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO
NANOESTRUCTURAS DE WO₃"**

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería y en el cual el Dr. Rosendo López González ha sido el Director de Tesis.

Tengo a bien autorizarle la **IMPRESIÓN DEFINITIVA** de dicho trabajo, continuando con los trámites correspondientes para su examen de obtención de grado.

Sin otro particular, le envío un afectuoso saludo.

UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE
INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR

C.c.p. Archivo

DR. GPH/ DRA' MAAL/apl"

Miembro CUMEX desde 2008
Consortio de
Universidades
Mexicanas
UNA ALIANZA DE CALIDAD PARA LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, km. 1, Col. La Esmeralda
C.P. 86690 Cunduacán, Tabasco
Tel. (993) 358.15.00 Ext. 6758
posgrado.daia@ujat.mx

www.ujat.mx



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



**División
Académica
de Ingeniería
y Arquitectura**



JEFATURA DEL ÁREA DE POSGRADO

Cunduacán, Tabasco, a 20 de junio de 2019
MEM/MCI/017/2019


PARA: DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR DE LA DAIA
DE: COMISIÓN SINODAL
ASUNTO: APROBACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS DE MAESTRÍA

Una vez hecha la revisión detallada del Trabajo de Tesis denominado:

**"PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO
NANOESTRUCTURAS DE WO₃"**

Desarrollado por el C. ING. LUIS ALBERTO FERIA MIRANDA de la **Maestría en Ciencias en Ingeniería**, le comunicamos que aceptamos la impresión del trabajo, ya que el mismo ha cumplido con los requisitos necesarios.

COMISIÓN SINODAL



**DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ
LEMUS**
PRESIDENTE



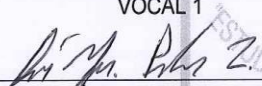
**DR. DAVID SALVADOR GARCÍA
ZALETA**
SECRETARIO



DR. ROSENDO LÓPEZ GONZÁLEZ
VOCAL 1



DRA. DORA MARÍA FRÍAS MÁRQUEZ
VOCAL 2



**DR. JOSÉ GUADALUPE PACHECO
SOSA**
VOCAL 3

CARTA DE AUTORIZACIÓN

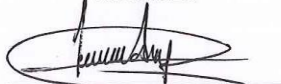
El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **"PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO NANOESTRUCTURAS DE WO_3 "**, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será únicamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relacional institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los 10 días del mes de julio del año 2019.

AUTORIZO



Ing. Luis Alberto Feria Miranda

“DIOS gracias por levantarme, busqué superación personal y profesional”

A mi esposa, madre, padre y hermanos quienes siempre me alentaron a continuar, mostrando paciencia y perseverancia durante mi avance.

Extiendo sin duda mi agradecimiento al Dr. Rosendo López González, mi asesor de tesis quién mostró paciencia y apoyo a mi persona para el desarrollo de mi trabajo de tesis, a la Dra. Mayra Angélica Álvarez Lemus por las consultas resueltas que en algún momento me inquietaron, además de los accesos a bibliografía y observaciones acerca del desarrollo de mi trabajo que sin duda me aportaran sabiduría y entendimiento.

A mis compañeros en el laboratorio quienes colaboraron para que los días fueron relajados con buen ambiente y compañerismo hacia mi persona, Jorge, Melina, Lupita, Lisbeth, Karina, Sheila, Daniela, Mardonio, Yareli, ya que fueron de gran apoyo e igual me ayudaron a resolver algunas dudas que me surgieron, especialmente a Arnold Santiago Segovia Domínguez por permitirme utilizar su diseño de reactor para las pruebas fotocatalíticas en el laboratorio.

Agradezco al CONACYT por la beca otorgada en mi estudio de posgrado, así como las facilidades mediante los proyectos de Desarrollo de la Infraestructura Científica y Tecnológica 2016 clave 026978 y al proyecto de Problemas Nacionales 2015 clave 718, para lograr mi obtención de grado.

Al grupo de investigación Fenómenos de transporte en la optimización del uso de la energía en sistemas GI-DAIA-08-20, en especial al Dr. Edgar Vicente Macías Melo, quienes me apoyaron fundamentalmente para el diseño y construcción del equipo de irradiación solar, de igual forma al Dr. Erick Ramírez del laboratorio de semiconductores por el apoyo en la solución de dudas y acceso a equipos de análisis, además del trato cordial a mi persona.

“Ustedes el pavimento de mi camino”

A mi amada esposa Angélica Castán, eres fundamental en este logro. Comentarios, opiniones, puntos de vista y paciencia ante ocasionales ocupaciones que he tenido, tu apoyo incondicional para lograr este proyecto de mi vida. Te agradezco y dedico este logro.

A mi madre Lola Miranda, tus consejos y buenos deseos para culminar este proyecto en mi vida, siempre con una gran sonrisa y dándome tú apoyo. Te agradezco y dedico este logro.

A mi padre Tomás Feria, tus opiniones y analogías para continuar y culminar, siempre con buena fe y las mejores intenciones para hacerme notar lo bueno de la vida. Te agradezco y dedico este logro.

A mi hijo Samuel Feria, que sin duda me mantienes firme para ser mejor y progresar. Siempre estás presente conmigo. Te agradezco y dedico este logro.

A mis hermanos Diana y Diego, sin duda la buena relación con ustedes es pilar de mi logro, ya que sin una buena familia es complicado ser mejor. Les agradezco y dedico este logro.

A mis sobrinos-ahijados ¡todos! Vane, Alex, Jean. Sus sonrisas y cariño siempre están presentes conmigo y ello da fuerzas para seguir adelante. Les agradezco y dedico este logro.

ÍNDICE

RESUMEN.....	11
ABSTRACT.....	12
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.....	13
Objetivo general.....	19
Objetivos específicos.....	19
CAPÍTULO II MARCO TEORICO.....	20
2.1 Procesos avanzados de oxidación (PAOs).....	20
2.2 Fotocatálisis.....	21
2.3 Fotocatálisis heterogénea.....	22
2.6 Fotocatalizador.....	22
2.4 Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea y generación del par e^-/h^+	23
2.5 Teoría de bandas.....	25
2.7 Semiconductores.....	29
2.9 Iones de cobre y platino como dopantes.....	31
2.12 La división del agua (water splitting).....	32
2.8 Colector o reactor solar.....	35
2.11 Hidrógeno como energético renovable.....	38
CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	40
3.1 Síntesis de nanopartículas de WO_3	40
3.1.1 Síntesis de nanopartículas de WO_3 -Cu 1% en peso.....	41
3.1.2 Síntesis de nanopartículas de WO_3 -Pt 1% en peso.....	41
3.2 Técnicas de caracterización de nanomateriales.....	43
3.2.1 Difracción de rayos-X (DRX).....	43
3.2.2 Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis/DRS).....	44
3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METHR).....	47
3.2.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR).....	47
3.2.5 Fisorción de nitrógeno (BET).....	48
3.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA).....	52

3.2.6 Cromatografía de gases (CG)	53
3.2.7 Evaluación de los fotocatalizadores	53
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	58
4.1 Difracción de rayos X.....	58
4.2 Espectroscopía Uv-Vis por reflectancia difusa	66
4.3 Espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier	70
4.4 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.....	72
4.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	74
4.6 Análisis Termogravimétrico.....	76
4.7 Fisisorción de nitrógeno.....	78
4.8 Pruebas fotocatalíticas.....	81
4.8.1 Pruebas fotocatalíticas en laboratorio.....	81
4.8.2 Evaluación en prototipo de concentrador solar	85
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES.....	88
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: FASES CRISTALOGRÁFICAS DEL WO_3 , A) FASE E MONOCLÍNICA, B) FASE Δ TRICLÍNICA, C) FASE Γ MONOCLÍNICA, D) FASE B ORTORRÓMBICA Y E) FASE A TETRAGONAL.....	16
FIGURA 2: A) ESTRUCTURA DEL WO_3 TIPO ReO_3 , B) REPRESENTACIÓN DE LOS ENLACES O-W-O, C) ESTRUCTURA BASE DE OCTAEDRO DEL TRIÓXIDO DE TUNGSTENO Y D) REPRESENTACIÓN POLIÉDRICA DE WO_3	17
FIGURA 3: MECANISMO GENERAL DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA, EN SEMICONDUCTORES Y LA FORMACIÓN DEL PAR e^-/h^+	23
FIGURA 4: DESTINO DE LOS ELECTRONES Y HUECOS DENTRO DE UNA PARTÍCULA DE SEMICONDUCTOR.	25
FIGURA 5: ESTRUCTURA DE BANDAS Y DISTRIBUCIÓN DE ELECTRONES A 0 K, A) PARA UN METAL Y B) PARA UN SEMICONDUCTOR, C) PARA UN SEMICONDUCTOR INTRÍNSECO A 0 K Y D) A $T \gg 0 K$	27
FIGURA 6: ESTRUCTURA DE LAS BANDAS DE VALENCIA Y CONDUCCIÓN DEL TRIÓXIDO DE TUNGSTENO. 27	27
FIGURA 7: DIAGRAMA DE ENERGÍA VS MOMENTO PARA A) UN SEMICONDUCTOR DE BANDA PROHIBIDA DIRECTA Y B) SEMICONDUCTOR DE BANDA PROHIBIDA INDIRECTA.....	29
FIGURA 8: REPRESENTACIÓN DE SILICIO COMO SEMICONDUCTOR A) PURO, B) TIPO N Y C) TIPO P.	30
FIGURA 9: ESQUEMA DE LA SEPARACIÓN DEL AGUA CON AYUDA DE UN FOTOCATALIZADOR.	34
FIGURA 10: ESQUEMA DE CONCENTRADOR DE BAJA (A), MEDIA (B) Y ALTA (C) TEMPERATURA.....	36
FIGURA 11: REFLEXIONES ESPECULAR Y DIFUSA, DESDE UNA SUPERFICIE.	37
FIGURA 12: REFLECTIVIDAD DE ESPEJOS RECUBIERTOS CON METAL PURO.....	37
FIGURA 13: METODOLOGÍA DE SÍNTESIS DE WO_3	41
FIGURA 14: DIFRACCIÓN DE UN HAZ INCIDENTE DONDE: $DE + EF = 2d\sin\theta$	44
FIGURA 15: REPRESENTACIÓN DE REFLEXIÓN, A) ESPECULAR Y B) DIFUSA.....	45
FIGURA 16: CLASIFICACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE DESORCIÓN DE ACUERDO A LA IUPAC.	49
FIGURA 17: CLASIFICACIÓN DE LOS LAZOS DE HISTÉRESIS DE ACUERDO A LA IUPAC.....	51
FIGURA 18: ESPECTRO DE LA LÁMPARA LED DE 50 WATTS.....	54
FIGURA 19: A) REACTOR CILÍNDRICO TIPO BATCH CON LÁMPARA LED DE 50 WATTS Y B) PRINCIPALES ZONAS DEL REACTOR.	54
FIGURA 20: A) REACTOR CCP, B) PUNTO FOCAL Y C) SISTEMA DE PURGA Y ALMACENAMIENTO.	56
FIGURA 21: DIFRACTOGRAMA DEL MATERIAL $WO_3 \cdot H_2O$, OBTENIDO DE LAS DISTINTAS VÍAS DE SÍNTESIS.	58
FIGURA 22: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE LOS MATERIALES DE WO_3 A 500 °C.....	60
FIGURA 23: A) DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot H_2O$ -CU Y $WO_3 \cdot H_2O$ -PT. B) SEÑALES DEL PLANO (111) Y C) PLANO (202).	62
FIGURA 24: PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DE WO_3 , WO_3 -PT Y WO_3 -CU.....	63
FIGURA 25: A) ESPECTROS DE REFLECTANCIA DE WO_3 , WO_3 -PT Y WO_3 -CU. B) EG DE WO_3 , WO_3 -PT Y WO_3 -CU (GRÁFICO DE TUAC), C) EG EXTRAPOLADO.	68
FIGURA 26: ESTRUCTURA CRISTALINA DEL TRIÓXIDO DE TUNGSTENO FORMANDO UNIONES W-O-W. ...	70
FIGURA 27: ESPECTRO FTIR DE LOS MATERIALES WO_3 , WO_3 -CU Y WO_3 -PT.....	71
FIGURA 28: MEB DE LOS MATERIALES DE A,B) WO_3 , C,D) WO_3 -CU Y E,F) WO_3 -PT.....	73
FIGURA 29: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN DE WO_3 (A,D,G), WO_3 -CU (B,E,H) Y WO_3 -PT (C,F,J).	75
FIGURA 30: TERMOGRÁMAS DE LOS MATERIALES WO_3 , WO_3 -CU Y WO_3 -PT.....	76
FIGURA 31: ANÁLISIS CALORIMÉTRICO DE LOS MATERIALES DE TRIÓXIDO DE TUNGSTENO.....	77
FIGURA 32: ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE WO_3 , WO_3 -CU Y WO_3 -PT.....	79
FIGURA 33: DISTRIBUCIÓN DE POROS DE LOS MATERIALES DE WO_3 , WO_3 -CU Y WO_3 -PT.....	80
FIGURA 34: SISTEMA DE EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN SERIE CON EL CROMATÓGRAFO GC-2014. 81	81
FIGURA 35: PERFIL DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO DE WO_3 , WO_3 -CU Y WO_3 -PT.....	82
FIGURA 36: REACTOR DE CONCENTRACIÓN SOLAR BAJO IRRADIACIÓN CON CIRCULACIÓN DE LOS MATERIALES DE WO_3	85
FIGURA 37: CONEXIÓN ENTRE EL COLECTOR DE GAS Y EL CROMATÓGRAFO.....	86

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1: RADIOS IÓNICOS DE COBRE Y PLATINO, CONSIDERANDO COMO NÚMERO DE COORDINACIÓN 12.	32
TABLA 2: COMPARACIÓN DE LAS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DEL HIDRÓGENO CON OTROS COMBUSTIBLES.....	39
TABLA 3: PRINCIPALES PROPIEDADES DE LOS COMBUSTIBLES CONVENCIONALES Y ALTERNATIVOS.	39
TABLA 4: NOMBRES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES OBTENIDOS EN LOS PROCESOS DE SÍNTESIS.....	42
TABLA 5: TAMAÑO DE CRISTAL OBTENIDO DE LAS MUESTRAS DE WO ₃	64
TABLA 6: PARÁMETROS DE RED EN LA FASE MONOCLÍNICA (r), DE LOS MATERIALES WO ₃ , WO ₃ -CU Y WO ₃ -PT	66
TABLA 7: ANCHOS DE BANDA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS DE TRIÓXIDO DE TUNGSTENO.....	69
TABLA 8: ASIGNACIÓN DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN EN EL IR DEL WO ₃ , EN ESTE TRABAJO.	72
TABLA 9: PARÁMETROS TEXTURALES OBTENIDOS POR EL MÉTODO BET DE WO ₃ , WO ₃ -CU Y WO ₃ -PT.	79

RESUMEN

La búsqueda de energía sostenible, es una de las metas fundamentales de la comunidad científica, con el objetivo de disminuir los contaminantes en el día a día. El objetivo principal de éste trabajo de investigación fue producir hidrógeno, un combustible altamente limpio y renovable, sintetizando nanoestructuras de trióxido de tungsteno (WO_3) mediante dos rutas de síntesis, hidrotérmal y precipitación, definiendo como más efectiva la ruta de síntesis por precipitación.

Definida la ruta de síntesis, se obtuvieron materiales de WO_3 puro y dopado con iones metálicos de cobre y platino, buscando disminuir la brecha de banda prohibida del WO_3 , con ello obtener un fotocatalizador capaz de ser activado empleando longitudes de onda correspondientes al espectro de luz visible (400-800 nm), así reducir la molécula de agua y obtener hidrógeno gaseoso.

Se empleó difracción de rayos-X para conocer las fases presentes, determinando que los materiales obtenidos pertenecen a la fase δ - WO_3 , los cuales al ser calcinados a 500 °C modificaron su estructura a la fase γ - WO_3 , fase deseada en este trabajo de investigación. Mediante la técnica UV-Vis se determinaron los anchos de banda prohibida, las propiedades texturales y morfológicas se estudiaron con microscopía electrónica de barrido y de alta resolución, con la técnica de adsorción de Nitrógeno para conocer el área superficial y volumen de poro, complementado con análisis termogravimétrico e IR lo que permitió conocer la estabilidad térmica de los materiales y los grupos funcionales presentes respectivamente.

Como resultado de esta investigación se concluyó que los materiales de WO_3 , tienen la capacidad de actuar como fotocatalizadores al ser irradiados con longitudes de onda correspondientes al espectro visible, logrando reducir la molécula del agua y producir gas hidrógeno, el cual, puede llegar a ser un significativo sustituto de los combustibles fósiles, aportando un gran logro en el sentido energético y ambiental.

ABSTRACT

The search for sustainable energy, is one of the main goals of the scientific community, with the aim of decreasing the daily pollutants. The main objective of this work was to produce hydrogen, a clean and renewable fuel, synthesizing tungsten trioxide nanostructures (WO_3) via two synthesis routes, the hydrothermal and precipitation methods, determining the second one as the most effective route.

Once the synthesis route was established, Tungsten trioxide materials, pure and doped with copper and platinum ions were obtained, seeking to reduce the band gap of the WO_3 and as a result obtain a photocatalyst capable of being activated with visible wavelengths (400-800 nm), thereby reducing the water molecule so as to obtain gaseous hydrogen.

The WO_3 materials were characterized by the X-ray diffraction, determining that the materials obtained belong to δ - WO_3 phase, and when being calcined at 500 °C modified their structure to γ - WO_3 , which is the desired phase in this research. The band gap was determined via the Uv-Vis technique. The textural and morphological properties were studied using Scanning Electron Microscope and high resolution electron microscopy, with the nitrogen adsorption technique to determine the surface area and pore volume, complemented with thermogravimetric and IR analysis. All this allowed to know the material thermal stability and the functional groups preset respectively.

The results indicate that the WO_3 materials have the capacity to function as fotocatalysts when irradiated with wavelengths corresponding to the visible spectrum achieving the reduction of the water molecule and thus producing hydrogen gas which can be a potential substitute for the fossil fuels. The investigation findings open the possibility to contribute greatly in the improvement of the environment.

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

Desde que el ser humano puede encender un foco hasta mover toneladas de productos mediante maquinaria y equipos especializados, busca satisfacer sus requerimientos energéticos. Sin embargo, durante décadas lo ha realizado empleando combustibles fósiles como la gasolina y el diésel, los cuales en su proceso de combustión generan grandes cantidades de gases y materiales tóxicos como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x) u ozono (O₃)¹, generando importantes peligros para el medio ambiente y la humanidad, problemáticas en aumento debido a la dependencia que hemos desarrollado por éste tipo de combustibles.

Esta necesidad de satisfacer los requerimientos energéticos, ha impulsado esfuerzos por resarcir este fenómeno, inspirando el desarrollo de tecnologías de generación y almacenamiento de energías que sean renovables, como los generadores eólicos e hidráulicos, la transformación de la energía solar en energía eléctrica o térmica, y actualmente la fotocatalisis.

La preocupación por los cambios en las condiciones ambientales y el interés en energías alternativas y renovables se ha focalizado en el hidrógeno (H₂), identificándolo como una potencial alternativa energética, destacando su explosividad, además de ser el elemento químico más abundante en el universo (cerca del 75% de la composición universal), sin embargo en la tierra sólo está disponible en compuestos químicos y obtenerlos a partir de estas sustancias requiere de energía².

La separación fotocatalítica del agua es de las tecnologías más prometedoras en la producción de hidrógeno, ya que puede ser obtenido a partir de los recursos más abundantes en la tierra: agua y radiación solar, si esta tecnología se desarrolla de forma eficiente, sin duda logrará satisfacer los requerimientos energéticos, además de ser renovable y limpia.

Partiendo del primer fotocatalizador desarrollado por los investigadores Akira Fujishima y Kenichi Honda (TiO_2)¹, numerosos fotocatalizadores se han desarrollado para diversas aplicaciones, como: la degradación de contaminantes, la fijación de dióxido de carbono (CO_2), la purificación de aguas residuales y la separación de la molécula de agua para la obtención de hidrógeno (H_2)³ un compuesto gaseoso que ha despertado un amplio interés en las últimas décadas como energía alternativa por su elevado rendimiento energético aunado a una combustión libre de contaminantes².

Fue en 1972 cuando el Dr. Akira Fujishima y el Dr. Kenichi Honda observaron y reportaron por primera ocasión la posibilidad de evolución del agua a oxígeno (O_2) e hidrógeno (H_2) mediante fotoelectrólisis. Después Watanabe et al.⁴ estudiaron la descomposición del agua en oxígeno e hidrógeno empleando cristales de titanato de estroncio (SrTiO_3) y una lámpara de xenón con longitud de onda entre 350-390 nm, más adelante Wrighton et al., demostraron por primera vez la conversión sostenida de agua en H_2 y O_2 , usando luz con ancho de banda menor a 330 nm, SrTiO_3 como ánodo y un cátodo de platino¹.

En desarrollos actuales, Hongbo Fan empleando nanoestructuras de materiales compuestos de nanotubos de carbono soportados en ferrita de Zinc ($\text{CNTs}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$), obtuvo H_2 , disminuyendo la recombinación y mejorando la producción fotocatalítica de ZnFe_2O_4 , realizando pruebas al 0.5% y 1% en peso⁴.

Hermenegildo García et al., reportaron el óxido de cobre I (Cu_2O) soportado con nanoplacas de grafeno como fotocatalizador bajo luz visible para separación de agua en H_2 y O_2 obteniendo resultados positivos⁵. Ren-Jang Wu dopó nanoestructuras de platino con TiO_2 mejorando la producción de hidrógeno con longitudes de onda visible, mejorando la densidad de donantes y la reducción en la recombinación electrones⁶.

Sin embargo, la eficiencia en la separación del agua empleando fotocatalizadores está determinada generalmente por la brecha de banda, la estructura y la transferencia de electrones del semiconductor durante el proceso, donde un semiconductor será considerado eficiente para trabajar en fotocatálisis si logra ser activado por luz visible y con una brecha de banda por debajo de los 3.0 eV pero mayor a 1.23 eV (420-1008 nm), así como la banda de conducción y valencia deberán satisfacer los requerimientos de energía de oxidación y reducción del agua^{7,8} según sea el caso de interés.

El trióxido de tungsteno (WO_3) es un compuesto considerado en la última década como uno de los más prometedores fotocatalizadores debido a su propiedad de brecha de banda prohibida situada entre 2.4 - 2.8 eV ($\lambda \approx 442\text{-}516$ nm)³ apto para trabajar con longitudes de onda dentro del espectro visible, propiedad aunada a su alta estabilidad en solución acuosa bajo condiciones ácidas y presentar baja fotocorrosión⁹.

En los avances con WO_3 , se han realizado nanotubos anodizados de $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, investigación de Mohamad Mohsen Momeni et al., cuyo dopaje presentó una mejora significativa en el rendimiento fotocatalítico de los nanotubos, elevando la producción de H_2 ¹⁰, Jinsuo Lu et al., reportaron compositos de $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{PO}_4$, aunque en su investigación el objetivo es orientado a la descontaminación de agua, señalaron la estabilidad del trióxido de tungsteno al ser empleado como fotocatalizador bajo irradiación de luz visible y su eficiencia para la separación de la molécula de agua¹¹. Sin embargo, en una revisión por S.K. Kamarudin de diversos óxidos empleados en separación de agua por fotocatálisis, reportó que el WO_3 es un fotocatalizador apto para la evolución de O_2 pero no para la obtención de H_2 , debido a su bajo nivel en la banda de conducción¹², e indicó que una interacción con iones de metales nobles podría ayudar a resolver dicha problemática, logrando disminuir la recombinación que presenta el WO_3 .

En un estudio realizado por Aarón Aguayo y Gabriel Murrieta¹³, indicaron que los enlaces entre el tungsteno y oxígeno pueden ser considerados iónicos, ya que el tungsteno cede sus seis electrones de valencia a los átomos de oxígeno, así como la evolución de hasta cinco fases cristalográficas de WO_3 conforme aumenta la temperatura durante su síntesis (Figura 1)¹⁴, la primera de tipo monoclinica o fase ϵ (-273 a -43 °C), la segunda triclinica o fase δ (-43 a 17 °C), la tercera monoclinica o fase γ (17 a 327 °C), ortorrómbica o fase β de (327 a 737 °C) y tetragonal o fase α (737 °C hasta el punto de fusión), siendo la fase γ - WO_3 la más estable a temperatura ambiente y la que se empleará en éste trabajo de investigación. En este mismo trabajo, señalaron que en la evolución de la estructura cristalina del WO_3 ciertamente existe una disminución en los valores de la banda prohibida a medida que cambia de la fase ϵ hacia la fase δ y de esta a la fase γ (2.55, 2.43 y 1.98 eV respectivamente). Sin embargo, indicaron que cuantitativamente los valores experimentales son 2.85 eV, 2.6 eV y 2.58 eV respectivos a las fases ϵ , δ y γ , soportando la factibilidad para emplear WO_3 como material eficiente en fotocatalisis bajo condiciones de luz visible.

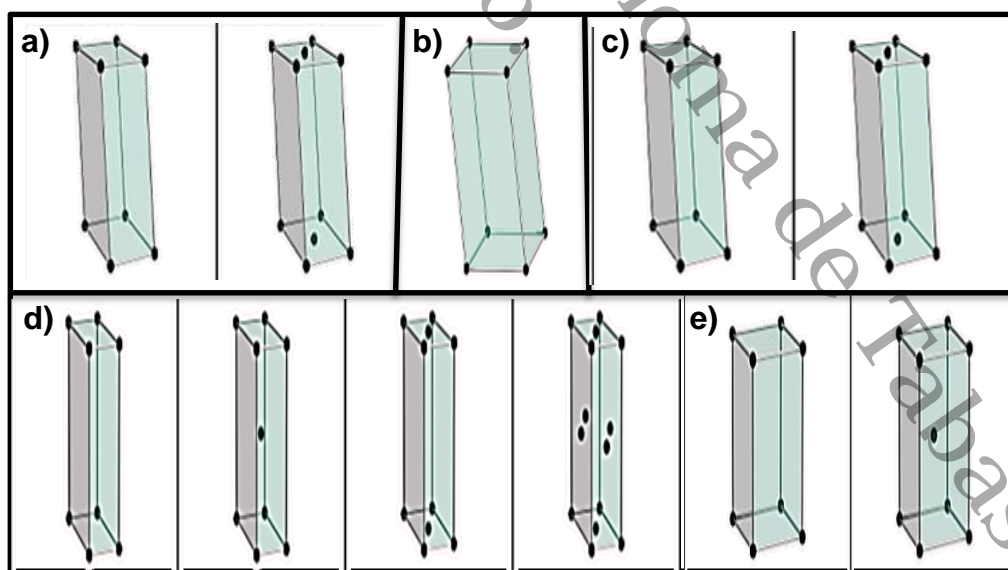


Figura 1: Fases cristalográficas del WO_3 , a) fase ϵ monoclinica, b) fase δ triclinica, c) fase γ monoclinica, d) fase β ortorrómbica y e) fase α tetragonal.

Por otra parte, la estructura base del trióxido de tungsteno es un arreglo tridimensional de octaedros (Figura 2) con ligeras deformaciones en las esquinas, teniendo semejanza con la estructura perovskita cúbica ideal del óxido de renio (ReO_3), donde los diferentes grados de distorsión en los octaedros están relacionados con las diversas fases del WO_3 ¹³.

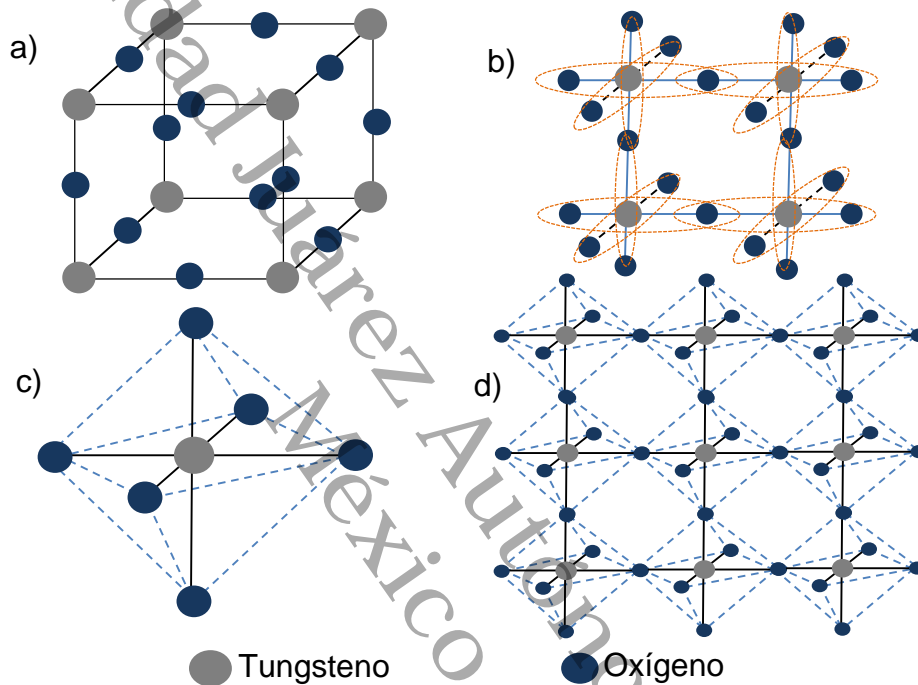


Figura 2: a) Estructura del WO_3 tipo ReO_3 , b) representación de los enlaces O-W-O, c) estructura base de octaedro del trióxido de tungsteno y d) representación poliédrica de WO_3 .

El WO_3 se ha logrado sintetizar empleando diversas metodologías como son: Evaporación al vacío, deposición química en vapor, precipitación sol-gel, pulverización y electrodeposición por mencionar algunos¹⁵, aunque cabe destacar el uso de la síntesis por precipitación debido al bajo costo energético y la obtención de estructuras cristalinas.

Sin duda el área de fotocatalisis ha tenido un gran impacto en los últimos años, y varios materiales semiconductores han sido estudiados por diversos grupos de investigación, con el objetivo de obtener los mejores resultados, ejemplo de

estos son: TiO_2 , CdS , SnO_2 , WO_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , SrTiO_3 . De los materiales mencionados el TiO_2 , WO_3 y ZnO son los que han demostrado resultados prometedores¹⁶, y aunque el TiO_2 ha sido el más estudiado actualmente por sus propiedades, éste requiere modificaciones estructurales y electrónicas para que pueda actuar bajo el espectro visible debido a su amplia brecha de banda.

La investigación respecto al trióxido de tungsteno para mejorar sus propiedades en fotocatalisis va en aumento, sin embargo, el WO_3 es susceptible a una elevada tasa de recombinación en el par electrón-hueco, limitando su empleo como un fotocatalizador eficiente en la generación de hidrógeno. Estas limitaciones pueden disminuir modificando la banda de conducción o de valencia dopando con iones metálicos como el cobre o el platino.

Por otra parte si tomamos en cuenta que la radiación solar incidente sobre la tierra se compone de un 7.8% en la región ultravioleta (UV-A y UV-B), 47.3% en la visible y 44.9% en la del infrarrojo cercano¹⁷, mejorar la absorción de fotones logrando un intervalo de energía adecuado convertiría al WO_3 en un fotocatalizador eficiente que al ser irradiado con luz solar pueda ser activado y producir H_2 .

Objetivo general

Evaluar el efecto fotocatalítico de dopar materiales de trióxido de tungsteno con iones metálicos de Cu y Pt, obtenidos a partir de 3 métodos de síntesis, evaluando su rendimiento como fotocatalizadores para la obtención de hidrógeno empleando un simulador de irradiación solar y un prototipo de planta solar como fuentes de activación.

Objetivos específicos

- Evaluar el efecto del método de síntesis en la obtención de nanomateriales de trióxido de tungsteno, empleando las rutas de síntesis, hidrotermal, precipitación y el método de precipitación tratado posteriormente con microondas
- Determinar el efecto de incorporar iones de Cu y Pt en la red cristalina del trióxido de tungsteno. Analizando mediante distintas técnicas de caracterización sus propiedades electrónicas, estructurales y morfológicas (espectroscopías ultravioleta visibles de reflectancia difusa, infrarroja por transformada de Fourier y de fluorescencia, microscopía electrónica de barrido con análisis elemental, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos-X y fisisorción de nitrógeno).
- Evaluar el desempeño fotocatalítico para producción de hidrógeno de los materiales de trióxido de tungsteno, en un simulador de irradiación solar de laboratorio.
- Evaluar el desempeño fotocatalítico de los materiales obtenidos de WO_3 , en un prototipo de colector solar para la fotoproducción de hidrógeno.

CAPÍTULO II MARCO TEORICO

2.1 Procesos avanzados de oxidación (PAOs)

Este concepto fue introducido por Glaze¹⁸ en 1987 como “procesos de oxidación avanzada (PAOs)”, [Advanced Oxidation Processes (AOPs) en su terminología inglesa], quien lo definió como “procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo”, radical que posee un alto poder oxidante capaz de atacar a casi todas las sustancias orgánicas. Estos procesos, engloban un conjunto de tecnologías de tratamiento de efluentes sólidos, líquidos y gaseosos, capaces de transformar contaminantes en sustancias menos nocivas o mineralizarlos a compuestos inorgánicos simples y no tóxicos. Se sustentan en una gran variedad de procesos fisicoquímicos cuyo denominador común es generar drásticos cambios químicos en moléculas, átomos e iones ¹⁹. Esta característica de los PAOs se debe a que en ellos se producen especies inestables altamente oxidantes, tales como el radical hidroxilo (HO^{\bullet}), el anión radical superóxido (O_2^-) y el radical hidroperoxilo (HO_2^{\bullet})²⁰.

Los PAOs pueden clasificarse en 2 tipos de acuerdo al tipo de energía que emplean:

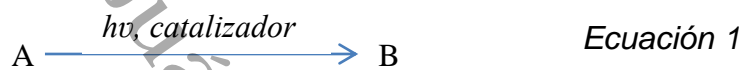
- Fotoquímicas: Son las que utilizan radiación electromagnética en el rango UV o visible.
- No fotoquímicas: Son las que emplean otra fuente de energía respecto a las fotoquímicas.

En los últimos años, uno de procesos de oxidación con gran área de interés por grupos científicos de todo el mundo es la fotocatalisis, que podemos situarla dentro de los PAOs fotoquímicos.

2.2 Fotocatálisis

La fotocatálisis como se mencionó, es uno de los procesos de oxidación avanzados, siendo un fenómeno natural donde un fotocatalizador acelera una reacción química por acción de la luz (natural o artificial) sin sufrir alteraciones.

El uso de energía de la luz induce a los fotocatalizadores a la formación de especies reactivas, capaces de descomponer por reacciones de oxidación y/o reducción, sustancias orgánicas o inorgánicas²¹. La fotocatálisis tiene lugar entre los límites de dos fases y puede ser expresado como en la Ecuación 1:



donde A es el reactivo y B el producto. La fotocatálisis de un sistema heterogéneo puede desarrollarse por procesos de fotoadsorción/desorción y/o fotoexcitación

La fotoadsorción se representa como la Ecuación 2:



Donde A es el reactante y A_{ads} son las especies fotoadsorbidas²².

La eficiencia de la actividad fotocatalítica se ve controlada por diversos factores propios del fotocatalizador, dentro de los aspectos más críticos se encuentran: su rango de absorción óptica, la velocidad de las reacciones de oxidación y reducción en la superficie generadas por el par electrón-hueco (e^-/h^+) y la rapidez de la recombinación de dicho par²¹.

2.3 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea es el PAO estudiado en la presente tesis y es definida por la IUPAC (“International Union of Pure and Applied Chemistry”)²³ como “el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación por acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia que absorbe luz en forma directa o indirecta a través de un sensibilizador y está involucrado en la transformación química de los demás participantes de la reacción”²², dicha sustancia se conoce como fotocatalizador y es parte fundamental en la fotocatálisis heterogénea.

La técnica de fotocatálisis heterogénea es una de las más investigadas, y ya se han sintetizado con éxito fotocatalizadores con interesantes resultados, que pueden ser empleados en descontaminación de agua, producción de hidrógeno, sensores de gas y otros procesos fisicoquímicos.

Por otra parte, la posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medio ambiental, al ser considerada como tecnología sostenible²⁴.

2.6 Fotocatalizador

Los fotocatalizadores son materiales que requieren ser sometidos a una determinada radiación de luz para ser activados, generalmente ultravioleta, visible o infrarrojo, siendo estas una fuente de energía renovable, además el fotocatalizador debe exhibir altas velocidades de reacción en la zona de energía de banda prohibida (E_g), una amplia fotoestabilidad, nula actividad química o biológica, ser de fácil disponibilidad y bajo costo²⁵.

El WO_3 es un fotocatalizador que puede ser activado empleando radiación del espectro visible, logrando la excitación de sus electrones y que pasen de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), debido a la energía de la transición de banda prohibida (“band gap”).

2.4 Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea y generación del par e^-/h^+

La fotocatalisis heterogénea y sus reacciones pueden ser representadas como un número de pasos determinados. Sin embargo, el mecanismo de reacción es indispensable para la comprensión de los pasos involucrados en la reacción química general.

El mecanismo de la fotocatalisis tiene cuatro componentes principales: ^{21,26}

- (1) Los fotocatalizadores, son semiconductores que pueden ser excitados por luz con igual o mayor energía que la de la banda prohibida ($h\nu$, E_g).
- (2) Pares electrón-hueco ricos en energía, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción (BC) y foto-huecos en la banda de valencia (BV).
- (3) Una migración simultánea de los portadores de carga hacia la superficie del material, donde en presencia de una fase de fluido (gas o líquido), la adsorción ocurre espontáneamente.
- (4) Un potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, que produce una transferencia de electrones a las moléculasceptoras, mientras que los foto-huecos positivos se transfieren a las moléculas donadoras (la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido, como se presenta en la Figura 3.

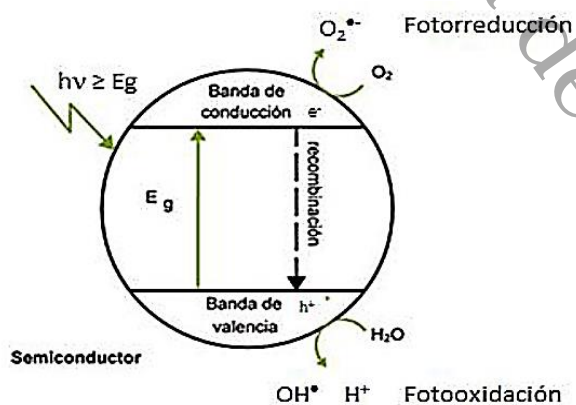
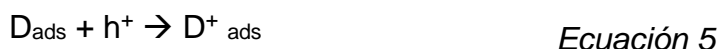
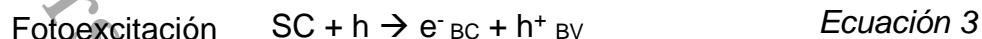
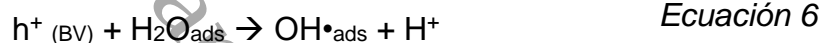


Figura 3: Mecanismo general de la fotocatalisis heterogénea, en semiconductores y la formación del par e^-/h^+ .

En reacciones en medio acuoso, los constituyentes más importantes son el agua, el oxígeno y los contaminantes a degradar. Bajo estas condiciones, una transferencia de electrones se dirige hacia moléculasceptoras (A) mientras que un fotohuevo positivo es transferido a una molécula donante (D) ²⁶⁻²⁸:



En la superficie del fotocatalizador (SC), los huecos en la banda de valencia (h^+_{BV}) reaccionarán con el $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ o con el ión OH^-_{ads} para producir radicales hidroxilos (OH^\bullet).



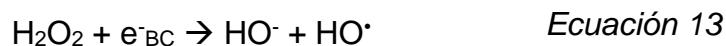
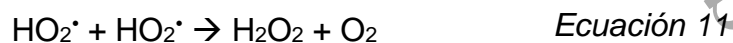
La reacción (Ecuación 7) es de gran importancia, ya que si se generan altas concentraciones del radical OH^\bullet , se origina agua que se disocia en iones.



Los electrones en exceso de la banda de conducción (e^-_{BC}) reaccionarán con electrones aceptores tales como el oxígeno molecular absorbido, para formar radicales libres superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$).



Los aniones superóxido (Ecuación 9), pueden participar posteriormente en las siguientes reacciones:



Finalmente, el radical hidroxilo HO[•] generado, es un poderoso oxidante que provoca la degradación no selectiva de los contaminantes adsorbidos (RX_{ads}), hasta su mineralización en dióxido de carbono y agua.



La eficiencia del fotocatalizador puede verse reducida por la recombinación del electrón-hueco. El e⁻ y el h⁺ pueden recombinarse liberando energía en forma de calor o migrando hacia la superficie, donde pueden reaccionar con las moléculas adsorbidas en la superficie de la partícula²⁹.



donde N es la neutralidad de cargas y E la energía liberada en forma de luz (hν) o calor.

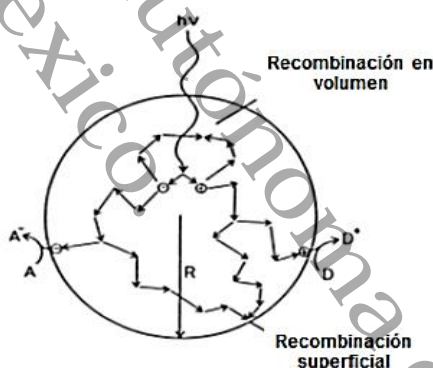


Figura 4: Destino de los electrones y huecos dentro de una partícula de semiconductor.

2.5 Teoría de bandas

En la fotocatalisis, los semiconductores empleados son mayormente sólidos (óxidos o calcogenuros). Sus átomos o moléculas se agrupan en cierto orden, formando una red de átomos tridimensional infinita, y de forma similar se ordenan sus niveles de energía. El solapamiento de los orbitales atómicos se extiende por toda la red; resultando entonces en una configuración de estados

deslocalizados muy próximos entre sí, formando bandas de estados electrónicos permitidos.

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos permitidos; cada uno de estos intervalos es una banda de energía prohibida (E_g). La teoría de la banda de energía prohibida propuso dos bandas para un sólido cristalino, las cuales limitan la brecha de banda (band gap) de interés:

- Banda de conducción (BC, de menor energía)
- Banda de valencia (BV, de mayor energía).

Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos HOMO (en inglés highest occupied molecular orbital) formado de orbitales enlazantes y los niveles desocupados más bajos LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) que consiste en orbitales antienlazantes.

Los materiales podemos clasificarlos en función de sus propiedades electrónicas, como aislantes, conductores y semiconductores.

En los aislantes, la banda de conducción (BC) y la banda de valencia (BV) están separadas por un gran intervalo de banda de energía prohibida, sin embargo, en los conductores metálicos (Figura 5)³⁰, aparentemente hay una ausencia de brecha entre la BC y la BV, debido al solapamiento de los orbitales moleculares. Por último, los semiconductores tienen una banda prohibida relativamente intermedia y se pueden distinguir de un aislante por su tamaño de banda prohibida, un estándar de 3 eV es considerado como el límite más alto para clasificar a los semiconductores^{24,30}.

El trióxido de tungsteno, se sitúa dentro de los materiales semiconductores con una brecha de banda de 2.8 eV^{11,31} como se muestra en la Figura 6, un

esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones, el grisado indica los estados ocupados por electrones; E_F es la energía de Fermi.

Otro parámetro importante en la teoría de bandas, para el establecimiento de las propiedades electrónicas de un sólido es el nivel de Fermi, y puede definirse como el nivel de energía más alto ocupado en un sólido en el cero absoluto ($T = 0\text{ K}$).

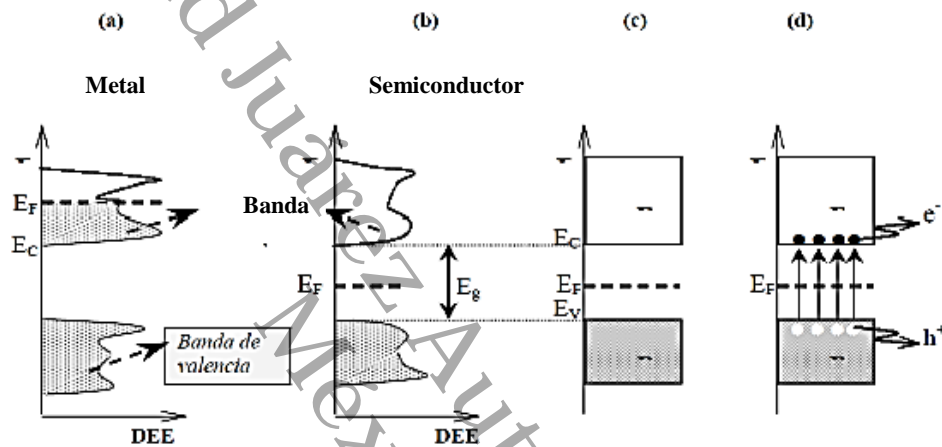


Figura 5: Estructura de bandas y distribución de electrones a 0 K, a) para un metal y b) para un semiconductor, c) para un semiconductor intrínseco a 0 K y d) a $T \gg 0\text{ K}$.

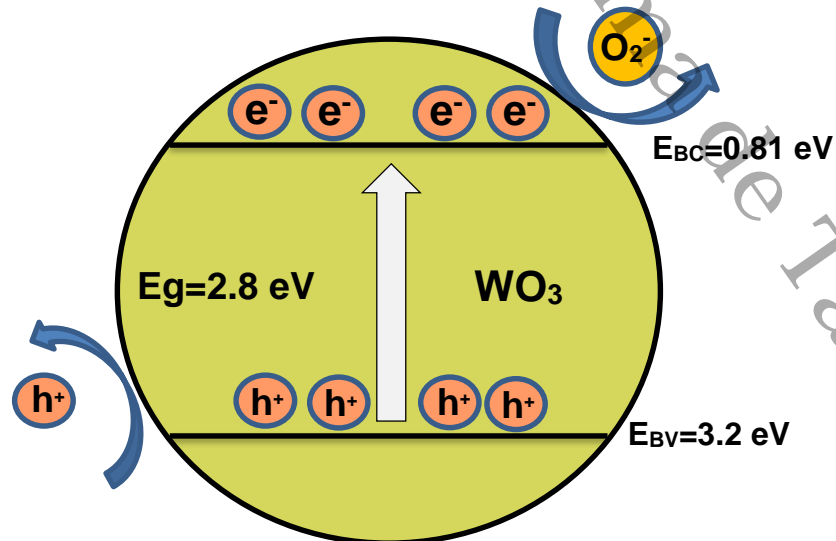


Figura 6: Estructura de las bandas de valencia y conducción del trióxido de tungsteno.

En los metales, la energía de Fermi (E_F) se encuentra dentro de la banda de conducción, mientras que para los semiconductores y aislantes cae dentro de la energía de banda prohibida. En un semiconductor el nivel de Fermi se localiza cerca de la mitad de la banda prohibida y su E_g es pequeña, por lo que una cantidad apreciable de electrones son térmicamente excitados desde la BV a la BC.

Un portador de carga en un semiconductor puede ser negativo, positivo, o ambos. Cuando un electrón pasa de la BV a la BC, deja tras de sí un sitio vacante conocido como un hueco, este se comporta como un portador de carga debido a que un electrón libre de un sitio cercano puede transferirse dentro del hueco; como un electrón deja un sitio, un nuevo hueco se crea; esto puede ser visto como un hueco que migra a través del material, por lo tanto, el orificio actúa como una partícula con una carga positiva. Los electrones que son promovidos a la BC son los portadores de carga negativa, y los huecos positivos se mueven en la dirección opuesta de los electrones en presencia de un campo eléctrico^{29,32}.

En los sólidos, la absorción de un fotón puede producir una excitación de los electrones, dependiendo de la estructura de banda del semiconductor. La energía de banda prohibida se puede clasificar como intervalos de banda directos o indirectos (Figura 7a y b).

Un semiconductor puede llamarse semiconductor de banda prohibida directa si la energía de la BV se encuentra por debajo de la energía mínima de la BC sin un cambio en el momento. Por otro lado, un semiconductor es de banda prohibida indirecta, si la energía mínima en la BC se desplaza por un cambio de momento (Δp)²². En el caso de WO_3 , este es un semiconductor de banda prohibida indirecta.

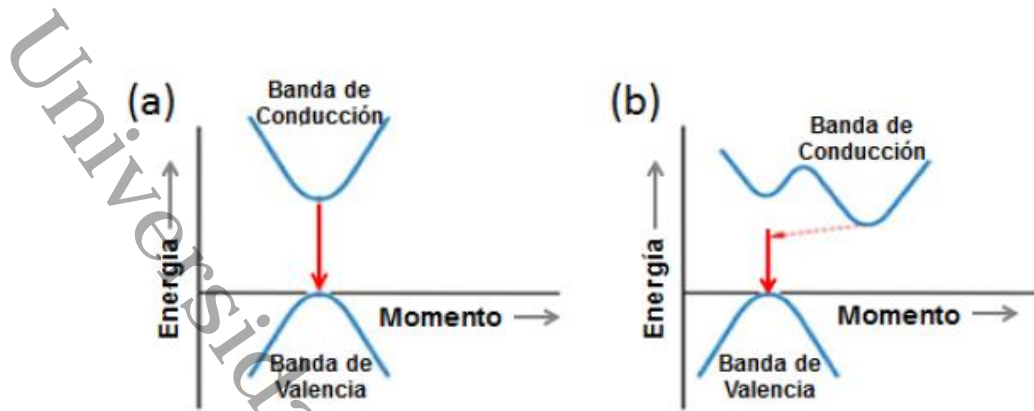


Figura 7: Diagrama de energía vs momento para a) un semiconductor de banda prohibida directa y b) semiconductor de banda prohibida indirecta.

2.7 Semiconductores

Los semiconductores, constituyen una gran variedad de materiales cuya conductividad eléctrica es marcadamente menor que en los metales y aumenta con la temperatura, además algunos tipos de impurezas e imperfecciones en la red cristalina de estos pueden afectar drásticamente las propiedades eléctricas de un semiconductor, dando lugar a dos clases de semiconductores³³:

- Intrínsecos: Cuando un cristal semiconductor puro contiene solamente un elemento o un compuesto, es un semiconductor intrínseco y a 0 K se comporta como aislante. En estos semiconductores, hay el mismo número de electrones de conducción y huecos, su nivel de Fermi se encuentra en entre las bandas de valencia y conducción
- Extrínsecos: Cuando como sustancia se vuelve un semiconductor mediante la adición de impurezas, promoviendo en el semiconductor que la estructura de banda se modifica mediante un proceso denominado dopaje.

En este trabajo de investigación, se pretende modificar el trióxido de tungsteno promoviendo el cambio de ser un semiconductor intrínseco a extrínseco, mediante la adición de iones metálicos de cobre y platino, convirtiéndolo en un semiconductor dopado, con la finalidad de modificar alguna de sus propiedades

físicas o químicas. El término de este método viene del inglés “doping”, el cual hace referencia a un proceso donde se agregan impurezas a un material semiconductor, logrando modificar sus propiedades electrónicas. Cuando un semiconductor es dopado con átomos aceptores, es conocido como semiconductor tipo *p* y como tipo *n* si las impurezas son donantes³⁴. En otras palabras, un material semiconductor será de tipo “*n*” si es negativo, es decir que cuenta con electrones (e^-) disponibles como portadores de carga, y por otra parte un semiconductor es de tipo “*p*” cuando tiene carga positiva o huecos (h^+).

En la literatura podemos encontrar una explicación del dopaje tomando el Silicio como base, que tiene cuatro electrones de valencia, Fósforo y Boro como impurezas con cinco y tres electrones de valencia respectivamente, pudiendo esquematizarse como se muestra en la Figura 8.

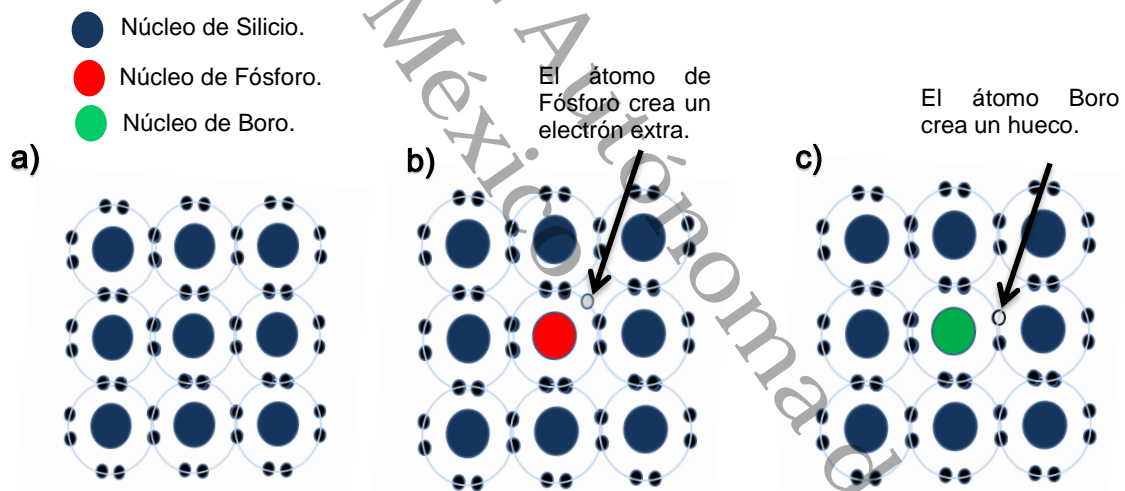


Figura 8: Representación de Silicio como semiconductor a) puro, b) tipo n y c) tipo p.

Cuando se unen átomos de Silicio para formar un cristal de silicio puro, lo hacen mediante enlaces covalentes, formando cuatro enlaces covalente cada Silicio (Figura 8a). Cuando hay una impureza de Fósforo (Figura 8b), cuatro de sus cinco electrones forman enlaces covalentes pero el quinto no puede formar uno, este electrón despareado no es libre de moverse por la red cristalina sin antes ser excitado ya que su energía es menor que el de la banda de conducción. Al

ser excitado energéticamente el electrón puede alcanzar la banda de conducción y mejorar la conductividad del sólido, este tipo de semiconductor es el denominado tipo “*n*”. En el caso de Boro, solo forma tres de los cuatro enlaces covalentes que debería tener con los átomos de Silicio, dejando uno incompleto, es decir, una vacancia o hueco en la banda de valencia que puede usarse para conducir energía, mejorando la conductividad del Silicio, a este tipo de dopante se le conoce como tipo “*p*”.

El trióxido de tungsteno se considera como un semiconductor intrínseco compuesto, tipo “*n*” con electrones como portadores de carga mayoritarios, sin embargo, como objetivo de este trabajo se busca que WO_3 tenga las características de un semiconductor tipo “*p*” es decir, donde existan huecos (h^+) como portadores de carga mayoritarios, lo que podría lograrse al incluir una impureza dentro de la red cristalina del WO_3 , que pueda incorporarse sin modificar su estructura física, promoviendo en el trióxido de tungsteno propiedades que permitan el comportamiento de un semiconductor de tipo “*p*”, sin cambiar totalmente su naturaleza debido a que la impureza dopante estaría en cantidades bajas, dando lugar a que hayan especies reaccionantes en fase gaseosa sobre la superficie del fotocatalizador sólido, el proceso de fotocatalisis heterogénea.

2.9 Iones de cobre y platino como dopantes

Agregar impurezas de Cu^{2+} o Pt^{2+} en la red cristalina del WO_3 , podría modificar sus propiedades portadoras de cargas, reduciendo el valor de su banda prohibida y generando una mejor interacción electrón-hueco. Si dichas impurezas son introducidas en la estructura cristalina del WO_3 de forma sustitucional al tungsteno, se crearán huecos eléctricamente activos en la red cristalina, modificando la naturaleza del semiconductor pasando de ser estrictamente de tipo “*n*” a tener propiedades de tipo “*p*”.

El ion W^{6+} de la estructura cúbica del WO_3 tiene número de coordinación 12 y un radio efectivo de 141 pm³⁵, en la Tabla 1 se muestra un comparativo de iones de Cu y Pt como posible impurezas que pueden llegar a sustituir el ion W^{6+} en la red cristalina del WO_3 .

Tabla 1: Radios iónicos de cobre y platino, considerando como número de coordinación 12.

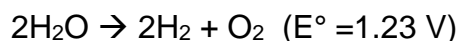
Ion	Radio iónico efectivo (pm*)	Número de coordinación	Comparación con radio W^{6+} (%)
W^{6+}	141	12	---
Cu^{2+}	128	12	- 9.21
Pt^{2+}	139	12	- 1.41

*pm, unidad de medida en Picómetro.

Puede observarse, que los iones de Cu y Pt tienen un tamaño similar y número de coordinación coincidente con el ion de W. De acuerdo con el estudio de los radios y basados en las reglas de Hume - Rothery³⁶ donde se especifica que una impureza tiene posibilidades de incorporarse en la red cristalina de un material siempre que no exceda el 15% del ion a sustituir. La diferencia de radios atómicos según la Tabla 1, no sobrepasa este valor, indicando que los iones de Cu y Pt podrían entrar en la red cristalina del WO_3 sustituyendo al ion W^{6+} , hipotéticamente sin deformar sustancialmente la estructura cristalina de trióxido de tungsteno.

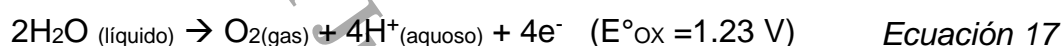
2.12 La división del agua (water splitting)

La separación del agua en sus elementos fundamentales (H_2 y O_2), se logró por primera vez electroquímicamente de acuerdo con la Ecuación 16. Sin embargo, empleando medios fotocatalíticos el fotón de energía es convertido a energía química acompañado de un gran cambio positivo en la energía libre de Gibbs, similar a la fotosíntesis por ello la fotocatalisis se llega a considerar como una fotosíntesis artificial.

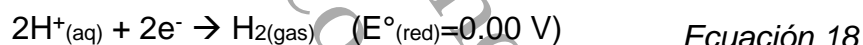


Ecuación 16

Para lograr la disociación de los iones del agua y obtener O₂, primeramente se necesita un fuerte oxidante (E°≥1.23 V a pH=0) y un hueco generado por un cuanto de energía en la banda de valencia del semiconductor que es utilizado para este propósito como se ilustra en la Figura 9, sin embargo, este semiconductor debe realizar otra función importante para el fotosistema es decir, debe ser un catalizador redox adecuado para ayudar a la formación de O₂ sin pasar por un intermediario de electrones. Entonces la reacción de la división del agua se extiende como la Ecuación 17:



De forma similar, se aplica si hablamos de reducir los protones H⁺ en las moléculas de agua a H₂, requiriendo de un fuerte reductor y catalizador redox para lograr reducir los protones a H₂, donde un electrón fotodegenerado pierde su energía y vuelve a la banda de conducción del semiconductor, desempeñando el papel de reductor y el semiconductor desempeña nuevamente su función catalítica, la reacción del proceso queda como en la Ecuación 18.



La Figura 9 muestra un esquema de la separación del agua por medios fotocatalíticos, donde las partículas del semiconductor atraviesan por tres momentos principales:

- La absorción de los fotones con energía que sobrepase el ancho de la banda prohibida del semiconductor, resultando en la generación de pares de electrones (e⁻) y huecos (h⁺) en el semiconductor.
- Separación y migración de estas cargas generadoras de los pares electrónicos en la superficie del semiconductor.
- Reacciones químicas superficiales entre los portadores de carga y los compuestos participantes por ejemplo el agua.

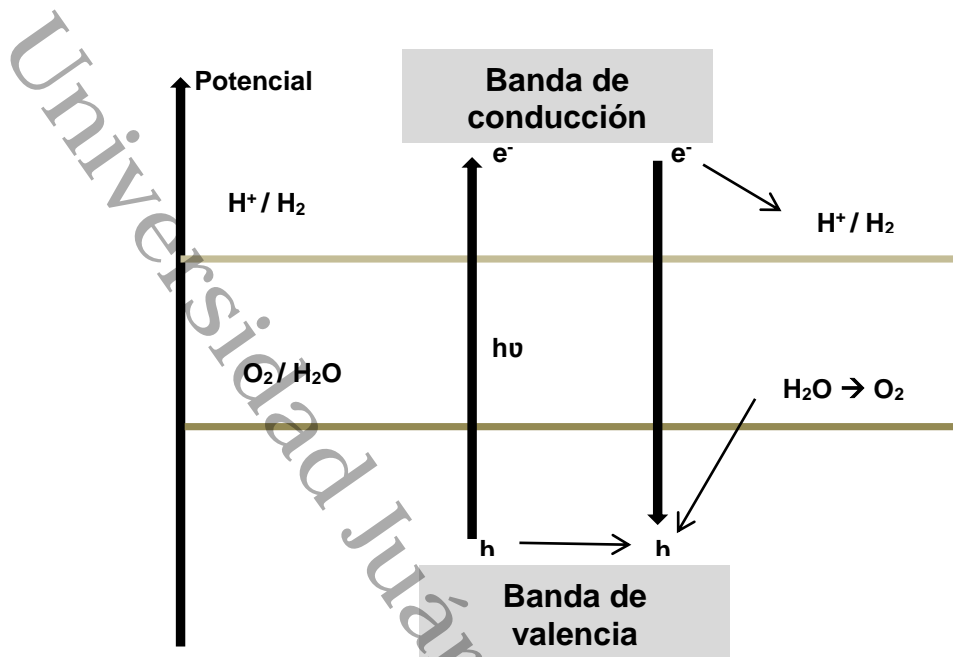
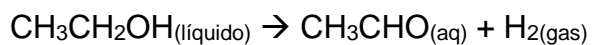


Figura 9: Esquema de la separación del agua con ayuda de un fotocatalizador.

Lograr separar la molécula del agua en sus componentes fundamentales es el objetivo de este trabajo, utilizando el trióxido de tungsteno como semiconductor, que al ser dopado con iones de Cu^+ y Pt^+ pasará de ser un semiconductor tipo p a obtener características de un semiconductor tipo n , generando huecos como portadores de carga, promoviendo en el trióxido de tungsteno la propiedad de actuar como reductor de los protones H^+ que conforman la molécula de agua, obteniendo hidrógeno gaseoso empleando etanol en el proceso de fotocátalisis, ya que la presencia de ésta molécula es de particular utilidad, debido a su grupo funcional que hace al etanol un potencial precursor para producir hidrógeno por medios fotocatalíticos aunado a que puede ser obtenido por medios renovables. La principal razón de implementar el etanol dentro del proceso fotocatalítico, es que al emplear el nuestro fotocatalizador en presencia de luz del espectro visible tenga lugar la deshidrogenación del etanol, descomponiéndose en acetaldehído e hidrógeno (Ecuación 19), sin descartar que haya generación de hidrógeno por parte del agua.



Ecuación 19

2.8 Colector o reactor solar

Actualmente los esfuerzos en investigación están orientados a obtener los mejores rendimientos en el aprovechamiento de la energía, procurando la sustentabilidad de los medios empleados, uno de los más ambiciosos está orientado en el aprovechamiento y transformación de la energía solar para la activación de fotocatalizadores, debido a ser un recurso vasto y renovable en nuestro planeta. Existen diversos sistemas de aprovechamiento de la radiación solar, principalmente se han desarrollado sistemas de concentración que comúnmente se clasifican dependiendo del grado de concentración alcanzada con ellos³⁷.

El grado de concentración de un colector solar puede definirse como la relación entre el área de superficie de captación y el área del reactor, clasificándolos en tres tipos:

- Sin concentración o de baja temperatura, hasta 150 °C.
- Concentración media o media temperatura desde 150 °C hasta 400 °C.
- Alta concentración o temperatura elevada, por encima de los 400 °C.

Un sistema sin concentración es fijo, compuesto de platos planos reflejantes sin seguimiento solar pero con inclinación específica según la ubicación geográfica, una baja área entre el reactor-tubos, convirtiéndolo en un equipo de bajo costo, por ejemplo un calentador de agua doméstico (Figura 10).

Los sistemas con concentración media, pueden concentrar la luz desde 5 hasta 50 veces con una orientación continua al sol, los concentradores de canal parabólico (CCP) y los colectores holográficos (lentes Fresnel) se encuentran en esta clasificación, los primeros emplean una superficie parabólica reflejante y los de lente Fresnel una superficie reflectante que desvía la radiación al mismo tiempo que la concentra en un punto.

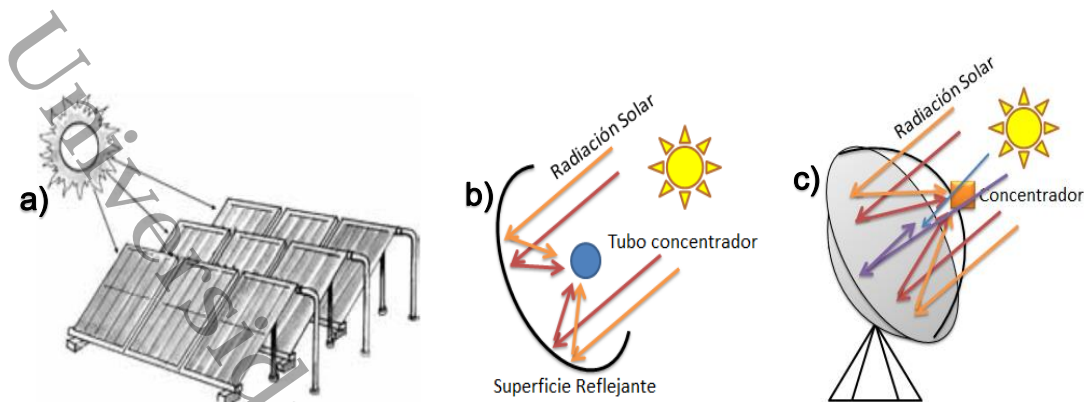


Figura 10: Esquema de concentrador de baja (a), media (b) y alta (c) temperatura.

Los concentradores de alta temperatura, tienen un solo punto focal y se basan en un paraboloide con rastreador solar, este tipo de concentrador requiere de elementos ópticos de alta precisión, incluyendo platos parabólicos y hornos solares.

En aplicaciones fotocatalíticas, el rendimiento térmico es usualmente irrelevante ya que son procesos exotérmicos espontáneos donde lo realmente importante es la cantidad de radiación de longitud de onda que se recoge, siendo más atractivos en el desarrollo de investigaciones fotocatalíticas los colectores cilindro parabólico, debido a la curvatura especial de la superficie reflectante, que permite aprovechar al máximo la radiación incidente. Dicha radiación es concentrada mediante espejos parabólicos o superficies reflectantes, dirigiéndola hacia el foco de dicha parábola “el tubo absorbedor” por donde circula el agua con los compuestos a degradar, el factor de concentración es de aproximadamente 10.5 soles^{37,38}.

La calidad óptica de la superficie reflejante, usualmente está relacionada con la concentración de luz teniendo en cuenta la ley de reflexión “el ángulo entre el rayo incidente y el normal es equivalente al ángulo entre el haz reflejado y el normal”¹⁹ y se denomina “reflexión especular” apreciada en materiales brillantes y cuando la luz incide sobre materiales no uniformes existen

reflexiones que son una combinación entre dos tipos de reflexiones, especular y difusa (Figura 11).

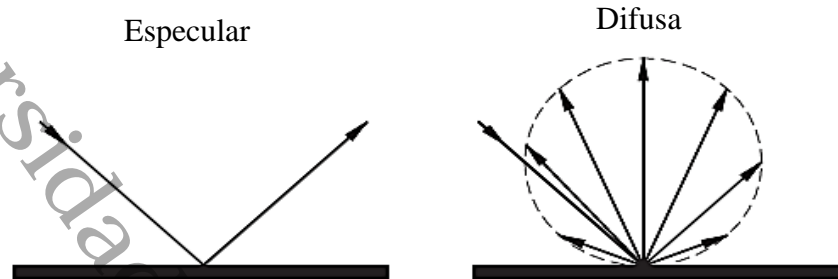


Figura 11: Reflexiones especular y difusa, desde una superficie.

En la fotocatalisis, al emplear radiación solar se debe tener una superficie altamente reflejante, por ejemplo en un espejo tradicional con recubrimiento de plata la reflexión es baja (radiación reflejada/radiación incidente)^{19,20}, en comparación con espejos recubiertos de aluminio, haciendo la elección de una superficie reflejante a base de aluminio la mejor opción para la fotocatalisis³⁷ como se muestra en la Figura 12.

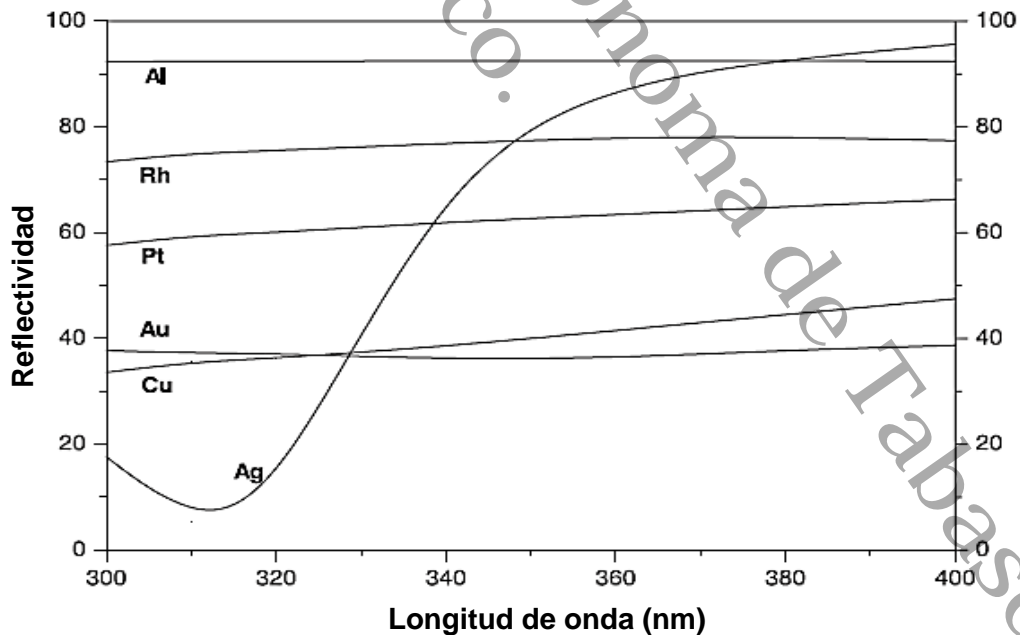


Figura 12: Reflectividad de espejos recubiertos con metal puro.

2.11 Hidrógeno como energético renovable

Los combustibles más usados son generalmente provenientes del petróleo, los cuales generan grandes cantidades de contaminantes, por ello es necesario un combustible alternativo que sea limpio, pueda almacenarse y sea económico como el hidrógeno³⁹ que satisface estos requerimientos ofreciendo atractivas características como:

- Se puede producir a partir del agua la cual se regenera en la combustión del hidrógeno.
- Es un combustible limpio y eficiente.
- Es hasta 2.5 veces más potente que los hidrocarburos y cerca de 5 veces más que el metanol y etanol.

Como se observa en la Tabla 2¹, la temperatura de la flama producida por el hidrógeno es parecida con la gasolina o diésel y superior al propano sin embargo, el H₂ requiere una menor energía de ignición.

Por otra parte, el rendimiento del hidrógeno respecto a combustibles como el metanol, es energéticamente superior.

En la Tabla 3¹, se muestra que el H₂ es libre de carbón, esto podría prolongar la vida de los motores de combustión disminuyendo la necesidad de mantenimiento o reparación por carbonización.

Tabla 2: Comparación de las principales características del hidrógeno con otros combustibles.

Combustible	LHV* (Mj/Kg)	HHV† (Mj/Kg)	Estequiometría aire/combustible proporción (Kg)	Rango de combustible (%)	Temp. de flama (°C)	E. mín. de ignición	Temp. de autoignición (°C)
Metano	50	55.5	17.2	5-15	1914	0.30	540-630
Propano	45.6	50.3	15.6	2.1-9.5	1925	0.30	450
Octano	47.9	15.1	0.31	0.95-6.0	1980	0.26	415
Metanol	18	22.7	6.5	6.7-36.0	1870	0.14	460
Hidrógeno	119.9	141.6	34.3	4.0-75.0	2207	0.017	585
Gasolina	44.5	47.3	14.6	1.3-7.1	2307	0.29	260-460
Diesel	42.5	44.8	14.5	0.6-5.5	2327		180-320

* Lower Heating Value (Poder calorífico inferior)

† Higher Heating Value (Poder calorífico superior).

Tabla 3: Principales propiedades de los combustibles convencionales y alternativos.

Propiedad	Gasolina	Diesel	Metanol	Etanol	Propano	CNG	Hidrógeno
Fórmula química	C ₄ -C ₁₂	C ₉ -C ₂₅	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₈	CH ₄	H ₂
Estado físico	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Gas comprimido	Gas comprimido	Gas comprimido o líquido
Composición de carbón (%masa)	85-88	84-87	39.5	52.2	82	75	0
Hidrógeno contenido (%)	12-15	13-16	12.6	13.1	18	25	100
Oxígeno contenido	0	0	49.9	34.7	0	0	0

CAPÍTULO III: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de nanopartículas de WO_3

Los materiales de trióxido de tungsteno se sinterizaron empleando 3 métodos distintos, método hidrotermal, método de precipitación, y método de precipitación tratado posteriormente con micro ondas.

Síntesis hidrotermal: Se disolvieron 1.5 g de tungstanato de sodio hidratado ($Na_2WO_4 \cdot H_2O$, ACS reagent $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) mediante agitación magnética en 30 mL de agua desionizada, transcurridos 10 min se agregaron 20 mL de ácido clorhídrico (HCl, ACS 36.5 - 38%, Reactivos CIVEQ) 4 M y se dejó en agitación durante 5 minutos, la solución se transfirió a un autoclave de acero inoxidable con vaso contenedor de vidrio, se dejó durante 24 horas en agitación y temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$. Al terminar la reacción la solución se dejó reposar durante 12 horas y se retiró el sobre nadante, posteriormente el polvo obtenido se lavó repetidas ocasiones con etanol (CH_3CH_2OH , 96° , Reactivos MEYER) y agua desionizada empleando un equipo rotavapor (R-100, BUCHI). El material que se obtuvo fue secado en horno a temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 horas.

Síntesis por precipitación: 2.5 g de tungstanato de sodio hidratado fueron disueltos en 100 mL de agua desionizada bajo agitación magnética y temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$, transcurridos 10 min se agregó ácido clorhídrico 4 M, con una velocidad de 2 gotas por minuto, hasta tornar a coloración amarilla, se dejó en agitación y temperatura durante 24 horas. El precipitado obtenido se lavó repetidas ocasiones con etanol y agua desionizada empleando un equipo rotavapor, fue secado en horno con atmósfera de aire durante 18 horas a $70\text{ }^\circ\text{C}$.

Síntesis con tratamiento de microondas: Se disolvieron 2.5 g de tungstanato de sodio hidratado en 100 mL de agua desionizada bajo agitación magnética y temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$, transcurridos 10 min se agregó ácido clorhídrico 4 M, con

velocidad de 2 gotas por minuto hasta tornar a coloración amarilla, se dejó en agitación y temperatura durante 24 horas, al concluir la disolución se transfirió a un vial de teflón, se trató en un equipo Multiwave PRO de Anton Paar por 60 minutos con una potencia de 600 watts. Al concluir el tratamiento, el precipitado obtenido se lavó repetidas ocasiones con etanol y agua desionizada empleando un equipo rotavapor, se dejó secar en horno durante 18 horas a 70 °C.

3.1.1 Síntesis de nanopartículas de WO₃-Cu 1% en peso

El material dopado WO₃-Cu se obtuvo añadiendo 1% en peso de iones de Cu durante la síntesis de WO₃, se empleó nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂, 99.99%, Sigma Aldrich) 0.025 M como precursor de Cu, agregándolo 10 minutos después de disolver el Na₂WO₄·H₂O y dejándolo en agitación 20 min para disolver los reactivos y se continuó con la metodología para obtener WO₃.

3.1.2 Síntesis de nanopartículas de WO₃-Pt 1% en peso

El material dopado WO₃-Pt se obtuvo empleando una ruta similar a WO₃-Cu, añadiendo 1% en peso de iones de Pt durante la síntesis de WO₃, se empleó acetilacetato de platino (Pt(CH₃COCHCOCH₃)₂, 98%, químicos STREM), 0.008 M como precursor de los iones de Pt.

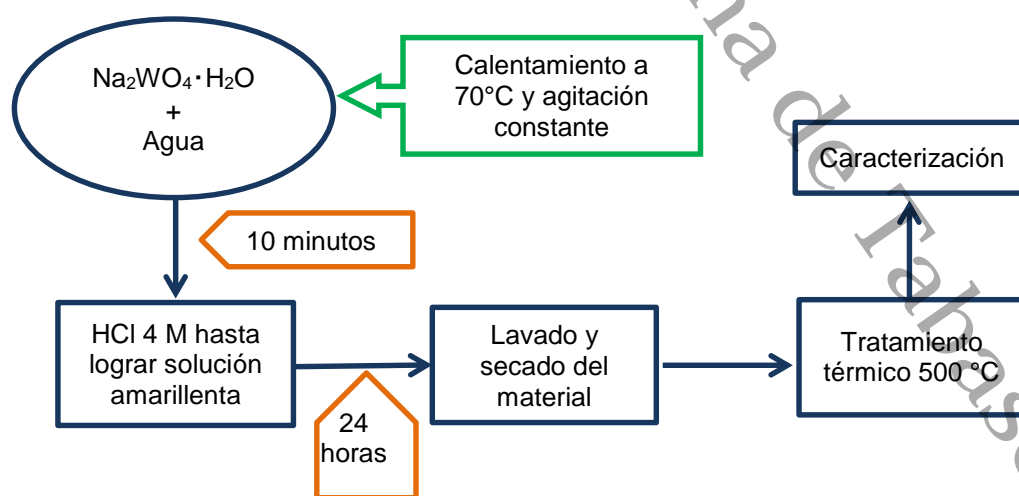


Figura 13: Metodología de síntesis de WO₃.

El proceso general de síntesis queda definido como se muestra en la Figura 13. En la Tabla 4 se resumen los nombres y características de los materiales estudiados en éste trabajo de investigación.

Tabla 4: Nombres y características de los materiales obtenidos en los procesos de síntesis.

Nombre del Material	Descripción
Autoclave	Material de trióxido de tungsteno correspondiente con la fase δ -WO ₃ , sintetizado por ruta de hidrotermal.
Precipitación	Material de trióxido de tungsteno correspondiente con la fase δ -WO ₃ , sintetizado o por ruta de precipitación acuosa.
Microondas	Material de trióxido de tungsteno correspondiente con la fase δ -WO ₃ , sintetizado por ruta de precipitación acuosa, siendo tratado con microondas al concluir la síntesis.
WO₃•H₂O	Material de trióxido de tungsteno conocido como tungstita, correspondiente con la fase δ -WO ₃ , obtenido empleando precipitación acuosa, sin tratamiento térmico.
WO₃•H₂O - Cu	Material de trióxido de tungsteno conocido como tungstita, correspondiente con la fase δ -WO ₃ , dopado insitu con iones de Cu ²⁺ al 1% en peso respecto al ion tungsteno, sin tratamiento térmico.
WO₃•H₂O - Pt	Material de trióxido de tungsteno conocido como tungstita, correspondiente con la fase δ -WO ₃ , dopado insitu con iones de Pt ²⁺ al 1% en peso respecto al ion tungsteno, sin tratamiento térmico.
WO₃	WO ₃ •H ₂ O, tratado térmicamente a una temperatura de 500 °C durante 4 horas empleando una rampa de 10°/min, material de trióxido de tungsteno correspondiente a la fase γ -WO ₃ .
WO₃ - Cu	WO ₃ •H ₂ O–Cu tratado térmicamente a una temperatura de 500 °C durante 4 horas empleando una rampa de 10°/min, material de trióxido de tungsteno correspondiente con la fase γ -WO ₃ .
WO₃ - Pt	WO ₃ •H ₂ O–Pt tratado térmicamente a una temperatura de 500 °C durante 4 horas empleando una rampa de 10°/min, material de trióxido de tungsteno correspondiente con la fase γ -WO ₃ .

3.2 Técnicas de caracterización de nanomateriales

3.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, donde se emiten fotones desde una fuente de rayos-X e impactan sobre una muestra provocando que se dispersen a lo largo de las unidades del sólido cristalino con cierta cantidad de energía cinética. Este fenómeno consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos-X que se producen en distintas direcciones de espacio es decir, cuando inciden rayos-X en un sólido cristalino, estos interactúan con el sólido y salen nuevamente con un ángulo y energía característica en cada material⁴⁰.

Cuando el haz de rayos-X incide sobre la superficie de un sólido con cierto ángulo de inclinación θ , una parte se dispersa en la primera capa de átomos de la superficie, mientras que la otra parte no dispersada del haz, penetra en la segunda capa de átomos, donde nuevamente una fracción se dispersa y el resto pasa a la tercera capa y así sucesivamente para el número de capas del material. Estas reflexiones dispersadas de cada capa, se hacen acumulativas y los rayos-X con la misma longitud de onda que se encuentren en fase serán reforzados mutuamente, produciendo una onda con mayor intensidad que cualquiera de las ondas originales dando lugar a la difracción del haz⁴¹. Cuando las interferencias constructivas coinciden, las direcciones de difracción se rigen por la Ley de Bragg (Ecuación 20), indicando secuencias de planos con el mismo espaciado pero formados por átomos de diferente tipo y separados por una distancia “ d ” como se muestra en la Figura 14. Esta separación crea diferencias de fase dentro de un mismo haz difractado provocando interferencias dando lugar a variaciones de intensidad, obteniendo información de la estructura atómica que forma el cristal del sólido que se analiza.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

Ecuación 20

En general, los rayos-X se generan aplicando un alto voltaje entre dos electrodos (cátodo y ánodo metálico) en el vacío, provocando que el filamento del cátodo se caliente y libere electrones por emisión termoiónica, que se aceleran rápidamente por acción del vacío, aumentando su energía cinética. Cuando los electrones liberados de cátodo colisionan al metal anódico se desaceleran y pierden dicha energía emitiendo así rayos-X¹⁴.

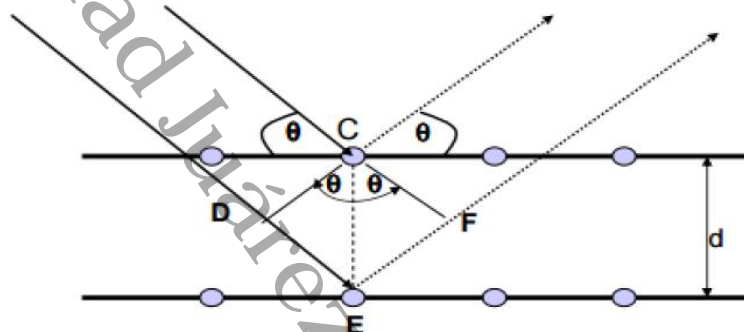


Figura 14: Difracción de un haz incidente donde: $DE + EF = 2d\sin\theta$.

Este método, nos permite determinar diagramas de fase, estructuras cristalinas, tamaño de partícula, parámetros de red de la celda unidad de la estructura cristalina y las tensiones que existen dentro de ellas. La difracción de rayos-X de las muestras obtenidas se realizó utilizando un difractómetro D8 Advance Eco, de la marca Bruker con radiación Cu ($K = 1.5406 \text{ \AA}$), con un ángulo de difracción de 2θ desde 10° a 70° y la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD por sus siglas en inglés).

3.2.2 Espectroscopía ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis/DRS)

La espectroscopía Ultravioleta-Visible (Uv-Vis), es una técnica analítica que se fundamenta en la absorción electrónica de la radiación electromagnética que interactúa con la materia en el rango de longitudes de onda entre 200 - 800 nm. Esta técnica constituye un valioso instrumento para la determinación y caracterización de materiales permitiendo observar la transición de los

electrones desde su banda de valencia a la banda de conducción, mediante la absorción de energía en esta región del espectro electromagnético.

El análisis de espectro Uv-Vis puede realizarse de dos formas:

- Haciendo incidir la energía en la muestra, la cual será emitida perpendicularmente desde la muestra (reflexión especular) y será registrada directamente por el detector del equipo de medición como se aprecia en la Figura 15a.
- Incidiendo energía en la muestra, la cual será dispersada en diversos ángulos Figura 15b (reflexión difusa) y recibida por los detectores del equipo obteniéndose un dato promedio de las dispersiones de energía.

La primera es utilizada mayormente para líquidos y gases haciendo mediciones en el modo de transmisión, la segunda es para muestras sólidas donde la superficie del material no se considera uniforme y es necesario emplear una técnica de medición llamada espectroscopia de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés), donde se hace incidir energía en la muestra, siendo dispersada en diversos ángulos y recibida por los detectores del equipo obteniéndose un dato promedio de estas dispersiones de energía, este método será el empleado en este trabajo de investigación.

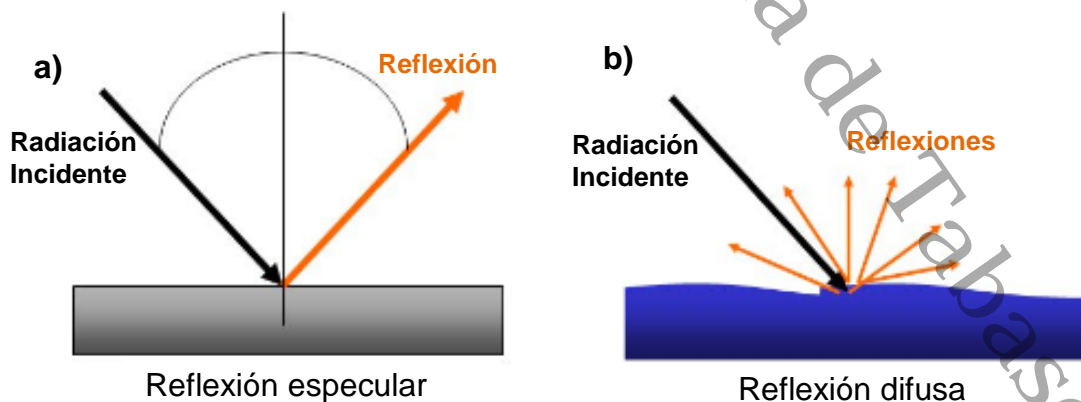


Figura 15: Representación de reflexión, a) especular y b) difusa.

La medición de los espectros DRS de sólidos, puede realizarse mediante varios modos de operación ⁴²:

- Una esfera de integración, que es capaz de recoger >95% de la luz dispersa en un amplio rango de longitudes de onda. Para minimizar las pérdidas de luz la esfera está recubierta con un material perfectamente reflectante, como MgO y BaSO₄.
- Un accesorio que consiste en dos espejos elipsoidales de modo que se recoge aproximadamente el 20% de la luz reflejada de forma difusa y se minimiza el componente especular.
- Un accesorio de fibra óptica equipado con una sonda de alta temperatura.

El análisis de la energía de banda prohibida del material semiconductor se hace aplicando una corrección al espectro de reflectancia obtenido mediante la función de Kubelka-Munk Ecuación 21:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación 21}$$

donde R es la reflectancia y F(R) es una magnitud proporcional al coeficiente de extinción (α). Posteriormente, se grafica la energía en eV con respecto a la función de Kubelka-Munk modificada, la cual es llamada Tauc Plott:

$$(F(R) * hv)^n \quad \text{Ecuación 22}$$

En la Ecuación 22 “h” es la constante de Planck, “v” es la frecuencia de la luz y “n” el tipo de transición óptico electrónica del semiconductor⁴³ donde:

- $n = 1/2$ para transiciones directas permitidas.
- $n = 3/2$ para transiciones directas prohibidas.
- $n = 2$ para transiciones indirectas permitidas.
- $n = 3$ para transiciones indirectas prohibidas.

Esta técnica es especialmente útil en este trabajo de investigación ya que de los espectros UV-Visible se estimarán cuantitativamente las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales de WO_3 , como la energía de banda prohibida. La medición se realizó con un equipo SHIMADZU Uv-Vis 2600, que cuenta con una esfera de integración de reflectancia difusa acoplada al uso de $BaSO_4$, en un rango de longitud de onda de 200-800 nm.

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METHR)

En estas técnicas, un haz de electrones se focaliza mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra, los electrones que atraviesan la muestra (transmitidos y difractados) son recogidos y focalizados formando la primera imagen intermedia ampliada con las lentes proyectoras. La imagen final es recogida en una pantalla fluorescente que puede ser recogida por una película fotográfica, o una cámara digital. Los electrones, que pasan a través de una gran diferencia de potencial adquieren energía cinética, incidiendo en la muestra llevando una longitud de onda concreta, la cual se determina según la ecuación de Broglie. Al incidir estos electrones sobre la muestra los electrones sufren dos procesos, por un lado procesos elásticos, donde los electrones incidentes se dispersan sin pérdida de energía, y procesos inelásticos donde los electrones ceden parte de su energía a los electrones internos del material⁴⁰.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión de alta resolución (METHR), permiten obtener información estructural y morfológica a nivel nanométrico, proporcionando valiosa información de la estructura cristalina del material. La MEB se realiza con un equipo JSM-6010LA y la de transmisión de alta resolución con un equipo JEM-2100 ambos de la marca JEOL.

3.2.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR)

La espectroscopía FTIR (Fourier Transform Infrared por sus siglas en inglés) consiste en un interferómetro, el cual, mediante un divisor de haz separa la luz

infrarroja generada por un filamento a alta temperatura, uno de los dos haces resultantes es desfasado con respecto al otro como producto del movimiento continuo y regular de un espejo, cuando la radiación combinada de los dos haces incide en el detector produce una señal que es procesada por una computadora obteniendo finalmente un interferograma que mediante un análisis de Fourier se obtiene un espectro infrarrojo que va a caracterizar a la muestra de interés^{40,44}, esta técnica es capaz de detectar diferentes moléculas en vibraciones, debido a la elongación y tensión en las uniones de los diferentes compuestos de una muestra cuando es iluminado por un haz de infrarrojos. El espectro infrarrojo se encuentra en el espectro electromagnético con longitud de $10 - 14000 \text{ cm}^{-1}$, y se puede identificar en 3 regiones IR cercano ($4000-14000 \text{ cm}^{-1}$), IR Medio ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) e IR Lejano ($10-400 \text{ cm}^{-1}$):

El análisis por espectroscopía infrarrojo se realizó en la región de IR medio, empleando un equipo NICOLET IS50, con esta técnica se identificaron las bandas de flexión y vibración de las muestras de WO_3 y los materiales dopados con los iones de Cu y Pt.

3.2.5 Fisisorción de nitrógeno (BET)

La técnica consiste en un proceso de adsorción/desorción de N_2 a la temperatura de ebullición del material de interés, lo que es posible porque existe un proceso de fisisorción entre el sólido y el gas producido por la interacción entre las fuerzas atractivas de las moléculas del gas y los átomos o iones que forman el material sólido. Este proceso de fisisorción se produce por interacciones de Van der Waals, con las que se obtiene una isoterma de adsorción y otra de desorción, midiendo el volumen adsorbido y desorbido correspondientemente por la muestra frente al cambio de presión en la fase gas⁴⁴.

La adsorción en ésta técnica se puede entender como el enriquecimiento de uno o más componentes en la capa de interacción superficial de los

componentes, donde en la adsorción de gas, podemos considerar esta interacción como la interfaz gas/sólido. El sólido es llamado adsorbente y el gas que es capaz de llegar a ser absorbido es llamado adsorbato.

Las isothermas de adsorción habitualmente se expresan gráficamente mediante un diagrama XY, donde el eje de X representa la cantidad de gas adsorbido y el eje Y, la presión relativa de equilibrio (P/P_0) siendo P_0 la presión de saturación del gas al transformarse a líquido. El fenómeno de fisisorción de nitrógeno se basa principalmente en la ocupación del gas en los espacios de la superficie planar o los poros del material de análisis. La unión internacional de química pura y aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) propuso clasificar los poros por la anchura interna del mismo, quedando de la siguiente manera⁴⁵:

- Microporo: Con ancho interno menor de 2 nm.
- Mesoporo: Con ancho interno entre 2 y 50 nm.
- Macroporo: Con Ancho interno mayor de 50 nm.

Por otra parte basada en los aportes de Brunauer, Demming, y Teller la IUPAC publicó en 2015 una clasificación de seis isothermas de adsorción⁴⁶ y cada una de ellas se muestra en la Figura 16.

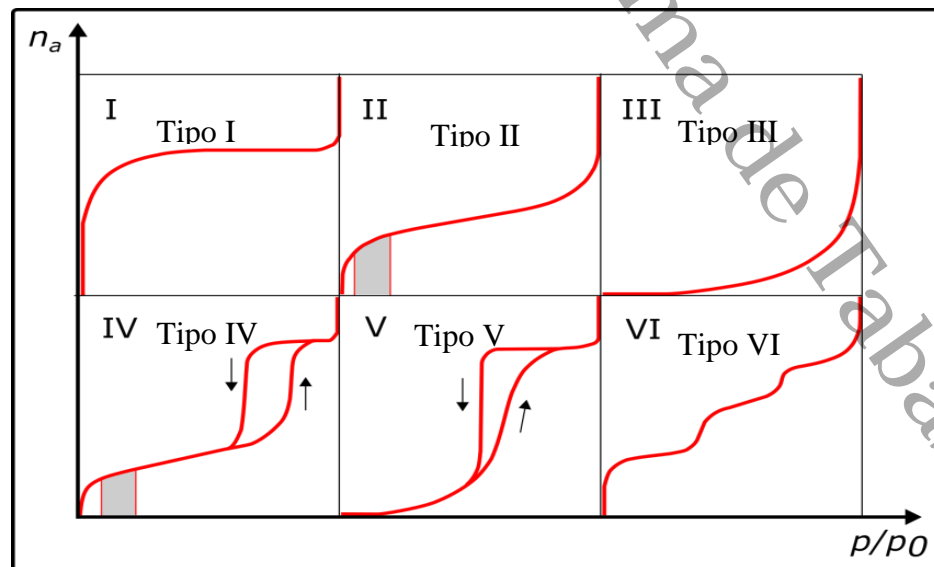


Figura 16: Clasificación de las isothermas de desorción de acuerdo a la IUPAC.

- Isoterma tipo I: Se caracteriza porque la adsorción se produce a presión relativamente baja y es característica de los sólidos microporosos.
- Isoterma tipo II: Este tipo de isoterma es característica de sólidos macroporosos o no porosos como ejemplo los negros de carbón.
- Isoterma tipo III: Ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.
- Isoterma tipo IV: Característica de los sólidos mesoporosos.
- Isoterma tipo V: Similar a la isoterma tipo III, es característica de interacciones entre adsorbato y adsorbentes débiles, pero se diferencia en que el tramo final no es asintótico.
- Isoterma tipo VI: Este tipo de adsorción es poco frecuente y su gráfica se muestra en escalones. Solo ocurre en sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

Cuando una molécula de gas se incorpora a un punto y se mueve por la superficie del sólido es cuando se lleva a cabo adsorción y cuando vuelve a salir despedida uniéndose nuevamente al caos reinante en la fase gaseosa se presenta la desorción. Sin embargo, puede ocurrir que antes de liberarse de nuevo, la molécula adsorbida sea empujada a otros puntos de adsorción.

Durante el proceso de adsorción el poro se llena por completo hasta llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera un fenómeno denominado histéresis. Este fenómeno es debido fundamentalmente por la condensación capilar de forma irregular en la estructura de mesoporos. En la Figura 17 se muestran los cuatro tipos de histéresis definidos empíricamente por la IUPAC⁴⁵, y se denomina de la siguiente forma:

- Histéresis H1: Esta se presenta en poros con tamaño y forma uniforme, se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente vertical y paralela.
- Histéresis H2: Se presenta en poros con tamaño y forma no uniforme, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción.
- Histéresis H3: Corresponde a sólidos con poros abiertos o partículas parecidas a platos con tamaño y forma no uniforme, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación.
- Histéresis H4: Característico de sólidos con poros abiertos o partículas parecidas a platos con tamaño y forma uniforme además de forma de rendija muy estrechos.

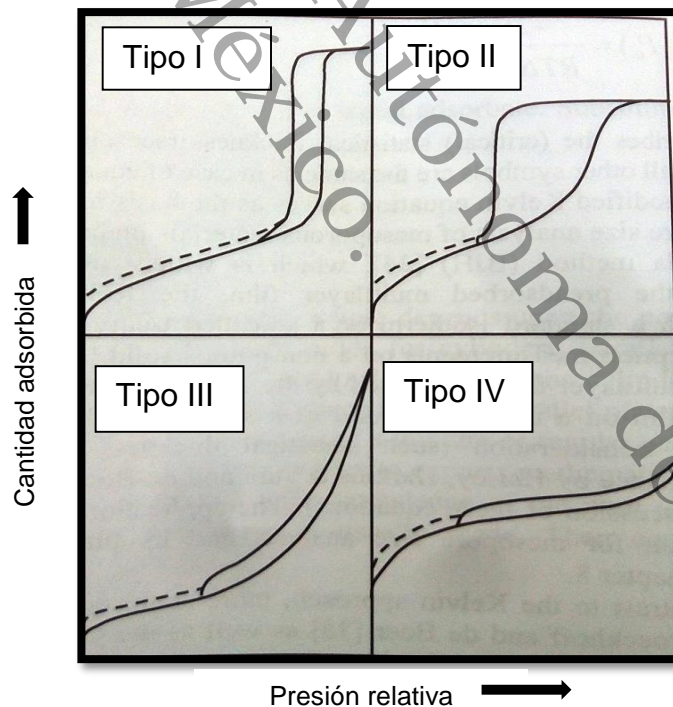


Figura 17: Clasificación de los lazos de histéresis de acuerdo a la IUPAC.

En general esta técnica se emplea para determinar las medidas de área específica y para este análisis se empleará el método BET, la determinación del tamaño de poro tiene gran importancia ya que al tratarse de un material que funcionará como un fotocatalizador, el conocimiento de su superficie aportará gran información respecto a su posible actividad fotocatalítica. El análisis se realizó en un equipo AUTOSORB-1 de QUANTOCHROME, desgasificando en vacío 4 h a 300 °C, las isotermas se obtuvieron a 77 K usando N₂. El área específica se estimó empleando el método BET mientras que la distribución de poros se obtuvo empleando el método BJH a partir de la curva de desorción.

3.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica de Análisis Termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), consiste en registrar la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma⁴¹.

Dentro de la instrumentación de un equipo de TGA encontramos una termobalanza, que permite medir las variaciones de masa de la muestra en función de la temperatura, donde la temperatura aumenta de forma lineal respecto a un programa establecido de calentamiento. La balanza opera generalmente bajo el principio de balance y sus brazos se mantienen en la posición de referencia por medio de un mecanismo activado por un sistema eléctrico, que a la vez es regulado ópticamente. El TGA presenta dos formas principales de operación⁴¹:

- Termogravimetría estática o isotérmica: La masa de la muestra se registra como una función del tiempo a temperatura constante
- Termogravimetría dinámica: La muestra se calienta de una forma programada empleando rampa de temperaturas definidas.

El análisis de TGA se realizó con un equipo LabSys 1150 de la marca Setaram, utilizando entre 5-10 mg de material sintetizado, en un rango de temperatura de 25–700 °C bajo un flujo de argón a 20 psi, con una rampa de 10°/min. De los termogramas obtenidos se analizó la estabilidad térmica de los materiales de WO₃ puro y dopado.

3.2.6 Cromatografía de gases (CG)

Esta técnica se fundamenta en la separación y el intercambio de solutos entre dos fases, una llamada fase estacionaria y la segunda denominada fase móvil, la cual se encarga de transportar la muestra (fase estacionaria) al lecho cromatográfico, que puede ser de placa o de columna y en él, fluye la fase móvil en contacto con la fase estacionaria intercambiando moléculas entre ellas siendo llevadas a un detector donde se realiza el análisis y cuantificación de los componentes de la muestra. La cromatografía de gases puede proveer información tanto cualitativa como cuantitativa en referencia a la composición de las sustancias separadas⁴⁴.

Con esta técnica se determinó la cantidad de gas H₂ producido, analizando con un cromatógrafo de gases GC-2014 de SHIMADZU, el cual emplea argón como fase móvil con una presión de 70 psi, una columna capilar empacada en conjunto con un detector de conductividad térmica.

3.2.7 Evaluación de los fotocatalizadores

Elegir un reactor con la configuración adecuada es fundamental en las reacciones activadas fotocatalíticamente, debido a que debe tener una apropiada fuente de fotones y una óptima geometría del reactor para la eficiente interacción entre los fotones y las partículas del fotocatalizador⁴⁷. De acuerdo con estas consideraciones, se empleó un reactor cilíndrico tipo batch y una lámpara LED de 50 watts con un espectro de luz de 400-800 nm correspondiente al visible como se muestra en la Figura 18. La lámpara fue

coaxialmente ubicada en el extremo superior del reactor como se muestra en la Figura 19^a, con la finalidad de proveer la cantidad de fotones adecuados para la activación del fotocatalizador.

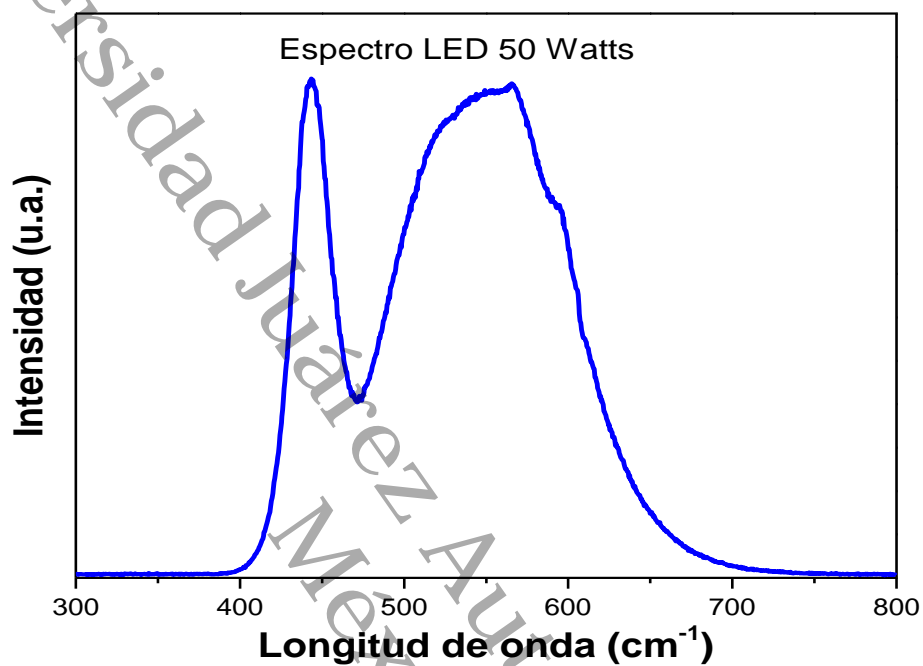


Figura 18: Espectro de la lámpara LED de 50 watts.

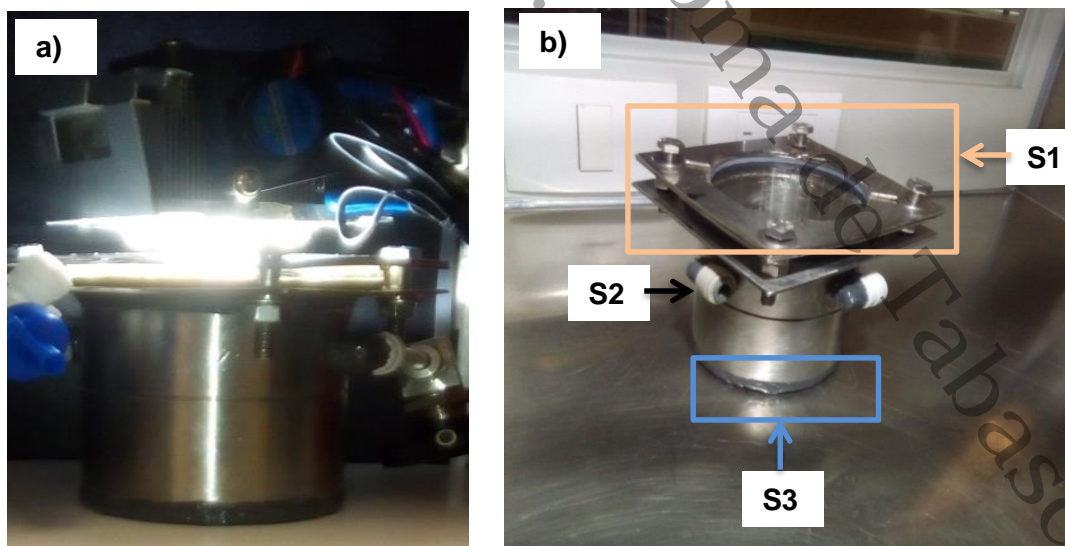


Figura 19: a) Reactor cilíndrico tipo batch con lámpara LED de 50 watts y b) principales zonas del reactor.

El reactor se compone esencialmente de 3 secciones como se ilustra en la Figura 19b, las cuales se describen a continuación:

- Sección 1 (S1): Es el cuerpo del reactor, tiene la función de soportar las conexiones y accesorios para conectarlo al sistema de evaluación, además de proveer una superficie de contacto entre la parrilla de agitación y el agitador magnético manteniendo homogénea la mezcla entre el fotocatalizador y la fase acuosa compuesta con una relación agua y etanol al 50%.
- Sección 2 (S2): En esta sección se encuentran las conexiones de entrada y de salida del reactor, empleadas para conectar con el cromatógrafo de gases, entradas de purga de argón, y recirculación de gases.
- Sección 3 (S3): Esta sección se ubica en la parte superior y es fundamental en la interacción con la fuente de irradiación, mediante una tapa compensada con una placa de vidrio con espesor de 3 mm.

Para la evaluación el fotocatalizador, 1 mg/mL de este, fue suspendido en 200 mL de una solución fase acuosa compuesta con una relación agua y etanol al 50% V/V, la cual fue irradiada por un tiempo total de 4 horas muestreando la composición de gases del reactor cada 30 min con ayuda del cromatógrafo de gases para determinar la producción de hidrógeno con los materiales de WO_3 . Como fuente de luz se empleó el LED de 50 W con $\lambda=400-800$ nm. Los procedimientos de medición se repitieron 3 ocasiones para cada material.

Por otra parte el concentrador solar se muestra en la Figura 20a y es de tipo concentrador cilindro parabólico (CCP), cuenta con una parábola reflejante fabricada con una placa de aluminio de alta reflexión logrando concentrar 8 veces la energía solar en el punto focal (Figura 20b), un tubo de vidrio de 25 cm de longitud, de los cuales 23 cm están expuestos a la irradiación, este tubo tiene un diámetro de 2.5 cm y un espesor de pared de 2 mm, la zona de

irradiación tiene un volumen de 80 mL por donde circula la mezcla líquida y el fotocatalizador a flujo constante, mediante una bomba interconectada al sistema de recirculación. El sistema tiene un volumen de 400 mL considerando la tubería, la zona de irradiación y la bomba. El concentrador tiene conectado un sistema de purga y almacenamiento para el gas generado como se muestra en la Figura 20c.

La evaluación fotocatalítica se realizó en el horario de 11:00 a 15:00 horas considerado como mayor intensidad solar² aumentando la inclinación del concentrador en 15° cada hora según la literatura⁴⁸, esto con la finalidad de hacer el seguimiento solar y obtener el mejor rendimiento en la activación del fotocatalizador. El sistema de almacenamiento fue purgado con circulación de argón para desplazar la mayor cantidad de aire fuera del sistema y tener poca o nula interferencia de este en la medición.

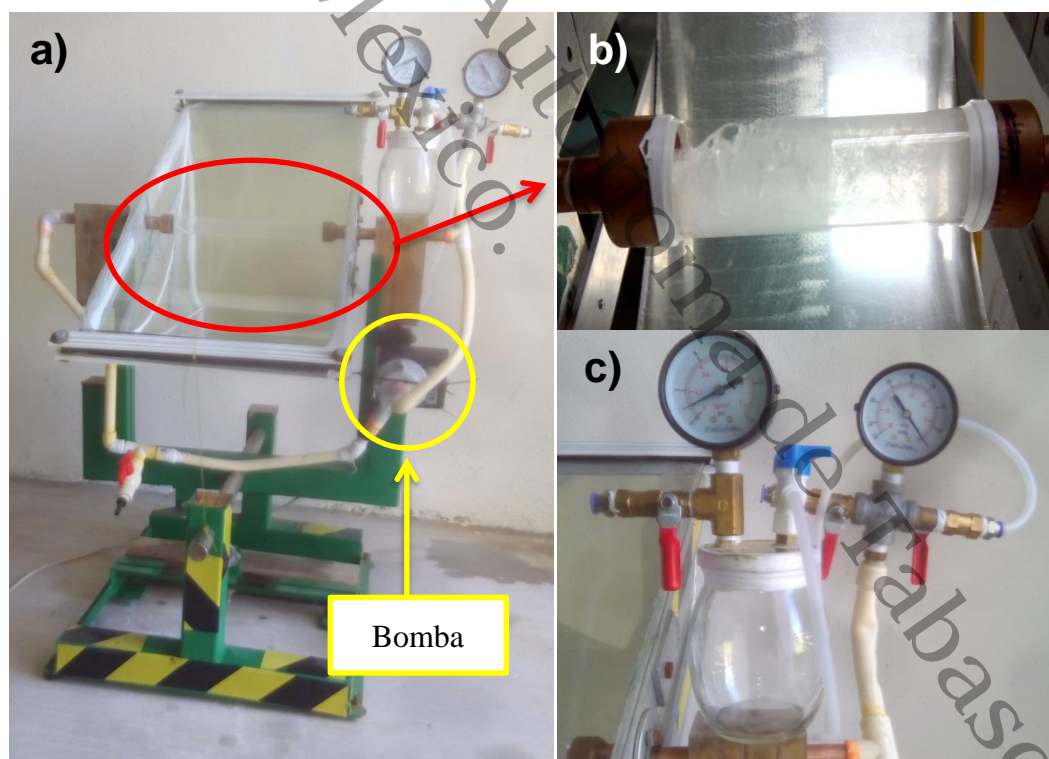


Figura 20: a) Reactor CCP, b) punto focal y c) sistema de purga y almacenamiento.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reportan los resultados del estudio de las propiedades físico-químicas del material WO_3 , sintetizado por el método de precipitación simple, así como el efecto del dopaje in-situ con 1% en peso con iones de Cobre (Cu) y Platino (Pt).

4.1 Difracción de rayos X

El trióxido de tungsteno se obtuvo empleando 3 vías de síntesis, hidrotérmal, precipitación y precipitación con tratamiento posterior de microondas.

El material sintetizado por los diferentes procesos se analizó empleando la técnica de difracción de rayos-X, para determinar si se obtuvo la estructura deseada $\gamma\text{-WO}_3$. Los resultados indicaron que del proceso se obtienen polvos correspondientes a tungstita ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), de acuerdo con la tarjeta no. 04-011-6930 del ICCD, el cual es un óxido hidratado que pertenece a la fase $\delta\text{-WO}_3$ (Figura 21), el cual al ser tratado térmicamente cambia a la fase $\gamma\text{-WO}_3$.

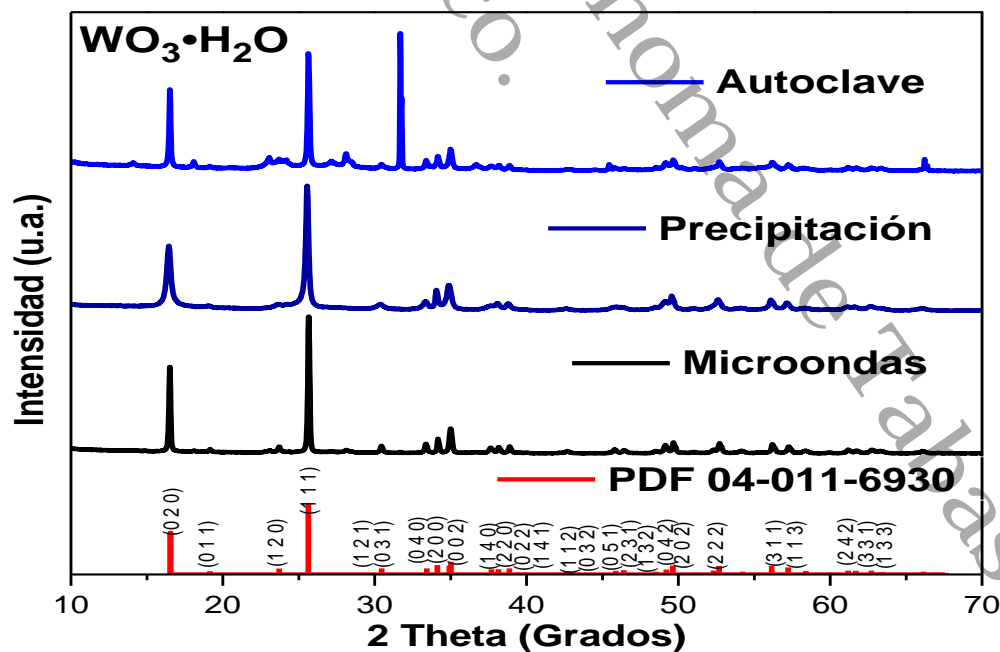


Figura 21: Difractograma del material $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, obtenido de las distintas vías de síntesis.

Los difractogramas obtenidos, de las distintas rutas de síntesis mostrados en la Figura 21, permitieron estudiar las diferencias respecto a la fase obtenida de los materiales de WO_3 , destacando que en la ruta de síntesis hidrotérmal se obtuvieron señales en el ángulo de difracción de 32° respecto a 2θ , que no pertenece a $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cabe destacar que el producto se lavó y sintetizó repetidas ocasiones en busca de obtener un material adecuado, sin embargo no fue posible, significando fases alternas que pudieron generarse, impregnadas al WO_3 durante la síntesis, donde estas aportaron materiales que contaminan la reacción, esta síntesis se descartó por estos motivos sin plantear alguna técnica de análisis adicional.

Por otra parte, el difractograma de la síntesis por precipitación, mostró un mejor resultado ya que no se presentaron señales adicionales al trióxido de tungsteno hidratado.

Por último, el material que se obtuvo empleando la ruta de precipitación con posterior tratamiento por microondas no denotó inconsistencias con las señales asociadas al patrón de referencia de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, tampoco mostró diferencia en el resultado obtenido de la síntesis empleando únicamente el método de precipitación.

Los polvos obtenidos fueron tratados térmicamente a 500°C , con una rampa de calentamiento a $10^\circ/\text{min}$ durante 4 h, y se analizaron empleando difracción de rayos-X, con el fin de observar si se obtuvo la fase esperada de $\gamma\text{-WO}_3$, los resultados se muestran en la Figura 22. Se observó, que en el material obtenido empleando el autoclave mantuvo las impurezas, denotando la probabilidad de sintetizar WO_3 contaminado, acarreando resultados poco fiables, por otra parte, al tratar la síntesis de precipitación simple y asistida con microondas, se mantuvo la estabilidad de los productos, generando certidumbre obtener la fase adecuada ($\gamma\text{-WO}_3$), la cual presenta señales características en los ángulos $2\theta = 23.1^\circ, 23.6^\circ, 24.3^\circ$.

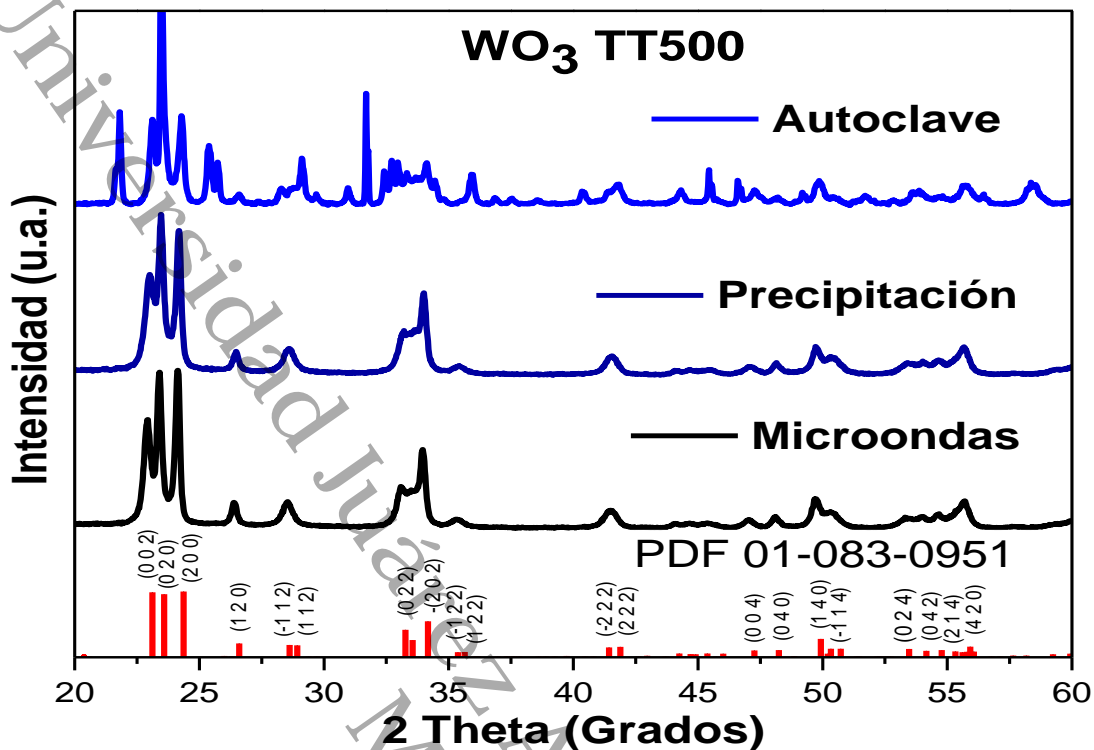


Figura 22: Difracción de rayos-X de los materiales de WO_3 a 500 °C.

Con base en los resultados obtenidos del estudio de difracción de rayos-X, se descartó sintetizar material con el autoclave o empleando tratamiento asistido con microondas, se determinó emplear la ruta de síntesis por precipitación simple, debido que se obtuvo la estructura deseada, además de mostrar similitud en los resultados de los difractogramas con respecto a la síntesis con tratamiento de microondas, lo cual representa un consumo energético adicional innecesario en éste trabajo de investigación.

Decidida la ruta de síntesis, se empleó el método de precipitación y se obtuvieron los polvos correspondientes de WO_3 , dejando secar los materiales a 70 °C, posteriormente se realizó la difracción de rayos-X (Figura 23a) de los materiales puro y dopado con iones de Cu y Pt.

El difractograma presentó diversos planos de reflexión, donde los más intensos se encuentran localizados en los ángulos $2\theta=16.43^\circ$, 25.50° , 30.27° , 33.32° , 34.12° , 34.88° , 35.03° , 49.09° , 49.58° y 52.58° , que corresponden a los planos (020), (111), (031), (040), (200), (002), (042), (202) y (222), respectivamente; asociados con la fase precursora del WO_3 , tungstita ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, previo tratamiento térmico) (ICCD-PDF 04-011-6930).

La agudeza e intensidad de los planos de reflexión obtenidos, indican un alto índice de cristalización, sin embargo, el ensanchamiento de estos puede atribuirse a una baja formación del nanocristal, ya que cuando se tiene una mayor cristalización del material, las señales registradas en la difracción tienden a ser intensas por el fenómeno de interferencia constructiva.

Por otra parte, los materiales dopados no mostraron planos característicos correspondientes a los iones Cu o Pt. Esto se atribuye a su posible incorporación dentro de la red cristalina de la tungstita o a su bajo nivel de cristalización.

El efecto del dopado con los iones de Cu y Pt en la tungstita, provocó un desplazamiento hacia la derecha de los planos (111) y (202) (Figura 23b y (c)), con respecto a la tungstita pura.

Los desplazamientos en los planos de la red cristalina de este material, pueden ser por la incorporación de las impurezas en su red, lo que generó una pequeña deformación de esta, debido a las similitudes de radio iónico entre tungsteno, cobre (10 % diferencia) y platino (2 % de diferencia), que de acuerdo las reglas de sustitución isomórfica no deben superar el 15% de diferencia entre ellos. El ligero desplazamiento indicó su incorporación dentro de la red cristalina, sin deteriorar sustantivamente su estructura original.

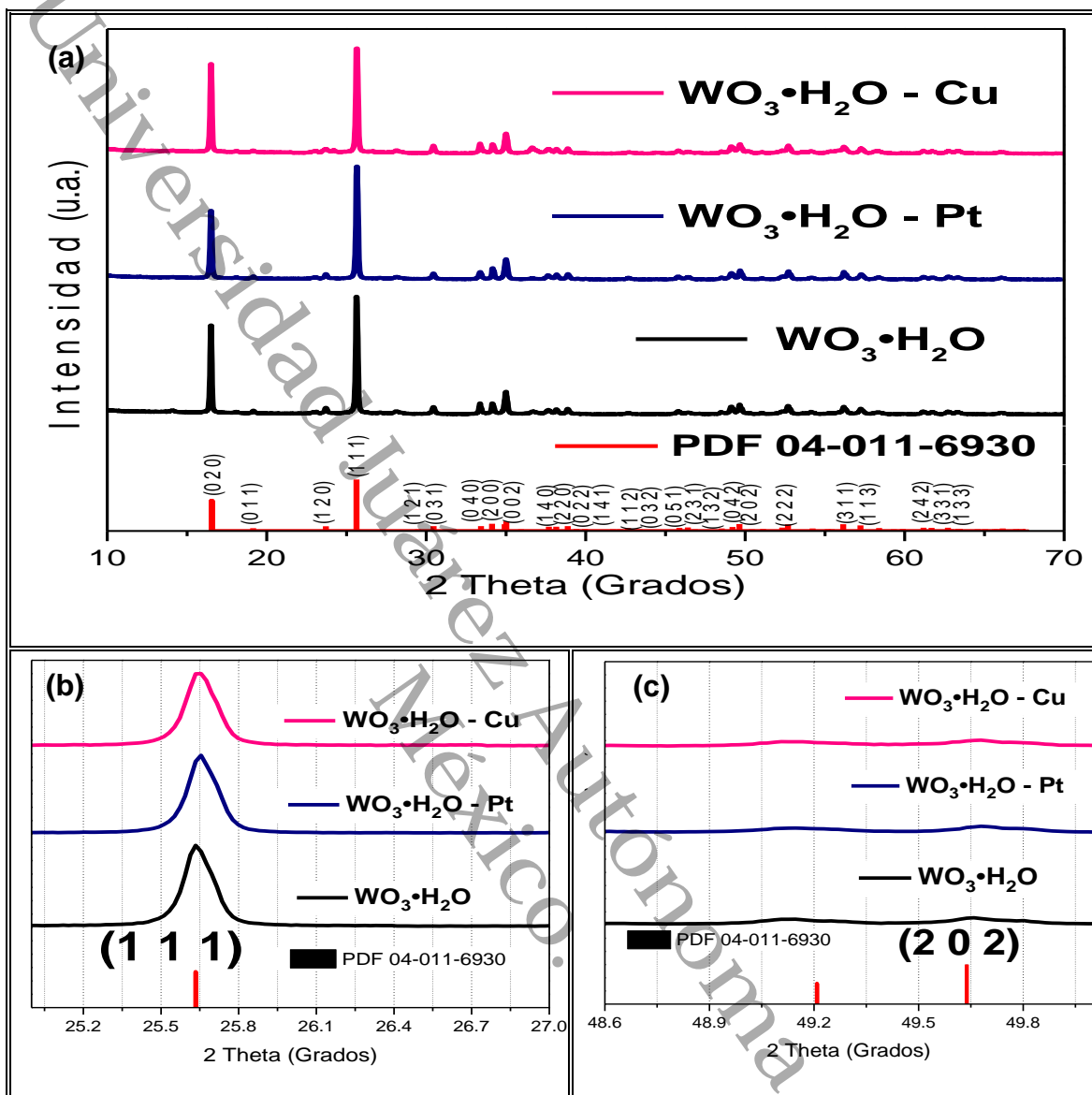


Figura 23: a) Difracción de rayos-X de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Cu}$ y $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{Pt}$. b) señales del plano (111) y c) plano (202).

Para eliminar el agua en la estructura resultante de las muestras de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, estas fueron tratadas térmicamente a 500 °C, ya que es la temperatura de obtención de la fase activa $\gamma\text{-WO}_3$, las estructuras obtenidas también se evaluaron por difracción de rayos-X (Figura 24). Los patrones de difracción del WO_3 resultantes se asocian a la fase monoclinica (ICCD-PDF 01-083-0951), que se caracteriza por exhibir tres picos intensos en $2\theta=23.1^\circ$, 23.6° y 24.3° correspondientes a las caras del cristal (002), (020) y (200), respectivamente.

Basado en la difracción, se logró determinar que la adición de los iones metálicos de Cu y Pt no cambia sustancialmente la estructura monoclinica del trióxido de tungsteno. Asimismo, los picos agudos denotan una alta cristalinidad en el WO₃.

El tamaño de cristalito se obtuvo empleando la ecuación de Scherrer (Ecuación 23) para las muestras secadas a 70 °C y las calcinadas a 500°C. Los materiales secos de WO₃, WO₃-Pt y WO₃-Cu exhibieron un tamaño de cristalito entre los 55 y 57 nm aproximadamente, mientras que el tamaño de los cristales de los materiales calcinados se encuentra entre los 34 y 40 nm, reflejo del reordenamiento atómico del WO₃, al pasar de la fase δ-WO₃ a γ-WO₃, aunado con la pérdida de la molécula de H₂O que se encontraba en su estructura. La Tabla 5, resume los resultados del tamaño de cristalito, el efecto del tratamiento térmico y dopaje con los diferentes iones metálicos.

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad \text{Ecuación 23}$$

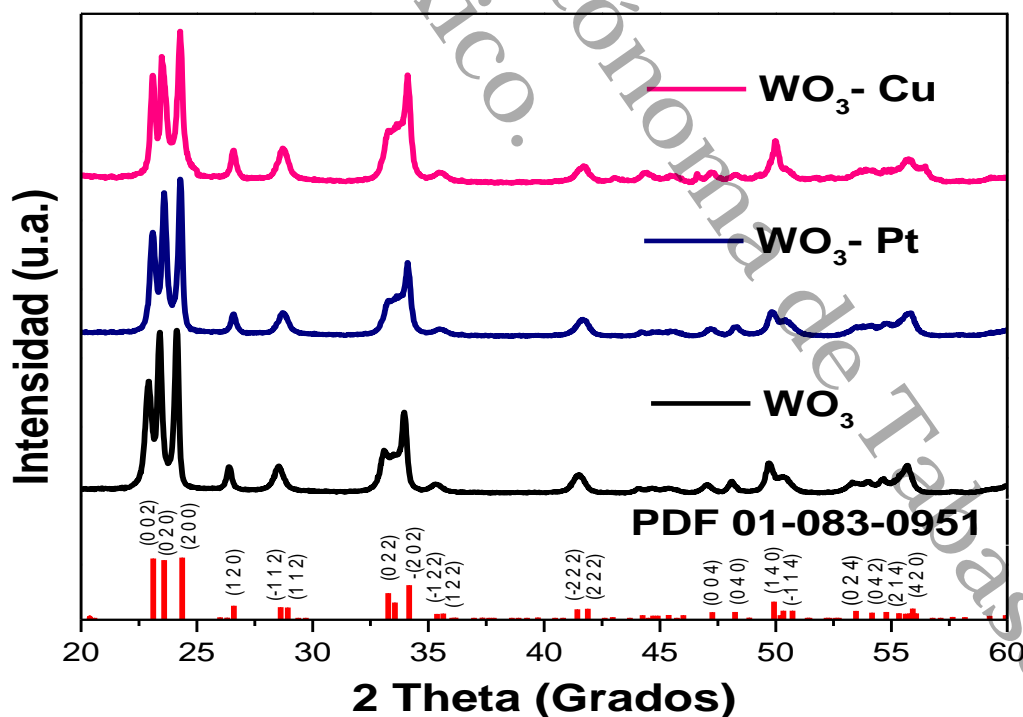


Figura 24: Patrón de difracción de rayos-X de WO₃, WO₃-Pt y WO₃-Cu.

Tabla 5: Tamaño de cristal obtenido de las muestras de WO₃.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
WO ₃ •H ₂ O	57
WO ₃ •H ₂ O – Pt	56
WO ₃ •H ₂ O – Cu	55
WO ₃	38
WO ₃ – Pt	40
WO ₃ – Cu	34

Dichos resultados, permitieron comprobar lo mencionado por otros autores^{13,33,49}, donde atribuyen como efecto del tratamiento térmico, la disminución representativa del tamaño del cristalito.

Por último, se determinaron los parámetros de red de los materiales estudiados, empleando los ángulos de difracción correspondientes a los planos (200), (020) y (002) quedando de la siguiente forma:

- En WO₃, el plano (200) se encuentra en ángulo $2\theta=24.1451$, el plano (020) en el ángulo $2\theta=23.1451$ y a $2\theta=22.9190$ el plano (002).
- En WO₃-Cu el plano (200) se encuentra en ángulo $2\theta=24.2431$, el plano (020) en el ángulo $2\theta=23.4992$ y a $2\theta=23.0862$ el plano (002).
- En WO₃-Pt el plano (200) se encuentra en ángulo $2\theta=24.2968$, el plano (020) en el ángulo $2\theta=23.5791$ y a $2\theta=23.0808$ el plano (002).

Con los ángulos de difracción de los planos de cada muestra y la ley de Bragg¹⁴ (Ecuación 25) se determinaron las distancias interplanares de cada material, donde ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) es la longitud de onda correspondiente a los rayos-X, (d_{hkl}) la distancia interplanar respecto a los índices de Miller.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{Ecuación 24}$$

De la Ecuación 26, y considerando los valores dados por el plano (200) podemos determinar el parámetro (a) resultando:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\text{sen}^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k \text{sen}^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hk \cos \beta}{ab} \right) \quad \text{Ecuación 25}$$

$$a = \sqrt{d^2 h^2} \quad \text{Ecuación 26}$$

de forma similar tomando la Ecuación 26 y resolviendo tomando el plano (020) se determina el parámetro (b), quedando de la siguiente forma:

$$b = \sqrt{d^2 k^2} \quad \text{Ecuación 27}$$

Por último, del plano (002) y resolviendo la Ecuación 26 para el parámetro (c) podemos determinar:

$$c = \sqrt{d^2 l^2} \quad \text{Ecuación 28}$$

Empleando la ecuación general para un sistema cristalino monoclinico¹⁴ (Ecuación 26) y sus respectivos despejes (Ecuación 24, Ecuación 27 y Ecuación 28) donde (a), (b) y (c) son los parámetros de la red cristalina, (h) (k) y (l) son los índices de Miller de los planos indicados de cada material, (d_{hkl}) es la distancia interplanar obtenida de la ecuación de Bragg y $\beta=90^\circ$ según los parámetros de una red cristalina monoclinica¹³, se determinaron los parámetros de red para cada material, los resultados están en relación con los reportados en la literatura^{13,50} y la tarjeta de identificación del ICDD (PDF 01-083-0951), la Tabla 6 resume los valores obtenidos.

En el análisis de los parámetros de red podemos observar que la incorporación de los iones de Cu y Pt, ocasionan cambios muy pequeños, manteniendo la red cristalina del trióxido de tungsteno sin deformaciones sustanciales. Por otra parte, también podemos observar que en los materiales de $\text{WO}_3\text{-Cu}$ y $\text{WO}_3\text{-Pt}$,

los parámetros de la red son menores estando relacionado con los valores del radio atómico de los iones cobre y platino, los cuales son menores en comparación con respecto al del ion tungsteno.

Tabla 6: Parámetros de red en la fase monoclinica (γ), de los materiales WO_3 , WO_3 -Cu y WO_3 -Pt

Muestra (hkl)	WO_3			WO_3 -Cu			WO_3 -Pt		
	(002)	(020)	(200)	(002)	(020)	(200)	(002)	(020)	(200)
Picos 2θ	22.919	23.1451	24.1450	23.0862	23.4992	24.2431	23.0818	23.5791	24.2968
Angulo θ	11.4595	11.5726	12.0725	11.5431	11.7496	12.1216	11.5409	11.7896	12.1484
Sen θ	0.198675	0.200609	0.209149	0.200105	0.203635	0.209986	0.200067	0.204318	0.210444
$d_{(hkl)}$	3.8772	3.8398	3.6830	3.8495	3.7828	3.6683	3.8502	3.7701	3.6603
a	7.7544			7.6990			7.7004		
b		7.6796			7.5655			7.5402	
c			7.3660			7.3367			7.3207

El uso de la técnica de difracción fue fundamental en el estudio de los materiales sintetizados de WO_3 , WO_3 -Pt y WO_3 -Cu ya que permitió conocer y definir el método de síntesis a emplear en esta investigación, además de comprobar que la fase que se obtuvo es la esperada del material WO_3 .

Por otra parte, al determinar los tamaños de cristal se obtuvieron valores por debajo de 50 nm, estas dimensiones dan referencia de la posibilidad de tener un área superficial adecuada para el desempeño como fotocatalizador.

4.2 Espectroscopía Uv-Vis por reflectancia difusa

La espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) se realizó a una temperatura ambiente de 27 °C evaluando los materiales dopados y sin dopar de WO_3 con tratamiento térmico a 500 °C, en un rango de 200 a 800 nm estudiando el espectro de energía de los materiales con la finalidad de determinar su aplicación como fotocatalizador, bajo la consideración que un semiconductor será útil si su energía de banda prohibida puede ser comparada con la energía de los fotones de luz visible, es decir, menor a 3.5 eV.

El cálculo de la brecha de banda prohibida (E_g) de las muestras se determinó empleando la ecuación de Tauc (Ecuación 29) que relaciona la energía de los fotones incidentes en el semiconductor ($h\nu$) y el coeficiente de absorción (α), donde (h) es la constante de Planck, (ν) la frecuencia de vibración, (B) es una constante y (n) el tipo de transición óptico electrónica del semiconductor ⁴³.

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ecuación 29}$$

De los datos de reflectancia difusa, mostrados en la Figura 25a, la función de Kubelka-Munk (Ecuación 21) expuesta en el capítulo 3 y la ecuación de Tauc se determinaron los valores de banda prohibida (E_g) de las muestras WO_3 , WO_3 -Pt y WO_3 -Cu. El proceso para determinar los valores es el siguiente:

El espectro de reflectancia se convirtió a la función de Kubelka Munk, donde el coeficiente de absorción de la ecuación de Tauc fue sustituido por $(F(R))$ resultando la Ecuación 30.

$$(F(R) * h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ecuación 30}$$

Empleando la modificación de Kubelka-Munk, se graficó $(F(R) * h\nu)$ en el eje de las ordenadas contra $(h\nu)$ en el eje de las abscisas, donde su unidad es electrón volts (eV) y su relación con la longitud de onda es ($eV = 1239.7/\lambda$). El gráfico obtenido se denomina “gráfico de Tauc”, y a partir de este se realizó una regresión lineal eligiendo la zona más recta de la gráfica a estudiar obteniendo su ecuación, al extrapolar se logró determinar el valor de (E_g) con respecto de los datos obtenidos para la pendiente (m) y la ordenada al origen (b), resultando: ($E_g = - b/m$), los resultados se muestran en la Figura 25b, tomando en cuenta que trióxido de tungsteno presenta transiciones indirectas^{11,51}, por lo tanto, “ n ” toma el valor de “2”, estas se llevan al cabo entre los orbitales O_{2p} de su banda de valencia y W_{5d} de su banda de conducción, resultando en graficar $(F(R) * h\nu)^{1/2}$ vs $(h\nu)$.

En la Figura 25b, puede observarse, que el material de WO_3 dopado con platino y el dopado con cobre tienen una modificación en sus transiciones electrónicas que aquellos sin dopar.

Por otra parte, al seleccionar la zona más recta obtenida en el gráfico de Tauc, se puede extrapolar hasta el eje de las abscisas y obtener los valores de (E_g) para cada material como se muestra en la Figura 25c.

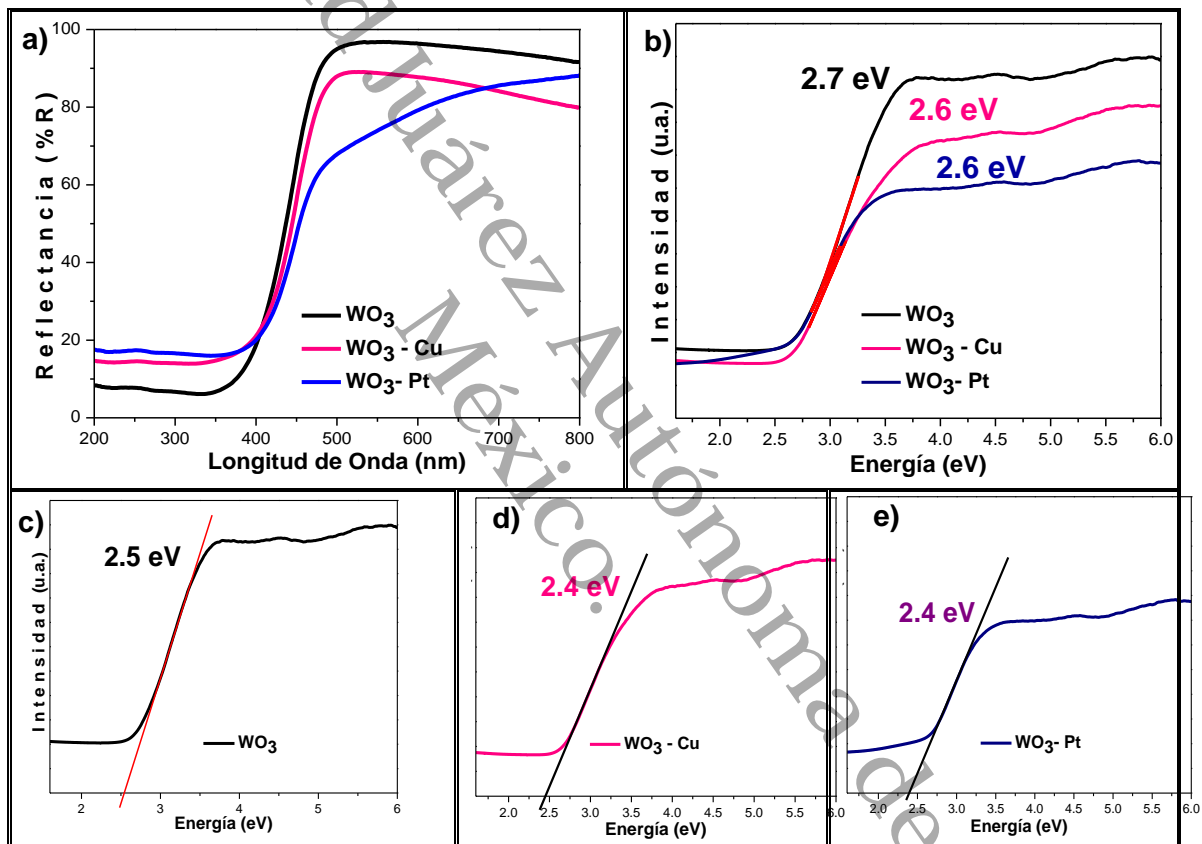


Figura 25: a) Espectros de reflectancia de WO_3 , $\text{WO}_3\text{-Pt}$ y $\text{WO}_3\text{-Cu}$. b) E_g de WO_3 , $\text{WO}_3\text{-Pt}$ y $\text{WO}_3\text{-Cu}$ (gráfico de Tauc), c) E_g extrapolado.

En la Figura 25a puede apreciarse, que los materiales de WO_3 sintetizados exhibieron una transición electrónica entre 350-500 nm, correspondientes al espectro visible y una fracción del espectro ultravioleta, sin embargo se observa que el WO_3 dopado con cobre y platino tiene un ligero desplazamiento a

mayores longitudes de onda a causa de los iones de Cu y Pt incorporados. La Figura 25b exhibe los anchos de banda calculados a partir de la modificación de la ecuación de Tauc, obteniendo un ancho de banda de 2.7 eV para el WO₃ sin dopar y de 2.6 eV para los materiales dopados. Finalmente, la Figura 25c muestra los valores que se obtuvieron de ancho de banda prohibida para cada uno de los materiales, dando como valores 2.5 eV para el WO₃ sin dopar y 2.4 eV para los materiales dopados (WO₃-Cu y WO₃-Pt). Los valores determinados se encuentran dentro de los reportados en la literatura^{7,13,49} y expuestos anteriormente, los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 7.

Aunado, en la Figura 25a se presenta la interacción de los materiales con respecto al espectro de energía, donde se puede apreciar que entre 500-800 nm el WO₃ tuvo un porcentaje de reflectancia cercana al 92%, entre 380-400 nm presentó una absorción de energía bastante marcada, y por último en la región entre 200-380 nm mostró cerca del 8% de reflectancia.

Asimismo, entre 500-800 nm el WO₃-Cu exhibió una reflectancia del 88%, absorbiendo entre 400-500 nm y un 15% de reflectancia entre los 200-400 nm. Por otra parte, en la región entre 200-400 nm el material WO₃-Pt mostró aproximadamente una reflectancia del 18%, que asciende a 65-85% en la región de 490-800 nm y una mayor absorción en la zona cercana entre 400-490 nm. Con el análisis de los datos, es posible considerar adecuada la suposición que este material pueda ser activo al ser irradiado con luz visible, comprendida entre los 400-800 nm.

Tabla 7: Anchos de banda de los materiales obtenidos de trióxido de tungsteno.

Muestra	Eg (eV)	
	Extrapolación	Gráfico de Tauc
WO ₃	2.5	2.7
WO ₃ -Cu	2.4	2.6
WO ₃ -Pt	2.4	2.6

4.3 Espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier

Los espectros infrarrojos de los materiales de WO_3 fueron analizados en modo transmitancia de acuerdo a lo descrito en el capítulo 3. Los análisis mostraron señales más fuertes en el rango de $400-1000\text{ cm}^{-1}$ y señales de menor intensidad entre 1000 y 4000 cm^{-1} (Figura 27).

Cabe destacar que, en la estructura cristalina del trióxido de tungsteno, los átomos son localizados de forma que los átomos de tungsteno estén en el centro de un octaedro con átomos de oxígeno en los vértices formando uniones W-O-W (Figura 26). Dentro de la estructura molecular y determinación de la orientación, los modos más relevantes son las vibraciones de estrechamiento (ν), doblamiento fuera del plano (δ) y movimiento fuera del plano (γ)¹¹.

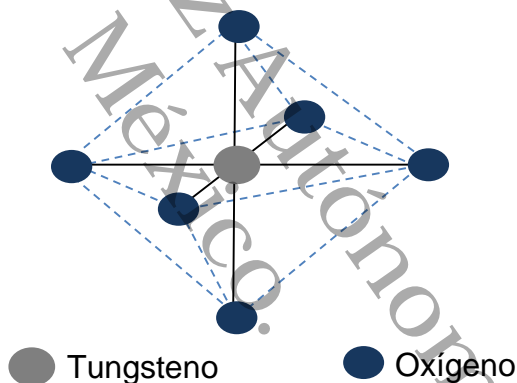


Figura 26: Estructura cristalina del trióxido de tungsteno formando uniones W-O-W.

En el espectro infrarrojo de los materiales de WO_3 se pueden asignar las bandas con respecto a la información de la Tabla 8⁵².

En el estudio, se presentaron bandas relacionadas con la vibración de tensión entre el enlace del átomo de tungsteno con los átomos de oxígeno de la forma O-W-O, estos picos están en los 600 y 719 cm^{-1} .

Por otra parte, la banda que se obtuvo alrededor de los 1038 cm^{-1} , corresponde al empaquetamiento que se comparte en las esquinas de los átomos de tungsteno con una estructura octaédrica, que contiene los átomos de oxígeno con vibraciones observadas fundamentales de $W=O$, cercanos a $W-O$ y $O-W-O$ presentes por las señales de estrechamiento en los 802 cm^{-1} .

La señal observada en 1630 cm^{-1} puede relacionarse con una banda de deformación del grupo OH proveniente del solvente. Por último, cabe destacar que no se presentaron bandas de deformación o de tensión en los grupos N-H que provengan de la sal precursora, tampoco se observaron señales pertenecientes a las incorporaciones de los iones de Cu y Pt que denoten una modificación en los espectros de los materiales dopados referentes a la densidad superficial del tungsteno, es decir, que ocasionen cambios drásticos en la estructura cristalina del WO_3 puro.

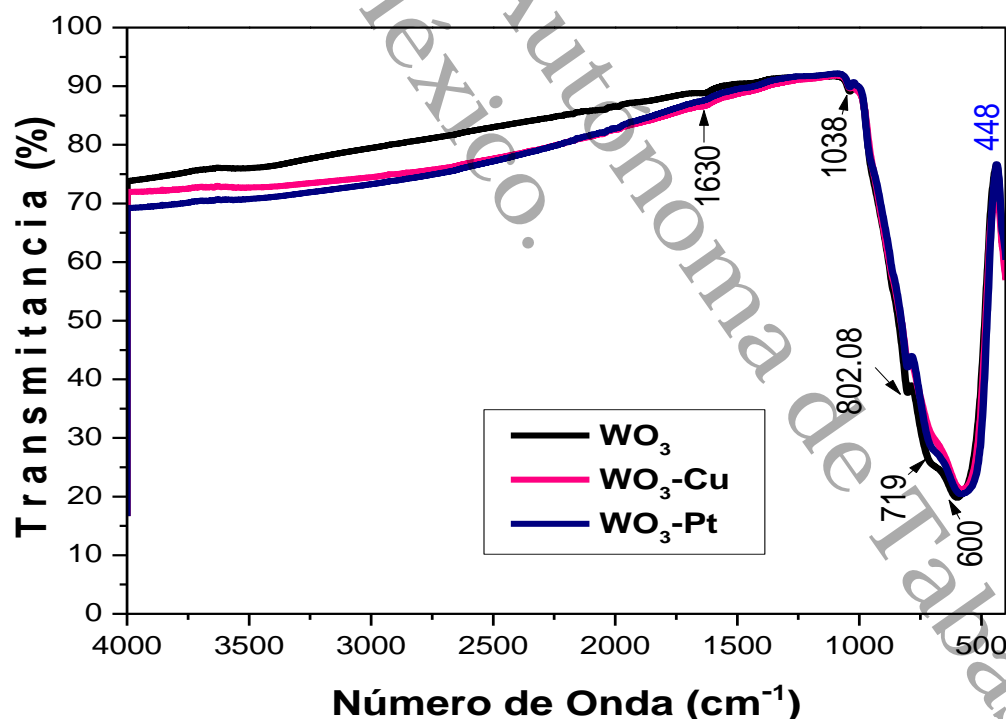


Figura 27: Espectro FTIR de los materiales WO_3 , WO_3-Cu y WO_3-Pt .

Tabla 8: Asignación de las bandas de absorción en el IR del WO₃, en este trabajo.

Grupo	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
OH, H-O-H	1633	δ _{OH} en W-OH
	1649	δ _(OH-O)
W-OH	1041	δ _{W-OH}
W=O, W-O	962	ν _{W-O}
W-O-W	893	W ₃ O ₉
	861	ν(W ₃ O ₉)
	814	ν _{W-O-W}
W-O-W	700	γ _{W-O-W}
	639	γ _{W-O-W}

4.4 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La morfología y tamaño de partícula de las muestras sintetizadas de WO₃ se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido. La Figura 28(a-f), muestra las micrografías del WO₃, WO₃-Cu y WO₃-Pt dopados al 1%, respectivamente. En todas las micrografías, se observó la formación de aglomerados de partículas con tamaños no uniformes donde las más pequeñas son aproximadamente de 50 nm que concuerdan con materiales de WO₃⁵³⁻⁵⁵.

La Figura 28a, presenta la formación de partículas con una morfología en forma de pequeños cubos, los cuales no presentan homogeneidad en tamaños, al magnificar la imagen (Figura 28b) se pueden observar partículas con tamaños que datan desde los 50 nm hasta 1 μm, concordando con los datos obtenidos al calcular el tamaño de partículas empleando la ecuación de Scherrer.

En la Figura 28c y 28e, se muestran las micrografías de los materiales WO₃-Cu y WO₃-Pt respectivamente, se observó que estos sistemas tienen un mayor agrupamiento en sus partículas, con tamaño irregular y dentro de la escala micrométrica, donde al magnificar (Figura 28d y (f)) se puede visualizar que los partículas obtenidas de WO₃-Cu son mayormente irregulares con tendencia a aglomerarse, lo que generaría una disminución en el área superficial expuesta.

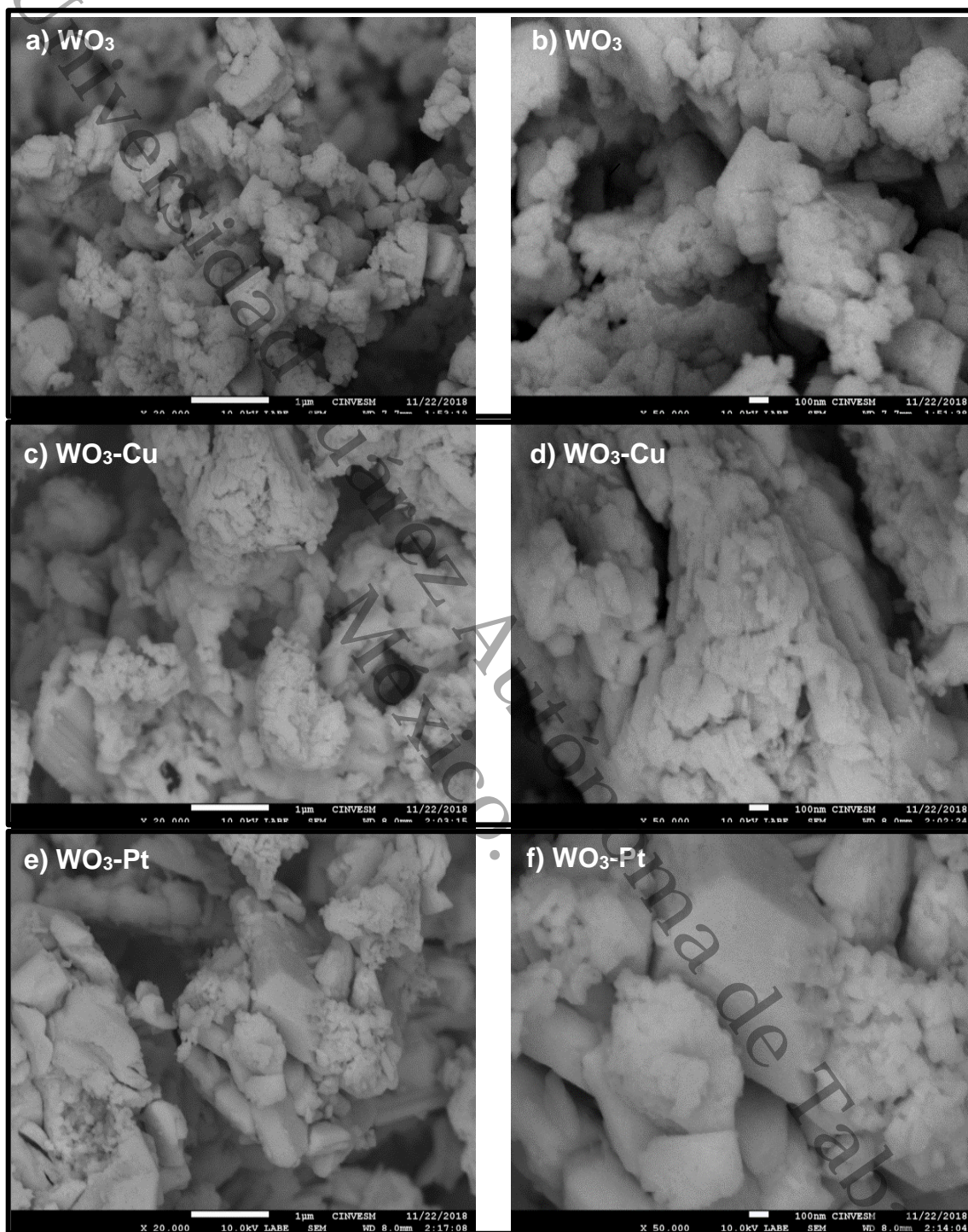


Figura 28: MEB de los materiales de a,b) WO_3 , c,d) $\text{WO}_3\text{-Cu}$ y e,f) $\text{WO}_3\text{-Pt}$.

Por otra parte, el material que se obtuvo de $\text{WO}_3\text{-Pt}$ también mostró agrupamiento en sus partículas con formas diversas, entre ellas cúbicas, laminares e irregulares con pequeños aglomerados.

Las micrografías, revelaron la existencia de partículas con tamaños cercanos a 50 nm, lo que promovería una gran área superficial en los materiales, $\text{WO}_3\text{-Cu}$ y $\text{WO}_3\text{-Pt}$ tienen formas irregulares y aglomeramiento, el WO_3 también tiene presentó aglomeramiento, sin embargo, la forma de sus partículas es mayormente uniforme, pudiendo denotar una mayor área superficial respecto a los materiales dopados.

4.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Continuando con la investigación de las características estructurales y morfológicas de las muestras sintetizadas de WO_3 , $\text{WO}_3\text{-Cu}$ y $\text{WO}_3\text{-Pt}$, se realizó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución mostrada en la Figura 29, donde se observó similitud en las morfologías obtenidas de los tres materiales y los tamaños que rondan entre 40-50 nm, concordando con los estudiados en la microscopía electrónica de barrido^{53,54}.

En la Figura 29a, (b) y (c) muestra la microscopía que se realizó para WO_3 , $\text{WO}_3\text{-Cu}$ y $\text{WO}_3\text{-Pt}$, donde los materiales denotaron formas similares, sin embargo, parece no haber un ordenamiento de las partículas sintetizadas generando un aglomerado de las mismas, fenómeno observado también en el estudio de microscopía electrónica de barrido.

Por otra parte la Figura 29d, (e) y (f), son magnificaciones de los materiales de WO_3 , $\text{WO}_3\text{-Cu}$ y $\text{WO}_3\text{-Pt}$ respectivamente, donde se logró apreciar una distribución no uniforme, sin diferencias visuales significativas entre los materiales sintetizados, indicando una ausente o nula deformación representativa en la morfología estructural del WO_3 , que hayan sido generadas al incorporar los iones de Cu y Pt en la red cristalina.

Por último, las micrografías (g), (h) e (i) de la Figura 29, muestran el orden del ensamble en los materiales de WO_3 y sus planos. La distancia interplanar de los materiales es, $\text{WO}_3=0.3158$, $\text{WO}_3\text{-Cu}=0.1769$, $\text{WO}_3\text{-Pt}=0.3624$.

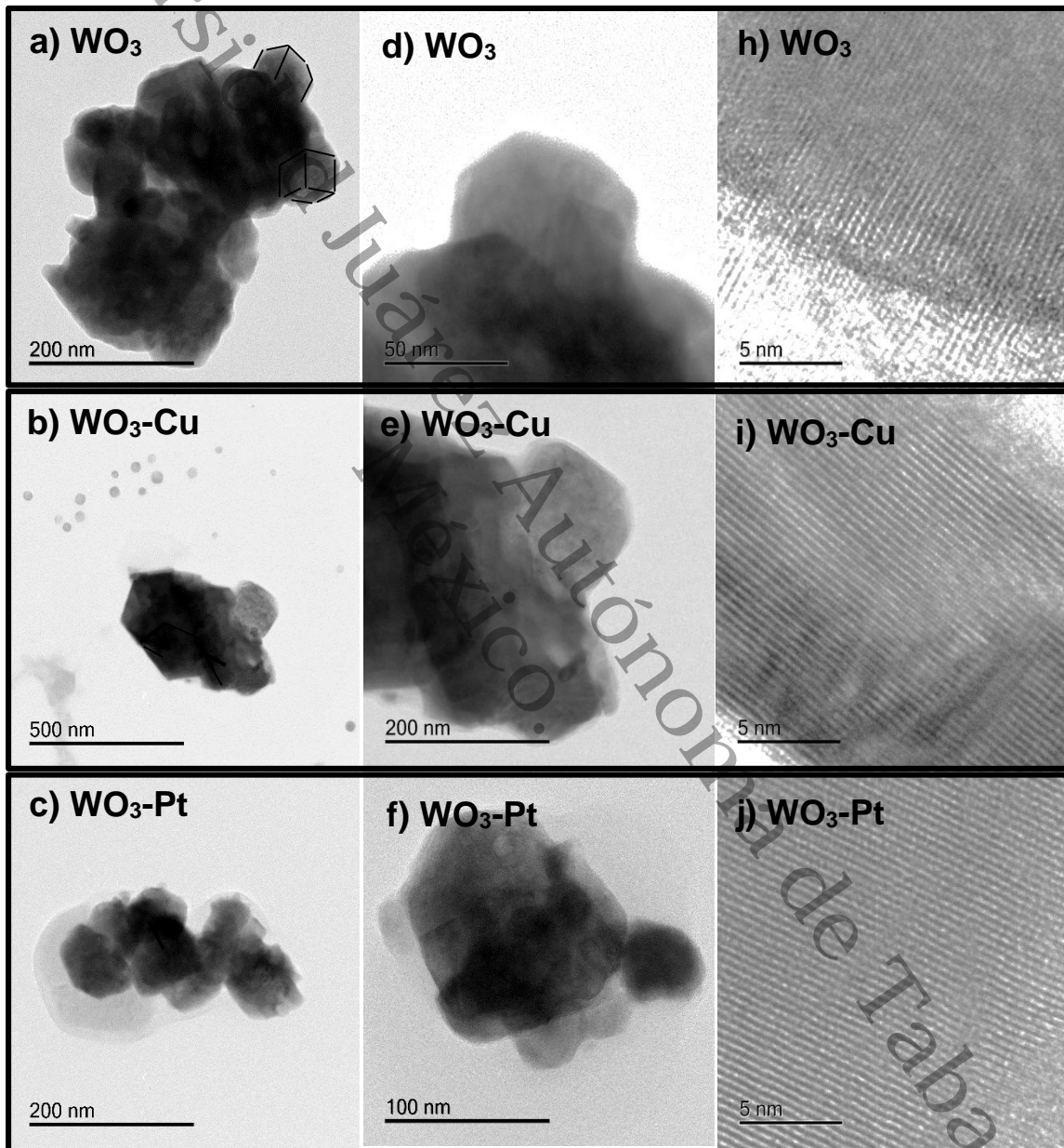


Figura 29: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de WO_3 (a,d,g), $\text{WO}_3\text{-Cu}$ (b,e,h) y $\text{WO}_3\text{-Pt}$ (c,f,j).

4.6 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizó con la finalidad de conocer la estabilidad térmica de los materiales de WO_3 , así como los dopados con Cu y Pt al 1% en peso. En la Figura 30 se muestran los termogramas de las muestras.

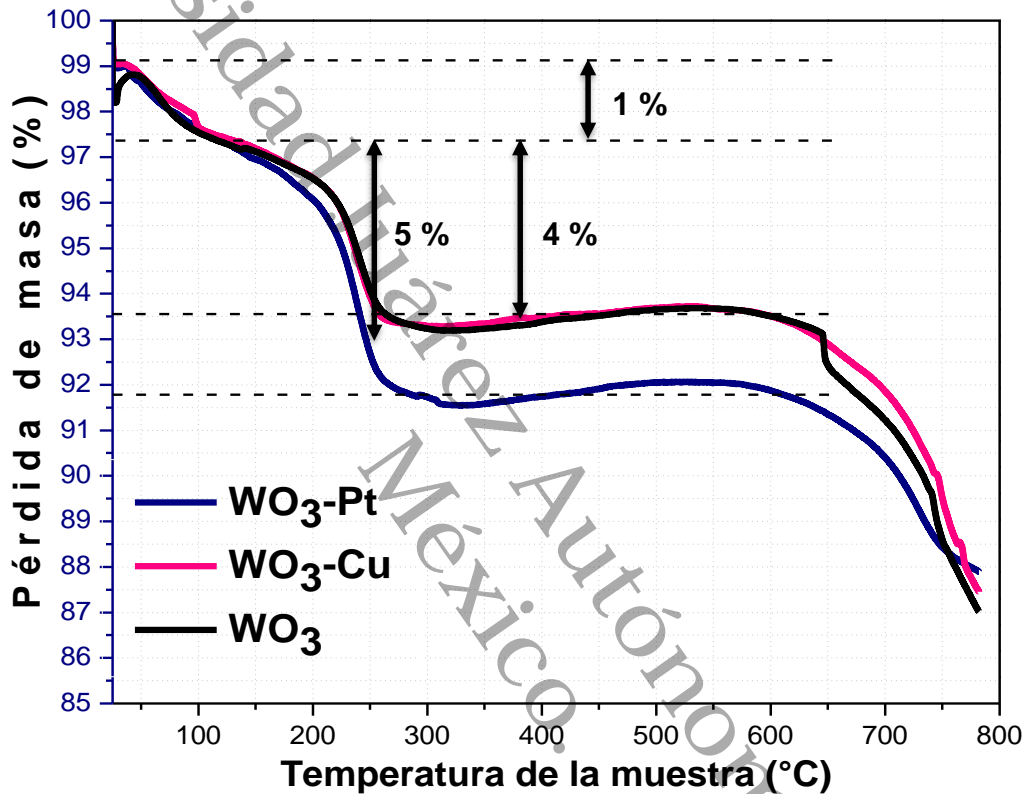


Figura 30: Termogramas de los materiales WO_3 , WO_3 -Cu y WO_3 -Pt.

El análisis termogravimétrico, brindó información importante acerca de la estabilidad térmica de los materiales de WO_3 bajo condiciones de temperatura que fueron desde 25 °C hasta 800 °C. De acuerdo con la Figura 30, los materiales sintetizados de trióxido de tungsteno perdieron peso conforme se incrementaba la temperatura, presentando una pérdida de masa cercana al 1% en todas las muestras desde el inicio del análisis hasta llegar a los 100 grados, correspondientes generalmente a la eliminación de agua, así como la eliminación de alcohol que pudo quedar remanente del proceso de lavado.

Por otra parte, se observó que los materiales de WO_3 y $\text{WO}_3\text{-Cu}$ sufrieron pérdidas de masa cercanas al 4% en el rango desde $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$, sin embargo, el $\text{WO}_3\text{-Pt}$ tuvo una pérdida superior, llegando aproximadamente al 5% al llegar a la misma temperatura, y cerca de 1% más al llegar a los $300\text{ }^\circ\text{C}$, que pudo estar relacionada con la pérdida del precursor de platino utilizado, en el rango de temperatura de $250\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ la masa de las muestras se mantuvo constante.

Por último, a partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$ hasta alcanzar la temperatura final del análisis ($800\text{ }^\circ\text{C}$), se presentó una segunda pérdida cercana 4% en todos los materiales, la cual puede relacionarse con el reacomodo de los átomos del WO_3 , debido a que en este rango de temperatura el trióxido de tungsteno cambia de la fase monoclinica a la fase ortorrómbica¹³

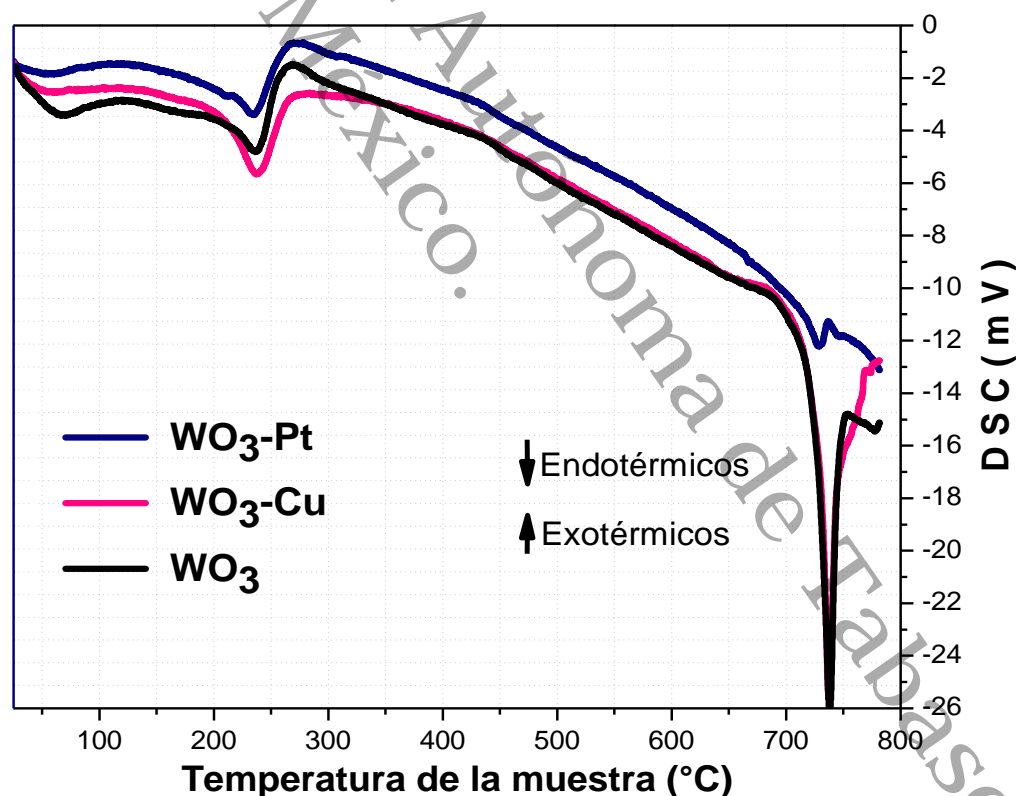


Figura 31: Análisis calorimétrico de los materiales de trióxido de tungsteno.

En la Figura 31 se muestra el análisis de la calorimetría de los materiales de WO_3 , WO_3-Cu y WO_3-Pt , donde se observaron señales endotérmicas cercanas a los $250\text{ }^\circ\text{C}$ en todos los materiales, señal que se relaciona con la formación de la estructura monoclinica ($17-327\text{ }^\circ\text{C}$), por otra parte, a una temperatura cerca de $740\text{ }^\circ\text{C}$ se registró una segunda señal, que correspondería con la formación de la fase ortorrómbica ($327-737\text{ }^\circ\text{C}$), estos datos están en acuerdo con la literatura¹³ y proveen de información que sustenta el haber obtenido materiales que pertenecen al trióxido de tungsteno.

4.7 Fisisorción de nitrógeno

Se llevó a cabo la fisisorción de nitrógeno de los materiales de WO_3 , WO_3-Cu y WO_3-Pt , ya que mediante el análisis de área superficial específica y porosidad nos permitió conocer modificaciones que pueda tener nuestro material en la superficie por efecto del dopado con los iones metálicos indicados en la metodología de síntesis. En la Figura 32a, se muestran los parámetros de las isotermas de adsorción y desorción, así como la distribución de los poros (Figura 32b), correspondientes a los materiales sintetizados de trióxido de tungsteno preparados mediante la síntesis por precipitación. Los resultados de las mediciones empleando el método BET para área superficial específica, distribución de tamaño de poro y el volumen de poro de las muestras de WO_3 se indican en Tabla 9.

De las isotermas de adsorción-desorción de los materiales, se empleó el método BET y puede observarse que, en todas las muestras el comportamiento correspondiente a la ruta de adsorción y a la ruta de desorción es similar.

Los materiales preparados presentaron isotermas que pueden ser clasificadas como tipo III según la IUPAC, donde el gráfico (Figura 32) es convexo con respecto al eje de presión relativa, indicando que los materiales presentan una baja interacción respecto a la relación adsorbato-adsorbente, dando como

resultado un ausente lazo de histéresis, al observar que las líneas de adsorción y desorción son prácticamente iguales.

De los datos obtenidos, se observa que los materiales dopados de WO_3 no denotaron importantes modificaciones en las propiedades texturales comparando respecto a WO_3 puro. Los valores tienen coincidencia con los parámetros que se obtuvieron en el trabajo sobre WO_3 reportado por Wang y Dong⁵⁶, donde se abordó una baja relación en la formación de poros.

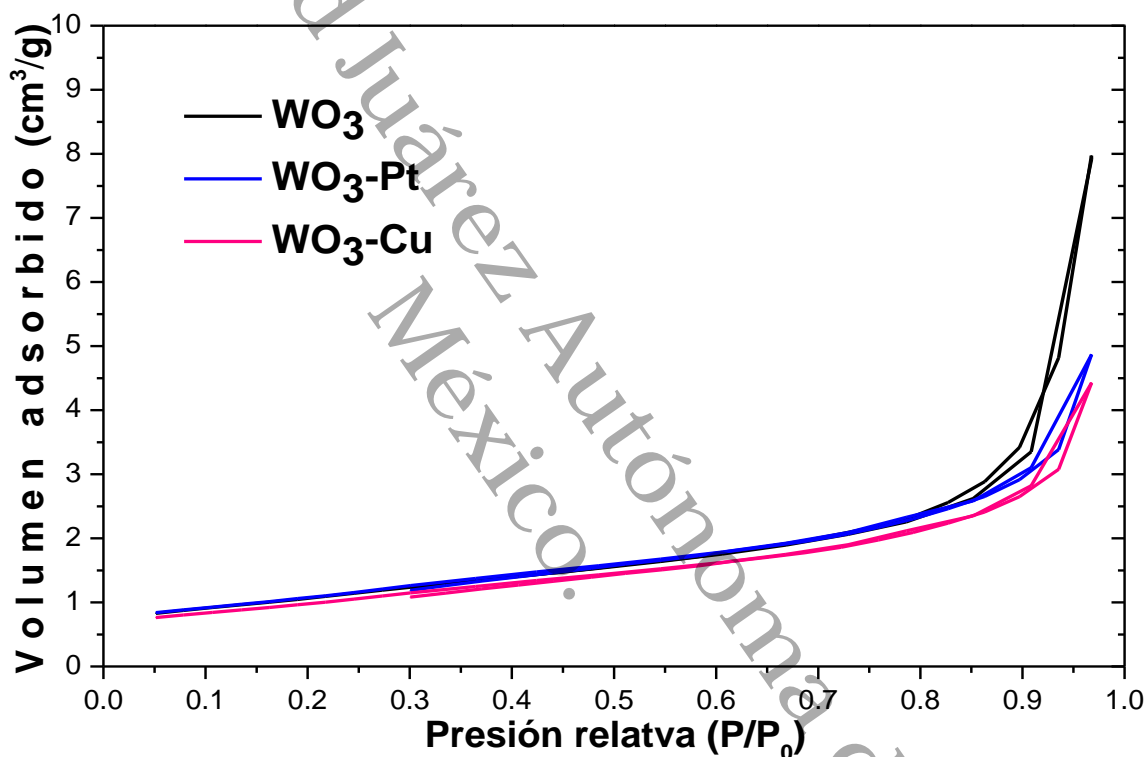


Figura 32: Isotermas de adsorción y desorción de WO_3 , $\text{WO}_3\text{-Cu}$ y $\text{WO}_3\text{-Pt}$.

Tabla 9: Parámetros texturales obtenidos por el método BET de WO_3 , $\text{WO}_3\text{-Cu}$ y $\text{WO}_3\text{-Pt}$.

Muestra	Área específica (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen total de poro (cm^3/g)
WO_3	4	3.20	0.100
$\text{WO}_3\text{-Cu}$	4	3.15	0.012
$\text{WO}_3\text{-Pt}$	4	3.10	0.006

De acuerdo con el gráfico de volumen de poro (Figura 33), todos los materiales de WO_3 mostraron una relación de diámetros de poros no homogénea entre 25-40 nm, sin embargo, la relación con el BJH de desorción es baja y no se denotan picos en estas señales, indicando una ausente o baja estructura de poros, dato consistente respecto con la información revelada por la adsorción-desorción de nitrógeno, esto puede atribuirse a la morfología de las partículas con aglomeramiento que se obtuvieron en cada material. Los volúmenes adsorbidos de N_2 con respecto al diámetro de poro, están en relación a los parámetros texturales de cada material según se muestra en Tabla 9.

Esta técnica reveló que los materiales sintetizados cuentan en general con una baja área expuesta como se había supuesto con el estudio de las micrografías electrónica de transmisión y de barrido, este bajo tamaño de área puede estar relacionado con el aglomeramiento que presentan los materiales sintetizados.

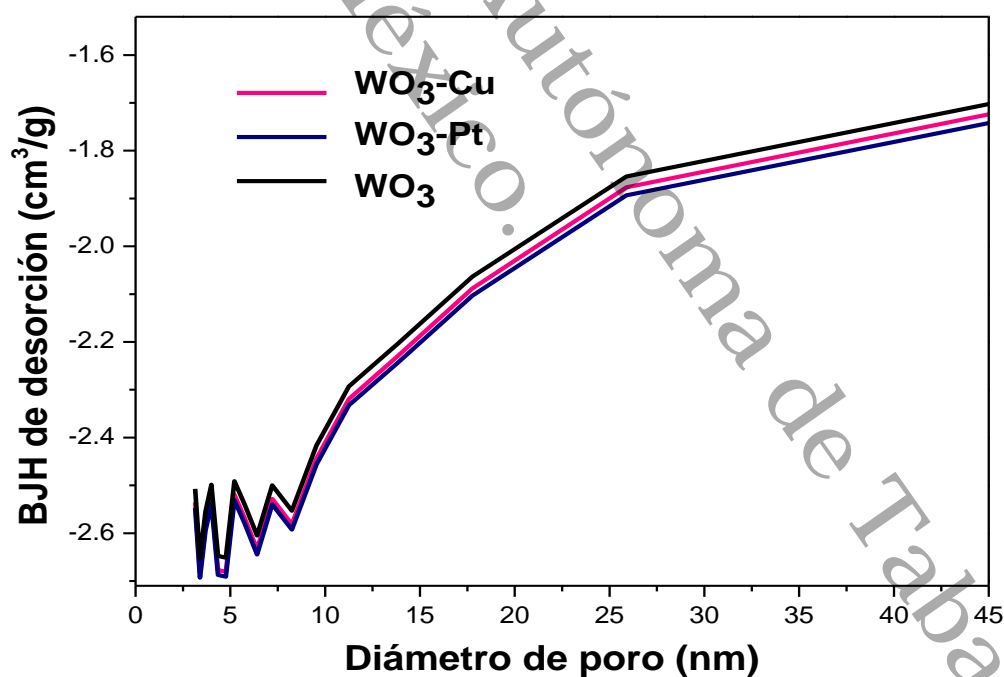


Figura 33: Distribución de poros de los materiales de WO_3 , $\text{WO}_3\text{-Cu}$ y $\text{WO}_3\text{-Pt}$.

4.8 Pruebas fotocatalíticas

4.8.1 Pruebas fotocatalíticas en laboratorio

Para determinar la actividad fotocatalítica de los materiales de WO_3 a nivel laboratorio se empleó el reactor tipo Batch conectado en serie al cromatógrafo de gases GC-2014 de SHIMADZU, como se ve en la Figura 34. Al reactor, se hizo circular argón de manera continua durante 10 minutos, con el objetivo de purgar el volumen de aire contenido y no se registre de manera considerable en el análisis.

Se disolvieron 200 mg de WO_3 en 200 mL de una mezcla agua-etanol al 50% V/V durante un periodo de 4 horas, muestreando la composición de gases de hidrógeno en el reactor cada 30 min. Como fuente de radiación se empleó el LED de 50 W. El procedimiento se realizó también a los materiales dopados, los experimentos se repitieron 3 ocasiones obteniendo comportamientos similares. Los resultados se muestran en la Figura 35.



Figura 34: Sistema de evaluación fotocatalítica en serie con el cromatógrafo GC-2014.

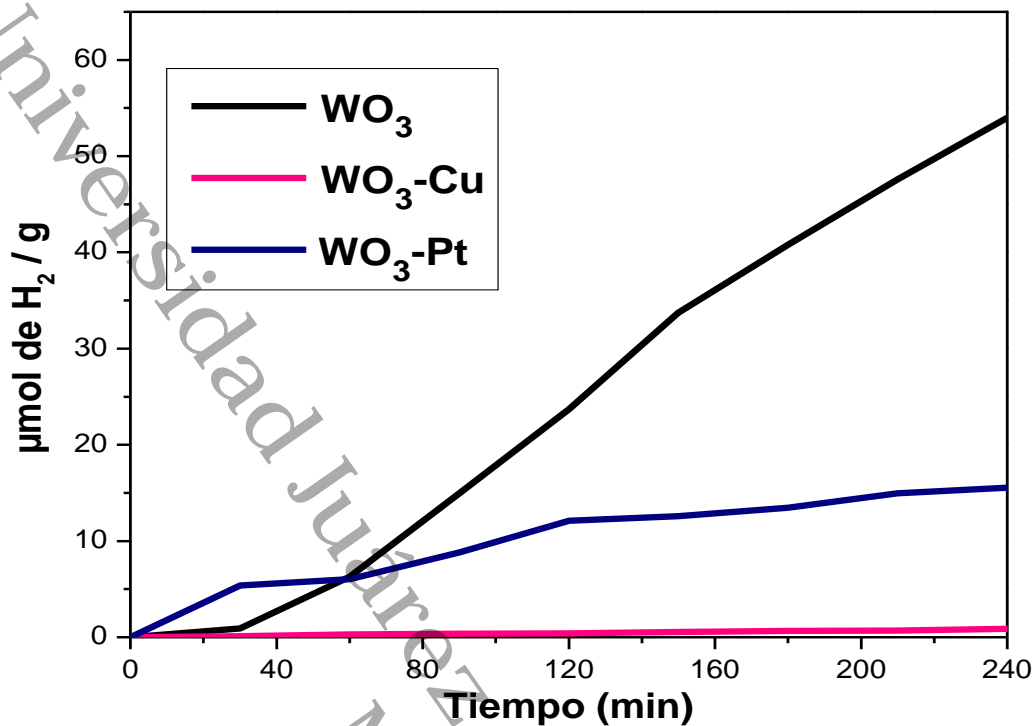


Figura 35: Perfil de producción de hidrógeno de WO₃, WO₃-Cu y WO₃-Pt.

De acuerdo con los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica de los materiales de WO₃ que se muestran en la Figura 35, el WO₃-Pt mostró un desempeño fotocatalítico favorable en la generación de H₂, iniciando su producción en los primeros 30 minutos comenzando con una generación de 5 µmol/g e incrementando con el pasar del tiempo hasta lograr cerca de 17 µmol/g al finalizar el análisis en los 240 minutos.

Por otra parte, el WO₃-Cu inició una producción de H₂ dentro de los primeros 80 minutos, pero la producción aumentó poco conforme avanza el tiempo, concluyendo con una baja producción pasando de 0.4 µmol/g a 1.3 µmol/g al transcurrir los 240 minutos.

Por último, el WO₃ tuvo una producción baja en los primeros 30 minutos del análisis, con menos de 1 µmol/g, sin embargo, al realizar la segunda medición al transcurrir 60 minutos, la producción aumentó a 6 µmol/g logrando llegar a 58

$\mu\text{mol/g}$ al transcurrir los 240 minutos de análisis, el gráfico muestra un denotando incremento sostenido al paso del tiempo en la generación del gas hidrógeno, para el trióxido de tungsteno sin dopar.

Los resultados de la fotocatalisis $\text{WO}_3\text{-Pt}$ y WO_3 mostraron un incremento en la concentración de hidrógeno producido en el tiempo de medición, sin embargo, el material dopado con iones de Pt presentó un desempeño fotocatalítico menor que el WO_3 . Por otra parte, el acoplamiento de los iones de Cu dentro de la estructura de WO_3 también parece haber mermado la absorción de fotones de energía, presentando una disminución en la actividad fotocatalítica de la superficie del WO_3 , ya que los registros de H_2 para los materiales dopados con iones Cu y Pt aumentaron en menor cantidad que el material sin dopar.

En este trabajo de investigación se esperaba que, al incorporar los iones metálicos de Cu y Pt en la red cristalina del trióxido de tungsteno, se tuviera un incremento en la actividad fotocatalítica del WO_3 , al disminuir la recombinación del par electrón-hueco. Sin embargo, los desempeños de $\text{WO}_3\text{-Pt}$ y $\text{WO}_3\text{-Cu}$, se registraron por debajo del WO_3 , este bajo nivel de producción no necesariamente representa que no se esté llevando a cabo una disminución en la recombinación, ya que en el desarrollo de esta investigación puede observarse que las fases obtenidas para los materiales son las esperadas, donde al realizar el tratamiento térmico al material puro y a los que tienen las incorporaciones de iones de metal, no se aprecia un cambio sustancial en la estructura de los materiales.

Por otra parte, los estudio morfológicos y de área superficial, muestran un patrón de aglomeramiento en los materiales aunado a una baja área superficial expuesta, que como se ha estudiado, estas propiedades se ven más afectadas en el caso de los materiales dopados, donde existe la posibilidad que los iones metálicos marquen una fuerza de atracción molecular entre cristalitos, que en conjunto con el método de síntesis que pueda no favorecer la formación de

cristales con orientación y acomodo uniformes, disminuyendo el área superficial expuesta y la disminución en la interacción del fotocatalizador con el espectro de luz, es decir una baja activación fotocatalítica.

Sin embargo, al comparar las cantidades de gas generado en esta investigación con respecto a lo reportado en la literatura actualmente, los valores obtenidos son relevantes en la producción de hidrógeno empleando estructuras de WO_3 y fotocatalisis, sin embargo, mayormente han empleado fuentes de irradiación como lámparas de xenón entre 250-300 W, o fuentes a base de haluros metálicos con potencias de 400 W, lo cual, en comparación con la fuente lumínica empleada en esta investigación suponen un alto requerimiento energético, además los materiales no son dopados, por ejemplo estructuras de grafeno soportadas en trióxido de tungsteno⁵⁷, reportado por M. Bilal et al. y un similar⁵⁸ de X. Han et al., produciendo hasta 280 y 8000 μmol en 5 h de reacción respectivamente, sin embargo, en la investigación de X. Han se emplearon partículas de platino como cocatalizador, asimismo, un esquema-Z⁵⁹ reportado por L. Tang et al., donde producen hasta 120 μmol en un periodo de 5 h y el empleo de cocatalizadores a base de WO_3 y $ZnCdS$ ⁶⁰ reportado por L. Song et al., donde reporta hasta 40 μmol en un periodo de 5 h.

Por otra parte, investigaciones a base de estructuras metálicas-orgánicas (MOFs Metal-organic Framework, por sus siglas en inglés) acerca de incorporación de iones metálicos en la estructura del trióxido de tungsteno, como por ejemplo nanocompositos de $CdSe/SrTiO_3$ sobre la estructura de WO_3 , investigación⁶¹ de J. Han et al., biferrita de bismuto dopada con gadolinio⁶² soportadas sobre estructuras de WO_3 , o la producción de hidrógeno a base de CdS sobre estructuras de trióxido de tungsteno⁶³, en donde de igual forma emplean fuentes de irradiación superiores a 300 W con lámparas de xenón.

4.8.2 Evaluación en prototipo de concentrador solar

Se disolvieron 400 mg de WO_3 en 400 mL de una disolución agua-etanol al 50% V/V, la mezcla se hizo circular en el equipo de concentración solar durante 4 h, se tomó medición de la composición de gases contenida al finalizar la irradiación, el experimento también se realizó para WO_3 -Cu y WO_3 -Pt. El proceso se repitió 3 veces. El sistema en funcionamiento se muestra en la Figura 36.

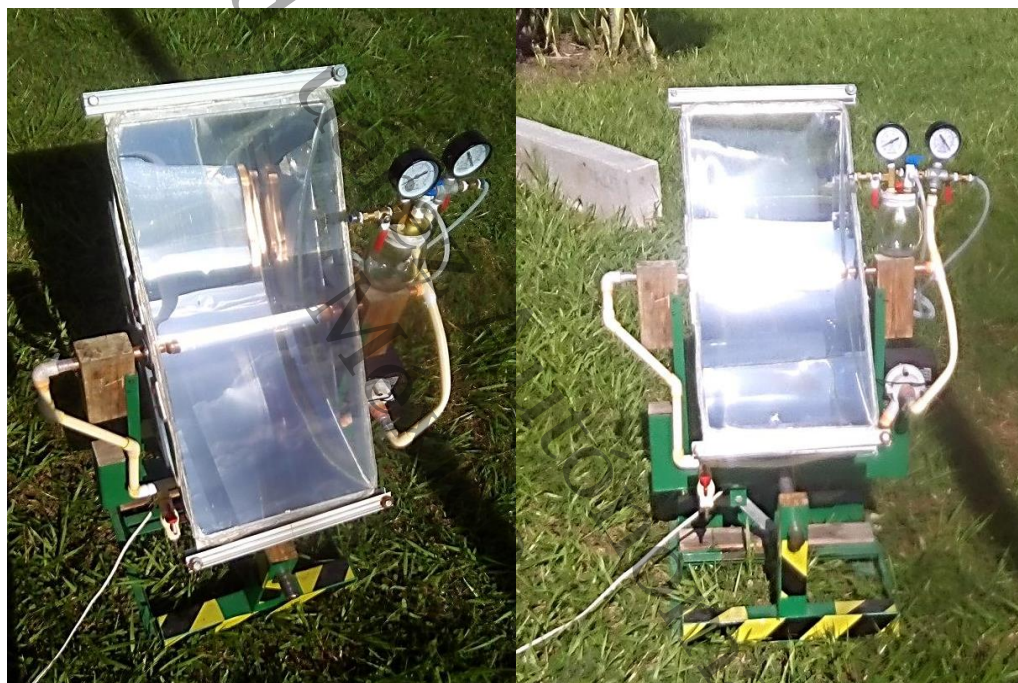


Figura 36: Reactor de concentración solar bajo irradiación con circulación de los materiales de WO_3 .

La reacción y mediciones se realizaron en condiciones ambientales a 32 °C, con apoyo del cromatógrafo de gases. La medición de la composición de los gases fue realizada al final del periodo de irradiación, conectando el recipiente de almacenamiento al cromatógrafo como se muestra en la Figura 37.



Figura 37: Conexión entre el colector de gas y el cromatógrafo.

Los resultados de la actividad fotocatalítica de los materiales de WO_3 , $\text{WO}_3\text{-Cu}$ y $\text{WO}_3\text{-Pt}$, obtenidos del prototipo de fotocatalisis solar, se midieron en el cromatógrafo de gases, sin embargo, el equipo no mostró información que permitiera determinar la cantidad de gas hidrógeno producido, pudiendo estar relacionado con una baja producción de H_2 por los tres materiales estudiados en el concentrador solar, sin embargo, no necesariamente significa que no se esté llevando a cabo una activación del fotocatalizador o que no se esté generando gas hidrógeno, la ausencia de registro de los gases esperados en el equipo de cromatografía, podría estar relacionado con alguna fuga nulamamente perceptible en el prototipo de irradiación, la cual al transcurrir las 4 horas, el gas generado podría ser desplazado por una masa de CO_2 generado dentro de la reacción que, aunque no se mostró en este trabajo debido a no estar dentro de los objetivos de alcance, se registró por el equipo.

Otra razón podría ser que, al momento de desconectar el recipiente recolector, el gas generado quede libre a la atmósfera y aun siendo una cantidad de tiempo pequeña, esta pudiera ser suficiente para perder el gas generado y recolectado.

Asimismo el gas recolectado pudo estar por debajo de los límites de detección del equipo de cromatografía, por estas razones, en trabajos futuros se realizaran las mejoras en la recolección, transporte y medición del prototipo de sistema de irradiación solar como por ejemplo, cambio de la tubería de recirculación por una con diámetro en material de cobre con la finalidad de disminuir la posibilidad de fugas en la uniones, una bomba de menor tamaño con mayor potencia, donde al recircular el fluido por la tubería de menor volumen propicie una mayor exposición del fotocatalizador, fomentando la activación continua de él, además un recipiente de almacenamiento y extracción de muestra gaseosa que permita realizar mediciones en diversos momentos disminuyendo la posibilidad de fugas que afecten la medición.

Por último, cabe destacar el prototipo de irradiación solar, el cual es uno de los primeros en el país por ello, las pruebas que se han desarrollado son fundamentales en esta rama de investigación y la generación de conocimiento, con aportaciones pioneras en la experiencia que envuelve la transformación de un recurso energético renovable como la radiación solar, en la obtención de un producto combustible 100% sostenible, el hidrógeno.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

En el desarrollo de esta tesis, se emplearon los métodos hidrotérmico, microondas y precipitación para la obtención de trióxido de tungsteno, de los resultados obtenidos se comprobó la síntesis satisfactoria de los materiales de WO_3 por los métodos de microondas y precipitación siendo este último, el seleccionado para continuar con el desarrollo experimental debido a su sencillez, bajo costo y eficiencia.

Los materiales fueron dopados con iones de cobre y platino al 1% en peso con la finalidad de mejorar los procesos de transporte de electrones en el material, sin embargo, la energía de banda prohibida no fue modificada significativamente (2.4-2.6 eV) lo cual se reflejó en las pruebas de fotoactividad fotocatalítica. El tamaño de cristalito (36 ± 3 nm) no muestra una relación directa con el área específica resultante, ya que todos los valores no son mayores a $4 \text{ m}^2/\text{g}$, si bien es deseable tener una cantidad mayor de área específica para beneficiar la transferencia de electrones en superficie, no es una limitante para el proceso. A su vez tratados térmicamente los materiales muestran estabilidad térmica sobre todo en los procesos de irradiación en el concentrador solar.

Las pruebas para la evaluación de generación de hidrógeno se realizaron con irradiación visible (LED) con longitud de onda entre los 400 y 800 nm, en un sistema de prueba de laboratorio y con un sistema colector parabólico solar. Las pruebas de laboratorio confirman que los materiales puros de WO_3 son activos en la producción de hidrógeno, lo cual muestra una relación con la energía de banda prohibida; se esperaría una mejora en el rendimiento de producción en los materiales dopados, sin embargo los resultados muestran que con la incorporación de iones de cobre o de platino la fotoactividad disminuye, esto indica que los procesos de transferencia electrónica entre las bandas aumentan impidiendo la transferencia de los electrones a la superficie.

de los materiales y como consecuencia la disminución en las reacciones de producción de hidrógeno.

Respecto al sistema basado en un colector solar los resultados no fueron favorables, sin embargo, al ser un diseño experimental es posible que errores de montaje del sistema afecten la lectura final, lo cual no es un indicativo que los materiales no sean activados con luz solar ya que se ha demostrado que bajo irradiación visible (400-800 nm) es posible generar hidrógeno; es relevante mencionar que con la construcción de este sistema colector se abre una oportunidad única para evaluación de materiales en condiciones de planta piloto, con la experiencia generada se estableció una serie de recomendaciones para la optimización del sistema, el cual se continuará trabajando, siendo pionero su desarrollo en la región sureste del país.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

CAPÍTULO VI: RECOMENDACIONES Y PERSPECTIVAS

- Al tratarse de un material polimórfico se recomienda ser cuidadoso con el tratamiento térmico del material, ya que variar la temperatura de calcinación puede obtenerse una fase diferente a la deseada.
- Se recomienda el método de síntesis por precipitación ya que es práctico y económico, además permite obtener fases correspondientes a WO_3 .
- Se recomienda sintetizar empleando algún surfactante compatible, ya que podría disminuir la tensión superficial durante la síntesis, promoviendo una mejor distribución de los cristales, incrementando el área superficial del WO_3 , además realizar un estudio de sus propiedades fotocatalíticas.
- Por último, se sugiere realizar pruebas con materiales de WO_3 calcinados a una temperatura superior, ya que, de acuerdo con la literatura estudiada en ésta investigación, la fase ortorrómbica se caracteriza por tener ancho de banda menor, lo que podría representar una mejora en eficiencia fotocatalítica del material.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Gupta B. R. *Hydrogen Fuel. Production, Transport and Storage*, 1ra ed.; R., G. B., Ed.; Taylor & Francis Group: Florida, U.S., 2009.
- (2) Ellerman, F. Chapter 1. Hydrogen and Solar Hydrogen. In *Solar Hydrogen*; Mario Pagliaro and Athanasios G. Konstandopoulos, Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2012; pp 1–39. <https://doi.org/10.1039/9781849733175-00001>.
- (3) Jin, Z.; Zhang, Q.; Hu, L.; Chen, J.; Cheng, X.; Zeng, Y.; Ruan, S.; Ohno, T. Constructing Hydrogen Bond Based Melam/WO₃ Heterojunction with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *205*, 569–575.
- (4) Dang, H.; Qiu, Y.; Cheng, Z.; Yang, W.; Wu, H.; Fan, H.; Dong, X. Hydrothermal Preparation and Characterization of Nanostructured CNTs/ZnFe₂O₄ Composites for Solar Water Splitting Application. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (8), 10520–10525. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.019>.
- (5) Primo, A.; Albero, J.; Garcia, H. Oriented (200) Cu₂O Nanoplatelets Supported on Few Layers Graphene as Efficient Visible Light Photocatalyst for Overall Water Splitting. **2017**, *201*, 582–590.
- (6) Jing, D.; Guo, L.; Zhao, L.; Zhang, X.; Liu, H.; Li, M.; Shen, S.; Liu, G.; Hu, X.; Zhang, X.; et al. Efficient Solar Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting: From Fundamental Study to Pilot Demonstration. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35* (13), 7087–7097. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.030>.
- (7) Janáky, C.; Rajeshwar, K.; De Tacconi, N. R.; Chanmanee, W.; Huda, M. N. Tungsten-Based Oxide Semiconductors for Solar Hydrogen Generation. *Catal. Today* **2013**, *199* (1), 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.020>.
- (8) Maeda, K. Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductor Particles: History and Recent Developments. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2011**, *12* (4), 237–268. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001>.
- (9) Xu, H.; Liu, L.; Song, Y.; Huang, L.; Li, Y.; Chen, Z.; Zhang, Q.; Li, H. BN Nanosheets Modified WO₃ Photocatalysts for Enhancing Photocatalytic Properties under Visible Light Irradiation. *J. Alloys Compd.* **2016**, *660*, 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.042>.
- (10) Momeni, M. M.; Ghayeb, Y.; Davarzadeh, M. Single-Step Electrochemical Anodization for Synthesis of Hierarchical WO₃-TiO₂ Nanotube Arrays on Titanium Foil as a Good Photoanode for Water Splitting with Visible Light. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *739*, 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.12.030>.
- (11) Lu, J.; Wang, Y.; Liu, F.; Zhang, L.; Chai, S. Applied Surface Science Fabrication of a Direct Z-Scheme Type WO₃/Ag₃ PO₄ Composite Photocatalyst with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performances.

- 2017, 393, 180–190.
- (12) Ahmad, H.; Kamarudin, S. K.; Minggu, L. J.; Kassim, M. Hydrogen from Photo-Catalytic Water Splitting Process: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *43*, 599–610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>.
 - (13) Aguayo, A.; Murrieta, G. Estudio de Primeros Principios de La Estructura Cristalina y Electrónica Del WO_3 . *Superf. y Vacío* **2010**, *23*, 119–122.
 - (14) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography*, Extra, Mat.; Waseda, Y., Matsubara, E., Shinoda, K., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>.
 - (15) Zhang, X.; Chandra, D.; Kajita, M.; Takahashi, H.; Dong, L.; Shoji, A.; Saito, K.; Yui, T.; Yagi, M. Facile and Simple Fabrication of an Efficient Nanoporous WO_3 Photoanode for Visible-Light-Driven Water Splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39* (35), 20736–20743. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.062>.
 - (16) Thind, S. S.; Rozic, K.; Amano, F.; Chen, A. Fabrication and Photoelectrochemical Study of WO_3 Based Bifunctional Electrodes for Environmental Applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 464–471. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.033>.
 - (17) Polo López, M. I.; Fernández Ibañez, P.; Oller Alberola, I. *Inactivación de Fitopatógenos Presentes*, 1ra ed.; Polo López, M. I., Fernández Ibañez, P., Oller Alberola, I., Eds.; Colección Documentos CIEMAT: Madrid, España., 2013. <https://doi.org/AGL2006-12791-C02-01>.
 - (18) Glaze, W. H. Drinking-Water Treatment with Ozone. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21* (3), 224–230. <https://doi.org/10.1021/es00157a001>.
 - (19) Domènech, X.; Jardim, W. F.; Litter, M. I. Procesos Avanzados de Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes. *Elimin. Contam. por Fotocatálisis Heterogénea* **2001**, No. August 2016, 3–26. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.090>.
 - (20) Litter, M. I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Environ. Photochem. Part II* **2014**, No. September 2005, 325–366. <https://doi.org/10.1007/b138188>.
 - (21) Brayner, R.; Fiévet, F.; Coradin, T. *Nanomaterials: A Danger or a Promise?*; Brayner, R., Fiévet, F., Coradin, T., Eds.; Springer London: London, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4213-3>.
 - (22) Hu, A.; Apblett, A. *Nanotechnology for Water Treatment and Purification*; Hu, A., Apblett, A., Eds.; Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology; Springer International Publishing: Cham, 2014; Vol. 22. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-06578-6>.
 - (23) Braslavsky, S. E.; Braun, A. M.; Cassano, A. E.; Emeline, A. V.; Litter, M. I.; Palmisano, L.; Parmon, V. N.; Serpone, N. Glossary of Terms Used in Photocatalysis and Radiation Catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83* (4), 931–1014. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-09-09-36>.

- (24) Gaya, U. I. *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0>.
- (25) Zanella, R. Aplicación de Los Nanomateriales En Catálisis. *MundoNano* **2014**, 7 (12), 66–82.
- (26) Herrmann, J. M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catal. Today* **1999**, 53 (1), 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- (27) de Lasa, H.; Serrano, B.; Salaices, M. *Photocatalytic Reaction Engineering*; Springer US: Boston, MA, 2005. <https://doi.org/10.1007/0-387-27591-6>.
- (28) Abdollahi, Y.; Halim, A. Photodegradation of p -Cresol by Zinc Oxide under Visible Light. *Int. J. Appl. Sci. Technol.* **2011**, 1 (5), 99–105. <https://doi.org/10.5539/ijc.v3n3p31>.
- (29) Hernández-Ramírez, A.; Medina-Ramírez, I. *Photocatalytic Semiconductors*; Hernández-Ramírez, A., Medina-Ramírez, I., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10999-2>.
- (30) Candal, R. J.; Bilmes, S. A. Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica. In *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*; 2001; pp 79–101.
- (31) Wang, S.; Yun, J.-H.; Luo, B.; Butburee, T.; Peerakiatkhajohn, P.; Thaweesak, S.; Xiao, M.; Wang, L. Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications. *J. Mater. Sci. Technol.* **2017**, 33 (1), 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.017>.
- (32) Coronado, J. M.; Fresno, F.; Portela, R. Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. **2013**. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-5061-9>.
- (33) Yu, L.; Li, D.; Zhao, S.; Li, G.; Yang, K. First Principles Study on Electronic Structure and Optical Properties of Ternary GaAs:Bi Alloy. *Materials (Basel)*. **2012**, 5 (12), 2486–2497. <https://doi.org/10.3390/ma5122486>.
- (34) Rockett, A. *The Materials Science of Semiconductors*; Springer US: Boston, MA, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68650-9>.
- (35) Housecroft, C.; Sharpe, A. *Inorganic Chemistry*; 2005. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(73\)85197-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(73)85197-X).
- (36) Thornton, P. A.; Colangelo, V. J. *Ciencia de Materiales Para Ingeniería*; 1987.
- (37) Blanco Galvez, J.; Rodriguez Malato, S. *Solar Detoxification*, First.; Blanco Gálvez, J., Malato Rodríguez, S., Eds.; UNESCO PUBLISHING: Paris, France., 2003. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(96\)81766-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(96)81766-X).
- (38) Malato Rodríguez, S.; Maldonado Rubio, I.; Blanco Gálvez, J. *Descontaminación de Aguas de Lavado de Envases de Plaguicidas Mediante Fotocatálisis Solar*; Malato Rodríguez, S., Maldonado Rubio, I., Blanco Gálvez, J., Eds.; CIEMAT: Madrid, España., 2001.

- (39) ASHOKKUMAR, M. An Overview on Semiconductor Particulate Systems for Photoproduction of Hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **1998**, *23* (6), 427–438. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00103-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00103-1).
- (40) Zaera, F.; Ma, Z. Characterization of Heterogeneous Catalysts. In *Surface and Nanomolecular Catalysis*; CRC Press, 2006; pp 1–38. <https://doi.org/10.1201/9781420015751.ch1>.
- (41) E. Wachs, I. Characterization of Catalytic Materials. In *Surface and Nanomolecular Catalysis*; E. Wachs, I., Ed.; Materials characterization series; CRC Press: Manning, 2006; pp 1–38.
- (42) Beale, A. M.; Stavitski, E.; Weckhuysen, B. M. Characterization on of Catalysts: Surface and in-Situ Methods. *Encyclopedia of Life Support Systems*; Beale, Andrew M Stavitski, Eli Weckhuysen, Bert M.
- (43) López, R.; Gómez, R. Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol-Gel and Commercial TiO₂: A Comparative Study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *61* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
- (44) Faraldos, M.; Goberna, C. *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Segunda Ed.; Faraldos, M., Goberna, C., Eds.; CSIC: Madrid, España., 2011.
- (45) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders. Surface Area, Pore Size and Density*; Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., Thommes, M., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63072-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63072-4).
- (46) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V; Olivier, J. P.; Rodriguez-reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases , with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (47) Gavrilyuk, A. *Hydrogen Energy for Beginners*, eBook.; Gavrilyuk, A., Ed.; Pan Stanford Publishion: Florida, U.S., 2013.
- (48) Lock Yue, P. Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment. *Water Sci. Technol.* **1997**, *35* (4), 189–196. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00025-5).
- (49) S. Hammad, A. Effect of WO₃ Morphological Structure on Its Photoelectrochemical Properties. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2018**, *13*, 362–372. <https://doi.org/10.20964/2018.01.32>.
- (50) Woodward, P. M.; Sleight, A. W.; Vogts, T. Structure Refinement of Triclinic R. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **1995**, *56*, 1305–1315.
- (51) Yang, H.; Sun, H.; Li, Q.; Li, P.; Song, K.; Song, B.; Wang, L. Structural, Electronic , Optical and Lattice Dynamic Properties of the Different WO₃ Phases : First-Principle Calculation. *Vacuum* **2019**, *164* (March), 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.03.053>.
- (52) Dorantes-García, V.; Díaz-Reyes, J.; Pérez-Benítez, A. Síntesis Sencilla

- de Óxido de Tungsteno (VI) a Partir Del Filamento de Un Foco. *Educ. Quim.* **2008**, No. Vi, 341–348.
- (53) Chacón, C.; Rodríguez-Pérez, M.; Oskam, G.; Rodríguez-Gattorno, G. Synthesis and Characterization of WO₃ Polymorphs: Monoclinic, Orthorhombic and Hexagonal Structures. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, 26 (8), 5526–5531. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2053-5>.
- (54) Szilágyi, I. M.; Fórizs, B.; Rossler, O.; Szegedi, Á.; Németh, P.; Király, P. WO₃ Photocatalysts: Influence of Structure and Composition. *J. Catal.* **2012**, 294 (294), 119–127.
- (55) Mohammadi, S.; Sohrabi, M.; Golikand, A. N.; Fakhri, A. Preparation and Characterization of Zinc and Copper Co-Doped WO₃ Nanoparticles: Application in Photocatalysis and Photobiology. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2016**, 161, 217–221. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.05.020>.
- (56) Dong, P.; Xu, N.; Xu, Y.; Wang, X. A Study of Pt/WO₃-Carrier Catalysts for Photocatalytic Purification of NO Gas. *Catal. Commun.* **2016**, 84, 142–146. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.06.027>.
- (57) Tahir, M. B.; Nabi, G.; Khalid, N. R. Materials Science in Semiconductor Processing Enhanced Photocatalytic Performance of Visible-Light Active Graphene-WO₃ Nanostructures for Hydrogen Production. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2018**, 84 (January), 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.05.006>.
- (58) Han, X.; Xu, D.; An, L.; Hou, C.; Li, Y.; Zhang, Q.; Wang, H. WO₃/g-C₃N₄ Two-Dimensional Composites for Visible-Light Driven Photocatalytic Hydrogen Production. *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, 43 (10), 4845–4855. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.117>.
- (59) Tang, L.; Wang, J.; Liu, X.; Shu, X.; Zhang, Z.; Wang, J. Fabrication of Z-Scheme Photocatalyst, Er³⁺:Y₃Al₅O₁₂@NiGa₂O₄MWCNTs-WO₃, and Visible-Light Photocatalytic Activity for Degradation of Organic Pollutant with Simultaneous Hydrogen Evolution. *Renew. Energy* **2019**, 138, 474–488. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.01.113>.
- (60) Song, L.; Liu, D.; Zhang, S.; Wei, J. WO₃ Cocatalyst Improves Hydrogen Evolution Capacity of ZnCdS under Visible Light Irradiation. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, 44, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.284>.
- (61) Han, J.; Dai, F.; Liu, Y.; Zhao, R.; Wang, L.; Feng, S. Synthesis of CdSe/SrTiO₃ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production Activity. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 467–468 (October 2018), 1033–1039. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.267>.
- (62) Yang, Y.; Kang, L.; Li, H. Enhancement of Photocatalytic Hydrogen Production of BiFeO₃ by Gd³⁺ Doping. *Ceram. Int.* **2019**, 45 (6), 8017–8022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.150>.
- (63) Yu, J.; Yu, Y.; Zhou, P.; Xiao, W.; Cheng, B. Morphology-Dependent Photocatalytic H₂-Production Activity of CdS. *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 156–157, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.013>.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.