



CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN ÓPTICA, A.C.

GENERACIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE  
FOTOELECTROCATÁLISIS CON FOTOÁNODOS DE  
CIRCONATO DE BARIO DOPADO CON TIERRAS  
RARAS



TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN OPTOMECASTRÓNICA

*Asesor: Dr. Carlos Antonio Pineda Arellano*  
*Estudiante: Ing. José Alfonso Bautista López*

*Junio de 2018*  
*Aguascalientes,*  
*Aguascalientes, México*









# Resumen

---

---

En la actualidad, para construir un futuro estable y fomentar una sana relación entre la humanidad y el medio ambiente, una transición energética de las fuentes fósiles y nucleares a otras fuentes renovables debe promoverse. Existen diversas alternativas energéticas, en las cuales el hidrógeno posee diversas ventajas respecto a las demás y una gran variedad de aplicaciones en diferentes áreas. Para considerar el hidrógeno una fuente energética viable, el método de síntesis debe ser amigable con el medio ambiente, procurando la menor o nula emisión de gases de efecto invernadero y contaminantes. Uno de los métodos más prometedores es el de fotocátalisis utilizando materiales semiconductores de óxidos metálicos como fotocatalizadores.

El Circonato de Bario ( $\text{BaZrO}_3$ ), es un material de tipo perovskita que ha sido objeto de diversos estudios en los últimos años por sus diversas propiedades químicas, electrónicas y ópticas. Gracias a estas propiedades, se ha utilizado como fotocatalizador verde en la síntesis de hidrógeno a partir del agua.

En este trabajo, se utilizó el  $\text{BaZrO}_3$  para la generación de hidrógeno a partir del agua utilizando el método de fotocátalisis asistido por un potencial de apoyo. Se empleó el método Solvothermal para la síntesis del material, debido a la baja temperatura utilizada para llevar a cabo las reacciones químicas y la flexibilidad de la técnica para dopar parcialmente las muestras con otros elementos. Se fabricaron 10 muestras de Circonato de bario, una sin dopar y otras dopadas con elementos del grupo de tierras raras (Yb, Eu, y Ce) con tres distintas concentraciones (0.2%, 0.5%, y 1% at.).

El material sintetizado fue caracterizado para conocer su morfología, sus propiedades optoelectrónicas, su composición elemental, y sus características cristalográficas utilizando los métodos de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de UV-vis-IR, SEM, EDS, y obtener algunos parámetros como: Los elementos que componen cada una de las muestras, el tamaño de partícula, su estructura cristalina, los planos cristalográficos, el band-gap para poder elegir aquellos con las mejores características.

Se fabricaron fotoánodos con los materiales elegidos (0.2% de Ce, 1% de Ce, y 0.5% de Eu), los cuales fueron sometidos a un análisis electroquímico para conocer algunos parámetros como: El potencial de asistencia requerido para mejorar la eficiencia del proceso de generación de hidrógeno, el comportamiento electroquímico del material, y su fotorespuesta utilizando los métodos de voltimetría lineal y cronoamperometría, y llevar a cabo los experimentos de síntesis de hidrógeno.

Los experimentos de síntesis de hidrógeno tuvieron una duración de 4 horas con un potencial de apoyo de 0.8 V. En estos experimentos se analizó la capacidad de cada fotoánodo para generar hidrógeno. También se analizó la estabilidad química de los materiales empleados y de la película depositada midiendo las variaciones de corriente cada 20 minutos durante todo el experimento.

Se propuso el diseño y construcción de una celda fotoelectroquímica en donde se realizaron los experimentos de generación de hidrógeno y que permitió la incidencia de luz de una fuente luminosa al fotoánodo. En lugar de vidrio, se propuso la utilización de acrílico transparente que también es un material químicamente inerte a diversas sustancias alcalinas/ácidas, con la diferencia de ser de menor costo, mayor manipulación, flexibilidad para construir las piezas, y mayor resistencia a impactos. En lugar de utilizar una ventana óptica de cuarzo, se propuso la utilización de una ventana óptica de Fused Silica. El Fused Silica es un material que, al igual que el cuarzo, tiene una alta transparencia en la región UV (alrededor del 90%), pero de menor costo y mayor resistencia a impactos que el cuarzo.

# Agradecimientos

---

---

El siguiente trabajo de tesis se desarrolló bajo la tutela del Dr. Carlos Antonio Pineda Arellano, en el laboratorio de Química Solar del Centro de Investigaciones en Óptica A. C. sede en Aguascalientes, Aguascalientes. Agradezco enormemente al Dr. Carlos Antonio por dedicar su tiempo para compartir sus conocimientos, brindarme su apoyo, y asesorarme durante el desarrollo de este proyecto. Por proveerme de los equipos y materiales necesarios para poder realizar los experimentos requeridos para este trabajo de investigación. Por vincularme con las personas e instituciones adecuadas para complementar y alcanzar los resultados propuestos. Por la confianza que depósito en mi para alcanzar esta meta.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Secretaría de Energías (SENER) por el apoyo económico otorgado para desarrollar mis estudios de maestría (CONACYT-SENER).

Agradezco al CONACYT por el apoyo recibido a través del proyecto de Desarrollo Científico para atender Problemas Nacionales 2015-01-1651: “Diseño y construcción de Potabilizador Integral Solar de Agua para Comunidades Rurales”.

A los Investigadores, técnicos y trabajadores del Centro de Investigaciones en Óptica A. C. sede Aguascalientes Ags. y León, Guanajuato por la atención y el apoyo que me brindaron para utilización de los equipos y conocimientos requeridos para alcanzar las metas de este proyecto. Al pos-Dr. Cristian y Dra. Riya Dey del laboratorio de fotocatalisis y fotosíntesis artificial por compartirme su conocimiento y experiencia en el método y proceso de síntesis de los materiales empleados para la realización de este trabajo. A los Dres. J. Oracio Cuauhtémoc Barbosa, José Luis Maldonado, Mario Alejandro Rodríguez, y al técnico Martin Olmos y en general al Grupo de propiedades ópticas de la materia (Gpom) por brindarme su atención y apoyo, por permitirme la utilización de los equipos necesarios para finalizar la síntesis de los materiales empleados en esta investigación, y para realizar las mediciones de espectrofotometría UV-Vis-IR. A la encargada del laboratorio de espectroscopia M. Christian Albor por su atención y apoyo para realizar las mediciones de difracción de rayos X, la obtención de las imágenes SEM y gráficas EDS. Al Dr. Claudio Frausto por compartir sus conocimientos acerca de materiales y espectroscopia Raman. A los Dres. Daniel López y Rodolfo Martínez por facilitarme el conocimiento y las herramientas necesarias para construir el arreglo óptico experimental. Al M.C. Gil Arturo por facilitarme el sistema de iluminación y la lámpara de xenón de 75 W empleado para los experimentos. Al Dr. Martin Ortiz por permitir la utilización del radiómetro para caracterizar la lámpara de Xenón. Al M.C. Juan Sarabia por compartir su conocimiento y experiencia para el diseño y construcción de la celda fotoelectroquímica y la utilización del equipo de corte láser. A los ingenieros Cuauhtémoc Nieto y Norma Rodríguez del laboratorio de colorimetría por apoyarme en las mediciones adicionales de espectrofotometría UV-vis-IR y compartirme sus conocimientos. Al Dr. Fernando Martel por brindarme su apoyo y permitirme la utilización de fuentes de alimentación DC empleados en los experimentos.

A mis compañeros y amigos que hice durante mi estadía en la maestría que me apoyaron, me brindaron consejos y experiencias, y animaron durante toda la realización de este trabajo de



investigación. A mis buenos amigos Daniel Berrones y Alan Aguirre que además de brindarme su amistad y consejos, me apoyaron y acompañaron en los momentos de necesidad durante mi trayecto para poder realizar este proyecto tan importante. A mis compañeras y amigas Abril Cortez y Amanda Rodríguez por apoyarme y auxiliarme durante los procesos de depósito, experimentación y caracterización de la última fase del proyecto. A mi amiga Mariana Zamora por aconsejarme durante la redacción del escrito y apoyarme durante la síntesis de los materiales. A mis buenos amigos Wilson Esneider Bernal, Diana Marcela Montoya, María del Rosario Bautista y Brenda Mireya Guzmán por brindarme su amistad y apoyo para concluir con mi trabajo, por brindarme un lugar, un techo y un espacio en su corazón.

Mi amigo Cesar M. Peña y compañero de la maestría por brindarme consejos, apoyo y tu amistad durante estos más de dos años de trayectoria. A su familia, a quienes no tuve la dicha de conocer personalmente, pero que siempre me brindaron sus buenos deseos.

A las personas de la ciudad de Aguascalientes que a su manera me brindaron su apoyo y hospitalidad durante toda mi estadía en la maestría. A la familia Gómez quienes procuraron mi bienestar y alimentación en estos dos últimos años, por brindarme la calidez hogareña a pesar de estar lejos de casa.

# Dedicatoria

---

---

A mi padre José B. y a mi madre J. del Carmen quienes, a pesar de la distancia, siempre me han brindado su apoyo incondicional y los ánimos para finalizar este proyecto.

A mi hermano Luis A. y a mis hermanas Roxana y Anahí, quienes han apoyado la idea de que debo seguir creciendo en lo personal y lo académico, para buscar ser una mejor persona cada día.

A mi abuelita Juanita, quien siempre ha velado por mi bienestar y éxito durante mi estadía durante la maestría.

A mí mejor amigo Cesar Mauricio P. M., que a pesar de ser de un lugar con una cultura y estilo de vida distintos al mío, me enseñó que sin importar el lugar de procedencia, los logros se disfrutan más en compañía de la familia y los amigos.

# Índice

<b>RESUMEN</b>	<b>VI</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>VIII</b>
<b>DEDICATORIA</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XIV</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b>	<b>XVII</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 JUSTIFICACIÓN	3
1.3 OBJETIVO GENERAL	3
1.4 OBJETIVOS PARTICULARES	3
1.5 ALCANCES	4
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>5</b>
2.1 HIDRÓGENO COMO FUENTE DE ENERGÍA	5
2.1.1 GENERACIÓN DE HIDRÓGENO	6
2.2 FOTOCATÁLISIS PARA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DEL AGUA	8
2.2.1 REACCIONES DE CELDAS FOTOQUÍMICAS	10
2.2.2 REACCIONES FOTOELECTROQUÍMICAS	11
2.2.3 FOTOCATALIZADOR	11
2.3 CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS	13
2.3.1 CELDAS DE UN SOLO DEPÓSITO	13
2.3.1.1 Depósito abierto	13
2.3.1.2 Con entradas	15
2.3.1.3 Con ventana óptica	15
2.3.2 CELDAS CON SEPARACIÓN DE GAS	16
2.3.2.1 Con electrolitos separados	16
2.3.2.2 Tipo H	17
2.3.3 FOTOCELDA CON FOTOELECTRODO (PE) DE ÁREA FIJA	18
2.4 ELECTRODOS	19
2.4.1 CONFIGURACIÓN DEL FOTOELECTRODO (PE)	19
2.4.2 SISTEMAS CON TENSIÓN DE POLARIZACIÓN Y SIN TENSIÓN DE POLARIZACIÓN	20
2.4.2.1 Sin tensión de polarización	20
2.4.2.2 Sistemas con tensión de polarización	21
2.4.2.2.1 Polarización eléctrica - basada en fuentes fósiles.	21

2.4.2.2.2 Polarización química - pH	22
2.4.2.2.3 Polarización con celdas PV	23
2.4.2.2.4 Polarización con celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC)	23
2.4.2.2.5 Polarización interna	24
2.4.3 ENSAMBLAJE DEL FOTOELECTRODO	24
<b>2.5 TÉCNICAS DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS</b>	<b>26</b>
2.5.1 MÉTODOS DE RECUBRIMIENTO (COATING)	27
2.5.1.1 Casting	27
2.5.1.2 Dip-coating	27
2.5.1.3 Spin-coating	28
2.5.1.4 Doctor blade	29
2.5.2 MÉTODOS DE IMPRESIÓN (PRINTING)	30
2.5.2.1 Screen printing	30
2.5.2.2 Ink jet printing	30
2.5.2.3 Pad printing	31
<b>2.6 PEROVSKITA</b>	<b>32</b>
2.6.1 PEROVSKITA COMO CATALIZADOR	34
2.6.2 CIRCONATO DE BARIO (BAZRO <sub>3</sub> )	35
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA</b>	<b>37</b>
<b>3.1 SÍNTESIS DE MATERIAL (PEROVSKITA)</b>	<b>37</b>
3.1.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	37
3.1.2 MÉTODO DE SÍNTESIS	41
3.1.2.1 Preparación de los reactivos	42
3.1.2.2 Precipitación del material	46
3.1.2.3 Lavado del material	46
3.1.2.4 Secado y tratamiento térmico	47
3.1.2.5 Calcinación de material	47
3.1.3 CARACTERIZACIÓN	48
3.1.3.1 Espectroscopia de rayos X (XRD)	48
3.1.3.2 SEM y gráficas EDS	49
3.1.3.3 Espectroscopia UV-Vis	49
<b>3.2 DISEÑO DE CELDA FOTOELECTROQUÍMICA</b>	<b>50</b>
3.2.1 MATERIALES	51
3.2.2 CONSTRUCCIÓN DE CELDA FOTOELECTROQUÍMICA	52
<b>3.3 FABRICACIÓN DE FOTOÁNODO</b>	<b>53</b>
3.3.1 PREPARACIÓN DE LA EMULSIÓN/PASTA PARA DEPÓSITO	53
3.3.1.1 Preparación de soluciones	54
3.3.1.2 Preparación de emulsión	54
3.3.1.3 Evaporación de solvente	55
3.3.2 DEPÓSITO DE FOTOÁNODO	56
3.3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOÁNODOS	58
3.3.3.1 Voltametría lineal de barrido	58
3.3.3.2 Electrólisis a potencial eléctrico controlado	58

3.3.3.3 Caracterización fotoelectroquímica	59
<b>3.4 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO</b>	<b>60</b>
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS</b>	<b>62</b>
4.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA	62
4.2 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA	67
4.3 CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA	68
4.4 CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA	72
4.5 GENERACIÓN DE HIDRÓGENO	76
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>82</b>
5.1 CONCLUSIONES.	82
5.2 RECOMENDACIONES.	82
<b>REFERENCIAS</b>	<b>84</b>
<b>ANEXO A</b>	<b>90</b>
<b>ANEXO B</b>	<b>100</b>
<b>ANEXO C</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO D</b>	<b>103</b>
<b>ANEXO E</b>	<b>104</b>

# Lista de figuras

---

---

<b>Figura 2.1.</b> Principales reacciones de la división de agua fotocatalítica. ....	9
<b>Figura 2.2.</b> Diagrama de celda fotoelectroquímica de Fujishima y Honda.....	9
<b>Figura 2.3.</b> Ejemplo de una reacción fotoquímica en un fotoreactor (Lo et al., 2010). ....	10
<b>Figura 2.4.</b> Reacción fotoelectroquímica general para el agua. ....	11
<b>Figura 2.5.</b> Alineación de banda para los niveles $H^+/H_2$ y $O_2/H_2O$ .....	12
<b>Figura 2.6.</b> Ejemplo de sistema de división de agua (PEC). ....	14
<b>Figura 2.7.</b> Depósito cuadrado transparente simple y abierto. ....	14
<b>Figura 2.8.</b> Vaso de precipitados simple utilizado como celda. ....	14
<b>Figura 2.9.</b> a) Celda circular simple con entradas, b) Celda rectangular simple con entradas.....	15
<b>Figura 2.10.</b> Recipiente cilíndrico con ventana óptica (Murphy et al., 2006). ....	15
<b>Figura 2.11.</b> Recipiente cúbico con ventana óptica (Mishra, Shukla, & Srivastava, 2007). ....	16
<b>Figura 2.12.</b> Depósitos individuales con separación de gases/electrolitos. ....	17
<b>Figura 2.13.</b> Depósito único con separación de gases/electrolitos (Murphy, y otros, 2006). ....	17
<b>Figura 2.14.</b> Depósitos tipo H a) con tres compartimientos, b) con dos compartimientos. ....	18
<b>Figura 2.15.</b> Fotoelectrodo de área fija con ensamblado frontal.....	18
<b>Figura 2.16.</b> Fotoelectrodo con área fija y ensamblado tipo sándwich. ....	19
<b>Figura 2.17.</b> Tipos de PE para sistemas PEC (SC- semiconductor, M- metal). ....	20
<b>Figura 2.18.</b> Otros ejemplos de PE para PEC (SC- semiconductor, M- metal). ....	20
<b>Figura 2.19.</b> Esquema de modelo básico de un sistema PEC para la disociación del agua. ....	21
<b>Figura 2.20.</b> Ejemplo de polarización eléctrica para una celda PEC. ....	22
<b>Figura 2.21.</b> Ejemplo de polarización química para una celda PEC. ....	22
<b>Figura 2.22.</b> Ejemplo de polarización utilizando celdas PV o DSSC para un sistema PEC.....	23
<b>Figura 2.23.</b> Ejemplo de polarización interna para una celda PEC. ....	24
<b>Figura 2.24.</b> Ensamblaje del fotoelectrodo. ....	25
<b>Figura 2.25.</b> Ejemplo de la implementación del método casting (Krebs, 2009). ....	27
<b>Figura 2.26.</b> a) Procesos de inmersión, deposición y drenaje de la técnica de dip-coating, b) variación continúa de la técnica de dip-coating (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017). ....	28
<b>Figura 2.27.</b> Esquema de un sistema de spin-coating (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017). ....	28
<b>Figura 2.28.</b> Ejemplo de equipo comercial para la implementación del método doctor blade (Elcometer 4340 Automatic film applicator). ....	29
<b>Figura 2.29.</b> Esquema básico del proceso de screen printing (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017). ....	30
<b>Figura 2.30.</b> Ejemplo del proceso de impresión por inyección de tinta (Krebs, 2009). ....	31
<b>Figura 2.31.</b> Ejemplo de sistema de impresión por almohadillas y ciclo del proceso de impresión (Krebs, 2009). ....	32
<b>Figura 2.32.</b> Estructuras ideales de perovskita, a) A-catión centrado, b) B-catión centrado (Wei, 1999). ....	35
<b>Figura 3.1.</b> Solventes utilizados para la síntesis del material, a) Agua des-ionizada, b) Alcohol etílico absoluto. .....	38
<b>Figura 3.2.</b> Balanza analítica EX224 de OHAUS®. ....	39
<b>Figura 3.3.</b> Recipiente KIMAX® de 1000mL. ....	39
<b>Figura 3.4.</b> Parrilla/plancha calefactora con agitador magnético C-MAG HS 7 de IKA®. ....	40
<b>Figura 3.5.</b> Centrifugadora ROTOFIX 32A de HETTICH® con paquete de cultivo celular de 6. ....	40
<b>Figura 3.6.</b> Limpiador ultrasónico BRANSON® CPX3800H. ....	40
<b>Figura 3.7.</b> Horno de convección redLINE de BINDER®. ....	41
<b>Figura 3.8.</b> Horno eléctrico 6000 de THERMOLYNE®. ....	41
<b>Figura 3.9.</b> Diagrama de flujo del procedimiento del método solvotermal para la síntesis de $BaZrO_3$ . ....	42
<b>Figura 3.10.</b> Mortero y pistilo utilizado para triturar el material sólido. ....	47
<b>Figura 3.11.</b> Crisoles de alúmina empleados para el proceso de calcinación. ....	47

---

<b>Figura 3.12.</b> Equipo de XRD 2D PHASER de BRUKER®. ....	48
<b>Figura 3.13.</b> Microscopio electrónico de barrido de emisión Schottky Field, JMS 7800F de JEOL®. ....	49
<b>Figura 3.14.</b> Espectrofotómetro UV-Vis-NIR Lambda 900 de Perkin Elmer Instrument®. ....	50
<b>Figura 3.15.</b> Materiales utilizados a) Ventana óptica de Fused Silica de Edmund Optics®, b) Acrílico comercial de 6 mm de espesor. ....	51
<b>Figura 3.16.</b> a) Curva de transmitancia de la ventana óptica de Fused Silica de Edmund Optics®, b) Curva de transmitancia de ventana óptica de Cuarzo de Knight Optical®. ....	52
<b>Figura 3.17.</b> Esquemas de celda fotoelectroquímica. ....	52
<b>Figura 3.18.</b> Cortadora láser del Centro de investigaciones en Óptica, Aguascalientes, AGS. ....	53
<b>Figura 3.19.</b> Proceso de preparación de emulsión/pasta para depósito de fotoánodo. ....	54
<b>Figura 3.20.</b> Algunos reactivos químicos empleados en la preparación de la pasta/emulsión de depósito, a) Etil celulosa, b) solvente orgánico Acetona. ....	54
<b>Figura 3.21.</b> Reactivo Terpeneol empleado. ....	55
<b>Figura 3.22.</b> Evaporador rotatorio RV 10 Basic de IKA®. ....	55
<b>Figura 3.23.</b> Ejemplo de a) Emulsión resultante, b) textura de la emulsión después del proceso de evaporación. ....	56
<b>Figura 3.24.</b> a) Equipo de screen-printing empleado para el depósito de películas, b) Racleta. ....	56
<b>Figura 3.25.</b> Sustratos de vidrio con FTO de 2x3 cm. ....	57
<b>Figura 3.26.</b> Muestras de depósitos finalizados. ....	57
<b>Figura 3.27.</b> Fotoánodos terminados. ....	58
<b>Figura 3.28.</b> Esquema de arreglo experimental utilizado para la caracterización fotoelectroquímica utilizando el método de voltametría lineal de barrido. ....	59
<b>Figura 3.29.</b> Fuente de iluminación (Lámpara XE 75W Newport®, Carcasa para lámparas de arco 50-250 W y Fuente de alimentación universal (40-200 W) ORIEL® Corporation). ....	60
<b>Figura 3.30.</b> Arreglo experimental empleado para la síntesis de hidrógeno utilizando la celda electroquímica. ....	61
<b>Figura 4.1.</b> Imagen SEM con magnificación de x50, 000 de BaZrO <sub>3</sub> sin dopar. ....	62
<b>Figura 4.2.</b> Gráfica de composición EDS de BaZrO <sub>3</sub> sin dopar. ....	63
<b>Figura 4.3.</b> Imágenes SEM con magnificación de 50, 000 de a) BaZrO <sub>3</sub> :0.2% Yb, b) BaZrO <sub>3</sub> :0.5% Yb, c) BaZrO <sub>3</sub> :1% Yb. ....	63
<b>Figura 4.4.</b> Gráfica de composición EDS de BaZrO <sub>3</sub> :0.5% Yb. ....	64
<b>Figura 4.5.</b> Imágenes SEM con magnificación de x25, 000 de a) BaZrO <sub>3</sub> :0.2% Eu, b) BaZrO <sub>3</sub> :0.5% Eu, c) BaZrO <sub>3</sub> :1% Eu. ....	64
<b>Figura 4.6.</b> Gráfica de composición EDS de BaZrO <sub>3</sub> :0.5% Eu. ....	65
<b>Figura 4.7.</b> Imágenes SEM con magnificación de x25, 000 de a) BaZrO <sub>3</sub> :0.2% Ce, b) BaZrO <sub>3</sub> :0.5% Ce, c) BaZrO <sub>3</sub> :1% Ce. ....	66
<b>Figura 4.8.</b> Gráfica de composición EDS de BaZrO <sub>3</sub> :0.5% Ce. ....	66
<b>Figura 4.9.</b> Curvas de Band-gap utilizando la relación de Kubelka-Munk. ....	67
<b>Figura 4.10.</b> Caracterización de picos característicos de la muestra de BaZrO <sub>3</sub> sin dopar. ....	68
<b>Figura 4.11.</b> Caracterización de picos característicos de la muestra de BaZrO <sub>3</sub> :0.2% Yb. ....	69
<b>Figura 4.12.</b> Picos característicos y planos cristalográficos de las muestras dopadas con Yb. ....	70
<b>Figura 4.13.</b> Picos característicos y planos cristalográficos de las muestras dopadas con Eu. ....	71
<b>Figura 4.14.</b> Picos característicos y planos cristalográficos de las muestras dopadas con Ce. ....	71
<b>Figura 4.15.</b> Curva de corriente en función del potencial aplicado al fotoánodo (BaZrO <sub>3</sub> sin dopar) vs el electrodo de referencia de Calomel saturado. ....	72
<b>Figura 4.16.</b> Curva de corriente en función del potencial aplicado al fotoánodo (muestra dopada con 0.2 de Ce) vs el electrodo de referencia de Calomel saturado. ....	73
<b>Figura 4.17.</b> Curva de corriente en función del potencial aplicado al fotoánodo (muestra dopada con 1% de Ce) vs el electrodo de referencia de Calomel saturado. ....	73

<b>Figura 4.18.</b> Curva de corriente en función del potencial aplicado al fotoánodo (muestra dopada con 0.5% de Eu) vs el electrodo de referencia de Calomel saturado. ....	74
<b>Figura 4.19.</b> Fotorespuesta en función del tiempo, con intervalos sin y con luz, y valor de tensión fija a 0.8 V de fotoánodo de BaZrO <sub>3</sub> sin dopar.....	74
<b>Figura 4.20.</b> Fotorespuesta en función del tiempo, con intervalos sin y con luz, y valor de tensión fija a 0.8 V de fotoánodo dopado con 0.2% de Ce. ....	75
<b>Figura 4.21.</b> Fotorespuesta en función del tiempo, con intervalos sin y con luz, y valor de tensión fija a 0.8 V de fotoánodo dopado con 1% de Ce. ....	75
<b>Figura 4.22.</b> Fotorespuesta en función del tiempo, con intervalos sin y con luz, y valor de tensión fija a 0.8 V de fotoánodo dopado con 0.5 % de Eu. ....	76
<b>Figura 4.23.</b> Variación de corriente en función del tiempo durante el proceso de síntesis de hidrogeno utilizando un fotoánodo de BaZrO <sub>3</sub> sin dopar. ....	76
<b>Figura 4.24.</b> Arreglo experimental y proceso de síntesis de hidrógeno utilizando fotoánodo de BaZrO <sub>3</sub> sin dopar, a) inicio del experimento de síntesis, b) los primeros 20 minutos de síntesis, c) generación de burbujas en el cátodo después de 60 minutos. ....	77
<b>Figura 4.25.</b> Variación de corriente en función del tiempo durante el proceso de síntesis de hidrógeno utilizando un fotoánodo dopado con 0.2% de Ce. ....	77
<b>Figura 4.26.</b> Arreglo experimental y proceso de síntesis de hidrógeno utilizando fotoánodo dopado con 0.2% de Ce, a) inicio del proceso de síntesis, b) los 20 primeros minutos de síntesis, c) generación de burbujas en el cátodo después de 60 minutos. ....	78
<b>Figura 4.27.</b> Variación de corriente en función del tiempo durante el proceso de síntesis de hidrógeno utilizando un fotoánodo dopado con 1% de Ce. ....	78
<b>Figura 4.28.</b> Arreglo experimental y proceso de síntesis de hidrógeno utilizando un fotoánodo dopado con 1% de Ce, a) inicio del proceso de síntesis, b) los primeros 20 minutos de síntesis, c) generación de burbujas en el cátodo después de 60 minutos. ....	79
<b>Figura 4.29.</b> Variación de corriente en función del tiempo durante el proceso de síntesis de hidrógeno utilizando un fotoánodo dopado con 0.5% de Eu. ....	79
<b>Figura 4.30.</b> Arreglo experimental y proceso de síntesis de hidrógeno utilizando un fotoánodo dopado con 0.5% de Eu, a) inicio del proceso síntesis, b) los primeros 20 minutos de síntesis, c) generación de burbujas en el cátodo después de 60 minutos. ....	80
<b>Figura 4.31.</b> a) Proceso de síntesis de hidrógeno a los 180 minutos de duración del experimento utilizando un fotoánodo dopado con 0.2% de Ce, b) Acercamiento al cátodo, c) Ampliación parcial del cátodo. ....	81
<b>Figura 4.32.</b> a) Proceso de síntesis de hidrógeno 90 minutos después de alcanzar los 3.3 V y utilizando un fotoánodo dopado con 1% de Ce, b) Ampliación del cátodo, c) Ampliación de la probeta. ....	81



# Lista de tablas

---

---

<b>Tabla 2.1.</b> Resumen de los métodos de producción de hidrógeno por el tipo de fuente primaria de energía y materia prima.....	7
<b>Tabla 2.2.</b> Propiedades y aplicaciones de las Perovskitas. ....	33
<b>Tabla 3.1.</b> Reactivos utilizados para la síntesis de BaZrO <sub>3</sub> . ....	38
<b>Tabla 3.2.</b> Reactivos utilizados para dopar las muestras de BaZrO <sub>3</sub> .....	38
<b>Tabla 3.3.</b> Cantidades necesarias de los reactivos para sintetizar 2 gramos de material. ....	44
<b>Tabla 3.4.</b> Distribución de los reactivos en 800 ml de agua des-ionizada.....	45
<b>Tabla 3.5.</b> Parámetros de configuración para la centrifugadora de mesa. ....	46
<b>Tabla 3.6.</b> Proceso de lavado del material. ....	46
<b>Tabla 3.7.</b> Componentes principales de la celda fotoelectroquímica. ....	52
<b>Tabla 4.1.</b> Resultados obtenidos del cálculo de band-gap utilizando la relación de Kubelka-Munk. ....	67
<b>Tabla 4.2.</b> Parámetros cristalográficos de los materiales.....	69
<b>Tabla 4.3.</b> Resultados del tamaño de cristal obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X. ....	71

# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.1 Introducción

En la última mitad del siglo pasado y en especial en estos últimos años ha habido un incremento sustancial en el precio de los combustibles fósiles que es una fuente energética con una reserva limitada. Además, el proceso que implica producir, transformar, almacenar y transportar estas fuentes de energía han traído con ello un incremento en la emisión de gases de efecto invernadero que han causados diversos problemas ambientales, tales como: El calentamiento global, la contaminación del agua y de la tierra, lluvia ácida, la degradación de la capa de ozono, así como el decaimiento de la salud de los seres vivos. Todos estos problemas además de ciertas consideraciones de seguridad han forzado e impulsado el desarrollo y estudio de distintas fuentes energéticas alternativas (Balat & Balat, 2009).

Por otro lado, dentro de las perspectivas para el futuro y años venideros indican que la población mundial seguirá en crecimiento. Esto generará como consecuencia, una mayor demanda de alimentos, de medios de transporte y muchas otras necesidades básicas, así como comodidades que, por consiguiente, provocará una posible sobredemanda de fuentes energéticas y combustibles o al menos la generación de energía suficiente como para proveer y satisfacer las actividades cotidianas y también para los sectores de transportes e industrias, para la generación de químicos, fertilizantes entre otros.

Para poder construir un futuro estable y crear una saludable relación entre la humanidad y el medio ambiente es necesario promover una transición entre las energías fósiles y nucleares a las fuentes energéticas renovables. En la actualidad existen diversas tecnologías para generar energía a partir de diferentes fuentes renovables como: Eólica, solar, hidroeléctrica, geotermal, e hidrógeno entre otros. Sin embargo, realizando una comparación entre estas fuentes de energía, el hidrógeno tiene varias ventajas respecto a las demás como su capacidad de almacenamiento, versatilidad de densidad de energía, el impacto generado por su transporte y con el ambiente, que lo hacen una fuente de energía viable (Caliskan, Dincer & Hepbasli, 2013).

Además, existen estudios que demuestran la significativa participación del hidrógeno en la generación de electricidad, preparación industrial de alimentos, combustibles para automóviles (Jain, 2009), también se utiliza principalmente para la síntesis de amoníaco y otros fertilizantes nitrogenados, para refinación, desulfurización y reacciones de hidrogenación, síntesis de metanol, etanol, éter dimetílico (DME), síntesis de combustibles alternativos mediante síntesis de Fischer-Tropsch (FT), tecnología de síntesis de gas a líquido (GTL), combustible para cohetes, y hornos industriales de alta temperatura (Dupont, 2007).

Actualmente la fuente de obtención primaria de hidrógeno proviene de un proceso conocido como reformado de vapor del gas natural, el cual produce una considerable cantidad de gases de efecto invernadero. Y es que aproximadamente el 50% de la demanda global de hidrógeno es obtenido por el proceso de reformado de vapor del gas natural, alrededor del 30% es del

reformado de los gases residuales de gasolina/naphtha de industrias de refinería/química, un 18% proviene de la gasificación del carbón, 3.9% de electrolisis del agua y el 0.1% de otros tipos de fuentes (Dincer & Acar, 2015).

A pesar de que el hidrógeno es una fuente energética limpia y amigable con el ambiente, para considerarse como una fuente de energía sustentable es necesario tomar en cuenta los procesos y los métodos de producción. También las repercusiones que estos puedan tener como es la emisión de gases de efecto invernadero y otros contaminantes con el fin de disminuir los efectos adversos sobre el medio ambiente, el clima y la salud de los seres vivos.

Algunos autores como Lodhi (2004), han podido clasificar los métodos de generación de hidrógeno sustentable de acuerdo a la fuente de energía utilizada o dependiendo del material empleado para producirlo (Lodhi, 2004). Dentro de los métodos sustentables de generación están aquellos que utilizan energía luminosa o energía solar, algunos de estos métodos son: Termal directo, electrolítico, fotolítico, y magnetohidrolítico (Lodhi, 1987).

De las tecnologías mencionadas, el método fotolítico o fotocatalítico se ha considerado como la opción más prometedora y sustentable (Huang, Chang & Wey, 2010), debido a que las reacciones oxidativas y reductivas que generan el O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> se llevan a cabo al mismo tiempo utilizando un semiconductor fotocatalizador (Nguyen, Amal & Beydoun, 2003), lo cual permite la obtención de hidrógeno más puro, un mejor aprovechamiento de los recursos y reducción en los costos de generación.

La primera demostración de la capacidad del método fotocatalítico para producir O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> a partir de la disociación del agua la llevaron a cabo Fujishima y Honda en 1972 (Fujishima & Honda, 1972). Desde entonces se ha realizado la exploración de nuevos materiales semiconductores y de los fenómenos que gobiernan el proceso de la fotocatalisis (Kudo, Kato & Nakagawa, 2000).

Por lo anterior, se ha encontrado que para considerar la viabilidad del método fotocatalítico se requiere mejorar el rendimiento de los fotocatalizadores. Los estudios han demostrado que los materiales semiconductores con estructuras únicas poseen características fotocatalíticas y electrónicas deseables para la disociación del agua. Dentro de los materiales estudiados, se ha prestado gran atención a los materiales tipo Perovskita debido a su actividad fotocatalítica mejorada respecto otros ya conocidos (Hwang et al., 2000).

De las distintas variaciones de perovskita, se ha hallado que aquellas de tipo óxido metálico son un material activo prometedor para la producción de hidrógeno debido a su robusta y modificable estructura electrónica (Liu et al., 2007), lo cual permite dopar el material y sustituir de manera fraccional alguno de sus componentes metálicos (Peña & Fierro, 2001) obteniendo una gran variedad de estructuras electrónicas que aumenten su eficiencia.

Un importante ejemplar es el Circonato de bario (BaZrO<sub>3</sub>), que es una perovskita de tipo óxido metálico que ha sido objeto de varios estudios debido a que posee una sola fase cristalina en un amplio rango de temperaturas además de las propiedades anteriormente mencionadas, haciéndolo un material útil para aplicaciones como: Crisol en la síntesis de superconductores, componente en sistemas de comunicación inalámbricos, industria de

aviones supersónicos, campo pantallas de emisión, pantallas de plasma y como fotocatalizador verde (Yuan et al., 2008). Otros estudios además han demostrado que cuando el Circonato de bario se dopa con diferentes iones de tierras raras, su estructura y propiedades cambian, dependiendo de la concentración de iones y dopaje (Liu & Wang, 2007), lo que ha incrementado especialmente su investigación para conocer su estabilidad y durabilidad como un material fotocatalizador (Borja-Urby et al., 2011) y su aplicación para la generación de hidrógeno.

En este trabajo de tesis se presentan los resultados de la síntesis vía solvotermal, la caracterización y utilización del material tipo perovskita  $\text{BaZrO}_3$ . Su utilización como fotocatalizador en la generación de hidrógeno a partir del agua, utilizando el método de fotoelectrocatalisis en una celda fotoelectroquímica. La construcción de una celda fotoelectroquímica utilizando acrílico transparente que permita la incidencia de luz sobre el fotoánodo, utilizando una ventana óptica de Fused Silica. Demostrar las capacidades catalíticas, químicas y optoelectrónicas que tiene el  $\text{BaZrO}_3$ . La influencia que tiene al ser dopado parcialmente con elementos del grupo de tierras raras (Ce, Eu, e Yb) como: La variación en la corriente fotoinducida y un cambio en la actividad fotocatalítica.

## 1.2 Justificación

Para apoyar la transición de las fuentes energéticas fósiles que han causado diversos problemas a nivel mundial como: La contaminación, los cambios climáticos y muchos otros. Debe ser promovida la generación de energía sustentable, como lo es el hidrógeno. Implementando métodos alternativos para su producción que sean amigables con el medio ambiente al disminuir la emisión de gases de efecto invernadero y de contaminantes volviéndolo una fuente energética viable.

## 1.3 Objetivo general

Contribuir a la generación de conocimiento y tecnología en la producción de hidrógeno de calidad mediante fotoelectrocatalisis utilizando material fotosensible como el Circonato de bario ( $\text{BaZrO}_3$ ) y aumentar su eficiencia de producción al dopar el material con elementos del grupo de tierras raras (Ce, Eu e Yb) y mejorar el rendimiento al aplicar un voltaje de apoyo.

## 1.4 Objetivos particulares

- Sintetizar los diferentes materiales de Circonato de Bario ( $\text{BaZrO}_3$ ) dopado con elementos del grupo de las tierras raras (Ce, Eu, e Yb) mediante la técnica Sol-Gel/Solvotermal.

- Caracterizar los materiales obtenidos mediante SEM, EDX, espectrofotometría UV-Vis-IR.
- Elaborar fotoánodos con los materiales considerados con las mejores características optoelectrónicas.
- Construir una celda fotoelectroquímica que permita incidir una fuente de luz al fotoánodo.
- Evaluar la generación de fotocorriente generada por los fotoánodos construidos en condiciones controladas
- Implementar el método para llevar a cabo la producción de hidrógeno apoyado con una diferencia de potencial eléctrico que permita mejorar la eficiencia el proceso.

### 1.5 Alcances

Este proyecto tiene como alcance la exploración del material tipo perovskita Circonato de Bario ( $\text{BaZrO}_3$ ), la síntesis y caracterización de distintas muestras dopando este material con elementos del grupo de tierras raras (Ce, Eu, e Yb) para su aplicación como fotocatalizador; diseñar y construir una celda fotoelectroquímica la cual permita la incidencia de luz de una fuente de iluminación o lámpara y realizar experimentos de fotoelectrocatalisis con las muestras del material para finalmente obtener la información pertinente en la generación de hidrógeno “verde” a partir del agua.

A continuación, se describe brevemente el contenido de los capítulos subsiguientes de este documento:

En el capítulo 2 se describe la importancia de la búsqueda de nuevas fuentes energéticas más amigables con el medio ambiente, especialmente la utilización de hidrógeno como fuente alternativa de energía y los diferentes métodos de síntesis. Las ventajas de producción de hidrogeno empleando el método de fotoelectrocatalisis, así como los elementos que influyen en la utilización de este método para su estudio e innovación como: El dispositivo donde se llevará, a cabo las reacciones químicas que gobiernan este proceso (celda electroquímica), la construcción de los fotoánodos y la configuración a emplear, el tipo de materia prima a descomponer para obtener el hidrógeno, y el material empleado como fotocatalizador.

En el capítulo 3 se hace mención de la metodología a emplear para la síntesis y caracterización de los materiales ( $\text{BaZrO}_3$  sin y con dopaje) utilizados como fotocatalizador, diseño y construcción de la celda electroquímica, la construcción y caracterización de los fotoánodos y el método de síntesis de hidrógeno. También de los instrumentos, equipos de laboratorio y maquinaria empleados.

En el capítulo 4 se muestran y discuten los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales, los fotoánodos y del proceso de síntesis de producción de hidrógeno.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones de los resultados, y un breve análisis del trabajo futuro y recomendaciones.

# Capítulo 2. Marco Teórico

---

## 2.1 Hidrógeno como fuente de energía

La situación medioambiental y de sustentabilidad cada vez abarcan una mayor gama de contaminantes, peligros, y factores de degradación del ecosistema afectando áreas que se expanden desde un punto de vista regional a lo global. Estas inquietudes surgen de consecuencias observables y en constante aumento, como la afectación en la salud humana, y muchos otros de riesgos ambientales reales o provocados como las posibles descargas accidentales de materiales peligrosos al medio ambiente. Estos y otros problemas ambientales están asociados o son consecuencia de la producción, transformación y uso de energías, generando: La lluvia ácida, el agotamiento del ozono degradando la capa estratosférica, el calentamiento global, así como ciertos cambios en los patrones del clima global (Dincer, 2007).

Con el constante aumento de la población mundial y de las diversas comodidades para tener una mejor calidad de vida, el consumo mundial de energía está aumentando significativamente (Hosseini et al., 2013). En la actualidad, las fuentes energéticas que proveen la mayoría de los suministros son los combustibles de origen fósil, los cuales están restringidos geográficamente, son fuentes de energía con suministros limitados, por lo que se espera que no sean capaces de seguir el ritmo de la futura demanda energética.

Derivado de lo anterior, se necesitará un aumento en la capacidad para generar energía. Una metodología asequible y exitosa es la búsqueda de fuentes de energía más seguras, limpias y diversificadas para disminuir o eliminar en lo posible la emisión de gases de efecto invernadero, al tiempo que se logra cubrir los requerimientos de demanda de energía en el mundo. Al realizar una comparación con otras alternativas, el hidrógeno presenta una gran cantidad de ventajas, permitiendo su utilización para reducir las emisiones de gases contaminantes y la dependencia de combustibles fósiles.

El hidrógeno es el más abundante de todos los elementos químicos en el universo, además de ser el más ligero y simple. En el medio se encuentra generalmente en combinación con otros elementos químicos, por ejemplo, con oxígeno para formar agua, o con carbono, nitrógeno, y oxígeno en materiales orgánicos, biomasa o combustibles fósiles. Por ello, no es considerado una fuente de energía primaria, pero al implementar métodos utilizando otras fuentes de energía para separarlo de los otros elementos se vuelve en un portador de energía atractivo. También es considerado una fuente de combustión limpia ya que al ser consumido para realizar algún proceso no genera  $\text{CO}_2$ , puede generar una mínima cantidad de  $\text{NO}_x$  que depende de la pureza del hidrógeno utilizado, aunque generalmente el subproducto obtenido es agua. Además, si se usa con cuidado en las aplicaciones apropiadas, puede generar un suministro de energía totalmente confiable y sostenible casi indefinida, a diferencia de los recursos fósiles y nucleares que han estado disminuyendo por la constante extracción y consumo en diversas aplicaciones (Acar & Dincer, 2014).

Otras ventajas del hidrógeno pueden mencionarse como:

- Seguridad energética al reducir la importación de combustibles fósiles.
- Sostenibilidad aprovechando las fuentes de energía renovables.
- Menos contaminación y mejor calidad del aire urbano produciendo la mínima cantidad o cero emisiones de carbono, hidrocarburos, GEI (Gases de Efecto Invernadero) y NO<sub>x</sub> cuando es empleado.
- Viabilidad económica por la configuración potencial de los futuros mercados mundiales de energía.

Existen diversos estudios que demuestran la utilidad del hidrógeno como fuente de energía, especialmente para aplicaciones tales como aquellas que forman parte de nuestra vida social, incluidas las industriales, domésticas o espaciales. El uso principal que se le da al hidrógeno a nivel mundial es para procesos de refinación petroquímica y la producción de amoníaco, y en menor medida para la refinación de diversos metales como: El níquel, el molibdeno, el cobre, el zinc, el uranio y el plomo. Se han desarrollado tecnologías que aprovechen el hidrógeno como combustible y se espera que para un futuro cercano pueda usarse en casi todas las aplicaciones donde se usa combustibles fósiles en la actualidad, para la generación de electricidad, para impulsar la mayoría de las industrias, para los medios de transportes y en general para las actividades domésticas; obteniendo beneficios en términos de la disminución de la contaminación y un medio ambiente más limpio (Sharma & Ghoshal, 2015).

### 2.1.1 Generación de hidrógeno

El hidrógeno puede obtenerse de una variedad de fuentes primarias, como fuentes fósiles y renovables. En la literatura se han estudiado distintos métodos de producción de hidrógeno, de los cuales, el reformado de vapor del gas natural es el proceso más utilizado para producirlo, sin embargo, este proceso genera una gran cantidad de gases de efecto invernadero y en la emisión de otros contaminantes. Cerca del 48% del consumo global de hidrógeno se obtiene del reformado de vapor del gas natural, 30% se genera a partir del reformado del petróleo, un 18% se produce de la gasificación del carbón, el 3.9% utilizando la electrólisis del agua y el 0.1% restante proviene de otras fuentes (Dincer & Acar, 2015). Para poder combatir los efectos negativos por consecuencia de la utilización de combustibles fósiles que han dañado el medio ambiente, la salud en general de los seres vivos y que han tenido un impacto en los cambios climáticos, el hidrógeno debe generarse utilizando fuentes primarias limpias y sostenibles que puedan ayudar en la disminución estos efectos adversos. A este concepto se le conoce como generación de hidrógeno verde. En la tabla 2.1 y a manera de resumen, se presentan las principales rutas o métodos para llevar a cabo la generación de hidrógeno considerando el tipo de energía primaria con la cual se produce y el material que se usa como fuente de hidrógeno.

## Capítulo 2. Marco Teórico

**Tabla 2.1.** Resumen de los métodos de producción de hidrógeno por el tipo de fuente primaria de energía y materia prima.

Método		Fuente		Breve descripción	
		Energía primaria	Material		
M1	Electrolisis	Eléctrico	Agua	Corriente directa es utilizada para dividir el agua en H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> (reacción electroquímica).	
M2	Descomposición de arco de plasma		Combustibles fósiles	El gas natural limpio se pasa a través del arco de plasma para generar H <sub>2</sub> y hollín de carbono.	
M3	Termólisis	Térmico	Agua	Descomposición térmica del agua (vapor) a temperaturas superiores a 2500 K.	
M4	Procesos termoquímicos		División de agua	Agua	Reacciones químicas cíclicas (reacción neta: División del agua en H <sub>2</sub> ).
M5			Conversión de biomasa	Biomasa	Conversión termocatalítica de la materia orgánica.
M6			Gasificación		Conversión de biomasa en gas de síntesis.
M7			Reformado		Conversión de biomasa líquida (biocombustibles) en H <sub>2</sub> .
M8	Electrólisis PV	Fotónico	Agua	Los paneles fotovoltaicos se utilizan para generar electricidad.	
M9	Fotocatálisis			El agua se divide en H <sub>2</sub> utilizando el par electrón-agujero generado por el fotocatalizador.	
M10	Método fotoelectroquímico			Una celda híbrida produce simultáneamente corriente y voltaje al absorber la luz.	
M11	Fermentación oscura	Bioquímico	Biomasa	Los sistemas biológicos se utilizan para generar H <sub>2</sub> en ausencia de luz.	
M12	Electrólisis de alta temperatura	Eléctrico/ Térmico	Agua	La energía eléctrica y térmica se utilizan juntas para impulsar la división del agua a altas temperaturas.	
M13	Ciclos termoquímicos híbridos			La energía eléctrica y térmica se utilizan juntas para impulsar reacciones químicas cíclicas.	
M14	Gasificación de carbón			Conversión de carbón en gas de síntesis.	
M15	Reformado de combustible fósil			Los combustibles fósiles se convierten en H <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub> .	
M16	Biofotólisis			Fotónico/ Bioquímico	Biomasa + agua
M17	Fotofermentación	Proceso de fermentación activado por exposición a la luz.			
M18	Fotosíntesis artificial	Los sistemas de ingeniería química imitan la fotosíntesis para generar H <sub>2</sub> .			



Método		Fuente		Breve descripción
		Energía primaria	Material	
M19	Fotoelectrólisis	Eléctrico/ Fotónico	Agua	Los fotoelectrodos y la electricidad externa se utilizan para conducir la electrólisis del agua.

Las energías limpias que se pueden utilizar para generar hidrógeno verde se pueden clasificar en cuatro categorías: Térmica, eléctrica, fotónica y bioquímica. De las fuentes primarias de generación mencionadas anteriormente, los métodos fotónicos de generación han presentado un gran interés ya que son esencialmente “verdes”, algunos ejemplos de este tipo de métodos son: Fotoelectrólisis, fotocatalisis, bio-fotolisis entre otros (Dincer, 2012).

El método fotocatalítico para la disociación del agua en hidrógeno y oxígeno utilizando semiconductores fotocatalizadores es un método eficaz para convertir la energía luminosa o luz solar como fuente primaria para generar hidrógeno limpio y sustentable. Este proceso es considerado como una de las opciones más viables y prometedoras para la producción de hidrógeno debido a que las reacciones oxidativas y reductivas para obtener el H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> se llevan al mismo tiempo (Ahmad et al., 2015), son de menor costo y simplicidad.

## 2.2 Fotocatálisis para generación de hidrógeno a partir del agua

El método de fotocatalisis utilizando materiales semiconductores puede generalizarse en tres pasos principales:

- Absorción de fotones con un valor de energía que superan el valor de band-gap del material semiconductor, lo cual promueve la generación de pares de electrones (e<sup>-</sup>) y huecos (h<sup>+</sup>) en las partículas del semiconductor.
- Separación de cargas seguido de la movilización de estos portadores de carga fotogenerados en las partículas.
- Reacciones químicas superficiales entre los portadores de carga y distintos tipos de compuestos (por ejemplo, el agua); Los electrones y los huecos también pueden recombinarse entre sí, sin que exista alguna participación en las reacciones químicas (Ismail & Bahnemann, 2014).

En la figura 2.1 se ilustran los fenómenos principales que ocurren en el proceso de fotocatalisis del agua.

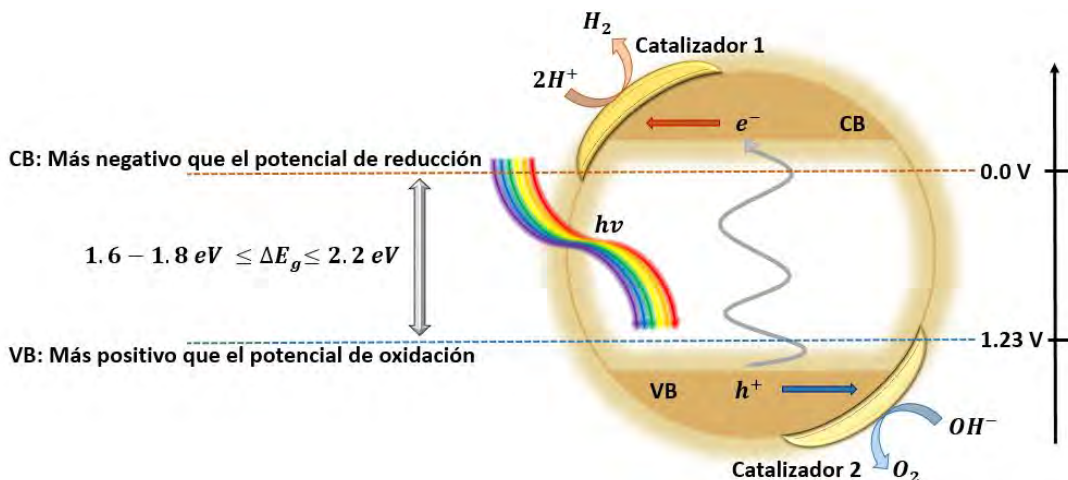


Figura 2.1. Principales reacciones de la división de agua fotocatalítica.

En términos termodinámicos, la reacción de disociación de la fotocatalisis se expresa en la Eq. (1), que es una reacción con energía libre de Gibbs positiva.



El cambio de energía libre de Gibbs estándar ( $\Delta G^0$ ) para la disociación del agua es de +238 kJ/mol o de +1.23 eV. Las reacciones químicas de cada semi-celda o depósito se muestran en las ecuaciones 2.2 y 2.3:



El potencial de reducción de  $H^+/H_2$  es de 0 volts vs. el electrodo estándar de hidrogeno (SHE, por sus siglas en ingles) y el potencial de oxidación de  $O_2/H_2O$  es de +1.23 volts vs. SHE (Linsebigler, Lu, & Yates Jr, 1995).

La división fotocatalítica del agua fue demostrada por primera vez en una celda fotoelectroquímica (PEC) por Fujishima y Honda (1972). En la figura 2.2 se muestra un diagrama demostrativo del PEC utilizado para llevar a cabo la reacción de disociación del agua.

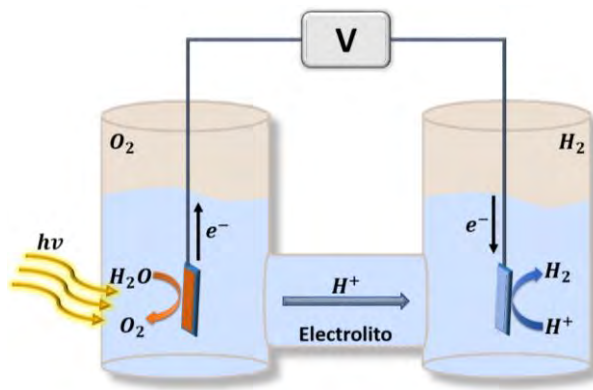


Figura 2.2. Diagrama de celda fotoelectroquímica de Fujishima y Honda.

La fotocatalisis utilizando el mecanismo PEC involucra básicamente 4 pasos principales que son:

- Generación de pares electrón-huecos debido a la irradiación de luz en el fotoánodo.
- El proceso de oxidación del agua mediante los huecos fotogenerados en la superficie del fotoánodo para producir el  $O_2$  y  $H^+$ .
- La transferencia de electrones fotogenerados a través de un circuito externo conectado al cátodo.
- La reducción de  $H^+$  por los electrones fotogenerados en la superficie del cátodo para producir  $H_2$ .

El proceso de disociación del agua se llevará a cabo cuando se cumplan los requisitos energéticos, donde el potencial aplicado será mayor que el mínimo requerido para superar los potenciales y las pérdidas ocasionadas por el sistema (Minggu, Daud, & Kassim, 2010).

La generación de hidrógeno por el método fotocatalítico se puede clasificar en dos tipos: Las reacciones de celdas fotoquímicas y las reacciones de celdas fotoelectroquímicas (Ahmad et al., 2015).

### 2.2.1 Reacciones de celdas fotoquímicas

Las reacciones fotoquímicas son aquellas que ocurren cuando la energía de la luz se usa concisamente para llevar a cabo una reacción química básica. Algunos autores como Liao (2012) y Jiang (2001) estudiaron las reacciones fotoquímicas con fotocatalizadores aplicados como partículas suspendidas en soluciones. Jiang hace mención de que el proceso involucra varios factores que son difíciles de controlar, como la absorción de la luz por parte de las partículas suspendidas, la determinación de la concentración instantánea del sustrato y el cambio de pH durante la reacción, que dificultan la explicación de los resultados alcanzados. En la figura 2.3 se presenta un ejemplo de una reacción fotoquímica en un fotoreactor de disociación de agua.

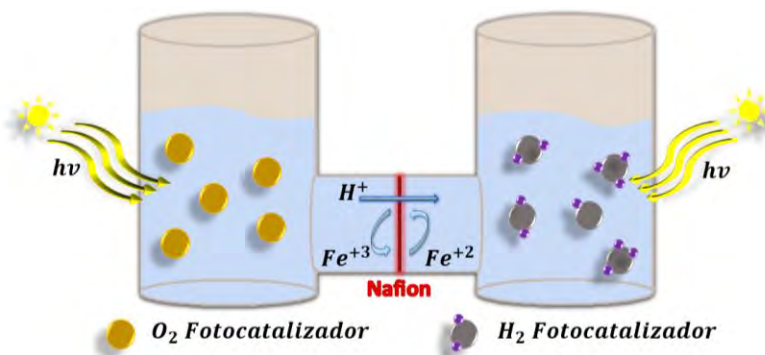


Figura 2.3. Ejemplo de una reacción fotoquímica en un fotoreactor (Lo et al., 2010).

## 2.2.2 Reacciones fotoelectroquímicas

Pleskov (1990) define las reacciones fotoelectroquímicas como una variación de las reacciones fotoquímicas, en donde la reacción fotoquímica se complementa con un flujo de corriente eléctrica a través de un circuito externo en el sistema (Ahmad et al., 2015). Liao (2012) observó que en una celda fotoelectroquímica, el fotocatalizador se deposita como una película delgada sobre un sustrato para formar un fotoánodo o fotoelectrodo para poder realizar la reacción de división del agua en solución. Para realizarlo es necesario un circuito externo para guiar el flujo de electrones fotogenerados desde el fotoánodo hacia el cátodo, y producir el hidrógeno (Liao, Huang, & Wu, 2012). Al utilizar el agua como materia prima para llevar a cabo la disociación del hidrógeno, el oxígeno se produce simultáneamente en el ánodo. El electrón generado a partir de la reacción interactúa con el protón en el lado del cátodo, produciendo una molécula de hidrógeno como se muestra en la figura 2.4 (Antoniadou et al., 2008).

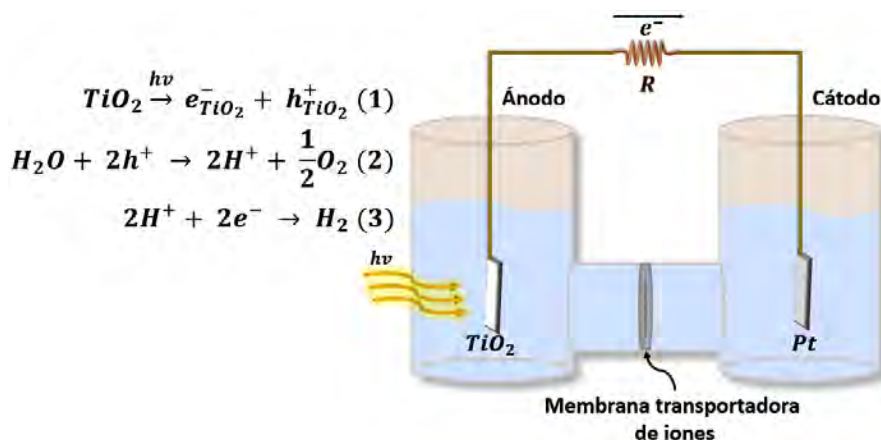
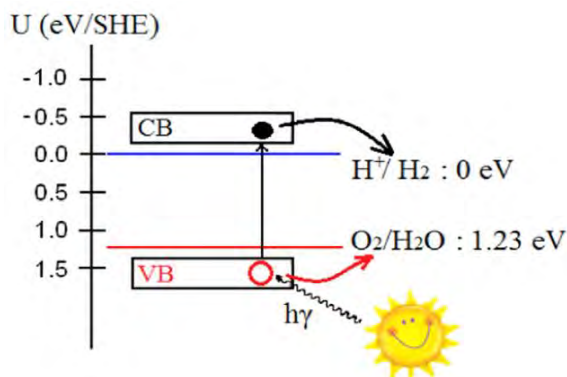


Figura 2.4. Reacción fotoelectroquímica general para el agua.

## 2.2.3 Fotocatalizador

Otro aspecto fundamental para realizar el proceso de fotocátalisis del agua es el material semiconductor fotocatalizador. Idealmente un fotocatalizador debe de absorber los fotones de irradiación de la luz, lo que excita los electrones desde la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) mientras se generan huecos ( $h^+$ ) en la VB. Los portadores de carga (los electrones y huecos) excitados fluirán a la superficie del material fotocatalizador. Las reacciones químicas de oxidación y reducción se llevarán a cabo en el agua debido a los electrones y huecos fotoexcitados respectivamente como se muestra en la figura 2.5. Este proceso estará en continua repetición siempre que la irradiación de luz permanezca. Para alcanzar este objetivo, se pueden englobar ciertos requisitos primordiales para los materiales utilizados como fotocatalizadores, para llevar a cabo el proceso de la división del agua tras la absorción de los fotones de la luz de manera eficiente (Pan, 2016).



*Figura 2.5. Alineación de banda para los niveles  $H^+/H_2$  y  $O_2/H_2O$ .*

Algunas de estas características son:

- El fotocatalizador debería de tener una estructura de banda óptima para la utilización eficiente de la energía luminosa, que idealmente debería ser cercana a la energía de los fotones de la región visible (2.0-2.4 eV) pero superior a los 1.23 eV del SHE. Un band-gap de más de 1.23 eV de energía es requerido termodinámicamente para lograr la disociación del agua y el valor de 2.0-2.4 eV es la energía correspondiente del espectro visible de la luz. También es importante considerar las pérdidas de energía debido a: La pérdida termodinámica ocasionada por el cambio de entropía, el flujo de los portadores de carga (electrones/huecos) en la superficie del fotocatalizador, la recombinación de los pares electrón-hueco, pérdidas cinéticas, entre otras (Navarro et al., 2009). La banda prohibida mínima requerida de un fotocatalizador ideal debería ajustarse por encima del mínimo requerido. En sistemas aplicados se puede considerar aproximadamente hasta 0.8 eV por pérdidas de energía.
- El nivel inferior de la banda de conducción del fotocatalizador debe ser más negativo que el potencial de reducción de  $H^+/H_2$  y el nivel superior de la banda de valencia debería más positivo que el potencial de oxidación de  $O_2/H_2O$ , que permita el flujo eficiente de los portadores de carga (electrones/huecos) para la reducción de  $H_2$  y la oxidación de  $O_2$  respectivamente (Grätzel, 2001).
- La separación de electrones y huecos fotoinducidos debería ser eficiente y la movilidad de los portadores de carga debería ser alta para la movilidad eficiente de los portadores desde el interior del fotocatalizador hasta su superficie. La pérdida de portadores de carga en el fotocatalizador causada por la recombinación reduce en gran medida la eficiencia de conversión. Para reducir estas pérdidas se requiere una alta cristalinidad del material.
- El fotocatalizador debe ser estable en los procesos de reacción fotocatalítica porque el entorno de trabajo se encuentra o podría ser en condiciones extremas, como en altas temperaturas y soluciones ácidas/alcalinas fuertes. Existen diversos materiales semiconductores adecuados para la división del agua con un band-gap dentro del rango de luz visible, sin embargo, no son estables porque sus aniones se oxidan más fácilmente que las moléculas del agua, produciéndose una fotodegradación rápida (Ellis et al., 1977).

- Finalmente, el material fotocatalizador debe tener una gran área superficial y actividad superficial. Un área superficial grande permite que las moléculas de agua accedan fácilmente al catalizador. Una alta actividad superficial aumenta la eficiencia del catalizador para dividir el agua en protones y aniones hidroxilo. La posibilidad de que un portador de carga alcance la superficie aumenta al disminuir el tamaño de partícula (incrementando el área superficial) de los fotocatalizadores. Con esto se puede lograr un flujo de cargas eficiente debido a las longitudes de difusión de los portadores de carga pueden ser más grandes que el tamaño de partículas.

Para poder encontrar candidatos adecuados, los materiales deberían alcanzar a cumplir los primeros dos requisitos. Entonces, la configuración de la estructura electrónica de los materiales puede ajustarse para satisfacer hasta el tercer requisito mencionado. Dejando el parámetro del área superficial de los candidatos como alcanzable (Pan, 2016).

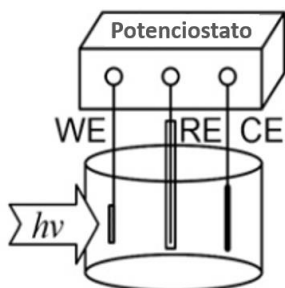
## 2.3 Celdas Fotoelectroquímicas

Las fotoceldas o fotoreactores reportados para la disociación del agua (PEC) tienen una variedad de formas y configuraciones. Los diseños utilizados van desde lo más simple como un recipiente o contenedor hasta complicados ensamblajes. Existen muchos tipos y variantes de configuraciones de PEC para la división del agua en la literatura y algunos otros diseños que han sido patentados. Dentro de la documentación existente, algunos solo muestran un esquema sencillo del aparato, otros el dibujo 3D del equipo o imágenes reales. Los aparatos más sofisticados muestran la disposición del fotoelectrodo (PE por sus siglas en inglés) y el sistema de separación de gases que generalmente requieren la separación de electrolitos y de los PE (Minggu, Daud, & Kassim, 2010).

### 2.3.1 Celdas de un solo depósito

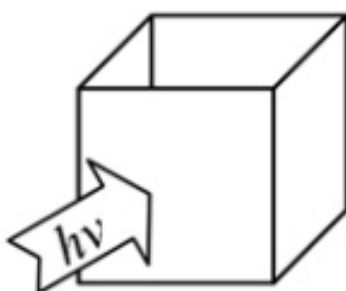
#### 2.3.1.1 Depósito abierto

Esta es la configuración más sencilla de una fotocelda para la división del agua (PEC) que consiste en un recipiente abierto transparente que permite el paso de iluminación sobre el PE y que tenga la capacidad de colocar y sumergir todos los electrodos (electrodo de trabajo/fotoelectrodo-WE/PE, electrodo de referencia-RE, y contraelectrodo-CE) como se muestra en la figura 2.6 (Minggu, Daud, & Kassim, 2010).



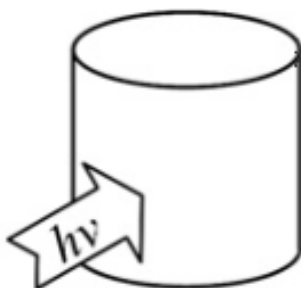
**Figura 2.6.** Ejemplo de sistema de división de agua (PEC).

La versión más simple de esta configuración es recipiente de cuarzo cuadrado (Kelly & Gibson, 2006) con un área superficial plana como ventana óptica para permitir que pase la mayor parte del espectro de luz de la fuente de iluminación, incluido la región del UV (figura 2.7).



**Figura 2.7.** Depósito cuadrado transparente simple y abierto.

Una superficie plana como ventana para el paso de iluminación es importante al realizar las mediciones para evitar la distorsión de luz que incide en los electrodos. En otro modelo se ha utilizado un vaso de precipitados de laboratorio simple para demostrar el proceso de división del agua utilizando un PE monolítico (Minggu, Daud, & Kassim, 2010), donde la superficie curva del vaso de precipitados proporciona un enfoque ligero (figura 2.8). Conforme se va concentrando la luz, más fotones fluirán sobre la superficie del PE para llevar a cabo la reacción química requerida. Este efecto de enfoque de la luz también se puede conseguir utilizando un contenedor transparente con bordes redondeados o semi-redondos (Kelly & Gibson, 2008). Una manera de simular una mayor concentración de luz para las configuraciones de laboratorio, se utilizan fuentes de iluminación con mayor potencia que proporcionen una mayor intensidad luminosa.



**Figura 2.8.** Vaso de precipitados simple utilizado como celda.

### 2.3.1.2 Con entradas

Otros modelos tienen entradas separadas para el PE, el CE y el electrodo de referencia (figuras 2.9a y 2.9b). La ventaja de tener las entradas separadas para los electrodos es asegurar una distancia consistente entre ellos cuando se realizan las mediciones. En la figura 2.9 puede verse un modelo consiste en a) un disco circular hecho de cuarzo con entradas en la parte superior y a los lados (Dresselhaus & Thomas, 2001), y b) un recipiente rectangular (Kamat, 2007) que también deja pasar el flujo de iluminación en las superficies frontal y posterior.

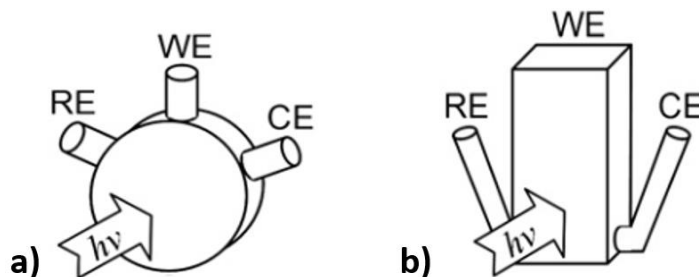


Figura 2.9. a) Celda circular simple con entradas, b) Celda rectangular simple con entradas.

### 2.3.1.3 Con ventana óptica

Una complicación de utilizar contenedores de cuarzo es que tienen un precio elevado, y en consecuencia, se utilizan modelos pequeños y de grosor delgado que ocasionan que estos recipientes sean frágiles para su manipulación. Para contrarrestar este defecto, una alternativa propuesta es tener un depósito con una abertura por donde se pueda unir una ventana de iluminación plana de cuarzo. Utilizando vidrio como material para el recipiente, el diseño se vuelve más sencillo con una forma cilíndrica horizontal, las entradas para los electrodos en la parte superior, en donde ambos extremos, o solo uno se encuentra abierto para colocar la o las ventanas de cuarzo para el paso de luz. El lado con la abertura se puede fundir en los bordes para unirlo con la pieza de cuarzo y sellar el recipiente para evitar que se filtre el electrolito o la solución que se emplee como el que se muestra en la figura 2.10 (Murphy et al., 2006), otra alternativa sería roscar la abertura de manera que la pieza de cuarzo pudiese atornillarse, utilizando un empaque u O-ring para sellar el recipiente y evitar fugas; se conoce que fundir vidrio con cuarzo no es un proceso tan sencillo.

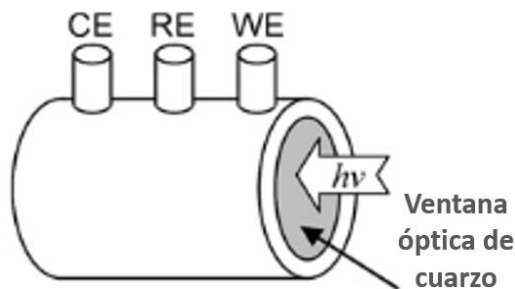


Figura 2.10. Recipiente cilíndrico con ventana óptica (Murphy et al., 2006).



El contenedor puede fabricarse con otro material inerte y más robusto que el vidrio como el perspex, teflón u otro material plástico. Esto facilitaría el moldeo y fabricación de las piezas con formas cilíndricas o rectangulares. La unión de la ventana óptica se conseguiría realizando una abertura del lado en donde se colocaría la iluminación y para fijarla en su posición se utilizaría una placa de soporte para retener el cuarzo apoyándose de un empaque u O-ring o de una junta de silicona para generar el sello hermético con tuercas y pernos como el que se observa en la figura 2.11. En la parte superior del plexiglass o del material que se utilice para el recipiente se puede perforar para tener varias entradas correspondientes a los electrodos y algunos otros requerimientos que se deseen del sistema (Mishra, Shukla, & Srivastava, 2007). Los electrodos y otros aditamentos pueden sumergirse en la solución o introducirse a través de estas entradas. Se lograría sellar por completo el sistema y tener salidas específicas para la recolección de los gases generados en la reacción. Cabe mencionar que, la eficiencia de la mayor parte del material del PE para generar la división del agua se ve reducida, alcanzando valores en el orden de los mL/h debido a la reducción del área superficial relacionada con el área de la ventana óptica llegando a ser de algunos  $\text{cm}^2$ .

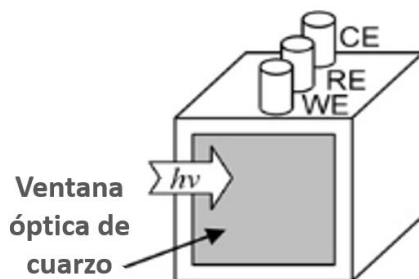


Figura 2.11. Recipiente cúbico con ventana óptica (Mishra, Shukla, & Srivastava, 2007).

### 2.3.2 Celdas con separación de gas

#### 2.3.2.1 Con electrolitos separados

Algo importante en los sistemas de disociación de agua (PEC), es considerar la separación del  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  debido a que la mezcla de ambos gases es potencialmente explosiva. En una fotocelda de laboratorio o a pequeña escala este factor no representa un peligro potencial. Sin embargo, en la generación práctica de hidrógeno llevado a escalas mayores, el requerimiento de separar ambos gases es esencial. Generalmente en los experimentos de reacción electroquímica con electrolitos distintos, se requieren dos contenedores separados que contengan ambos electrolitos y que estén conectados por un puente de sal (Minggu, Daud, & Kassim, 2010). En un fotoreactor de división de agua (PEC), esto se puede conseguir utilizando dos recipientes individuales unidos por tuercas y pernos con una membrana que actúa como separador de ambos electrolitos. La membrana de intercambio de protones (Nafion) que es usualmente utilizada en las celdas de combustibles, también es utilizada en los estudios de descomposición del agua (PEC) para mantener separados los compartimientos del ánodo y cátodo como se muestra en la figura 2.12 (Bae et al., 2008). El comportamiento de la membrana de Nafion inhibe que los gases de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  se mezclen, permitiendo únicamente el paso de los protones  $\text{H}^+$  en el cátodo. A causa de que los protones se consumen

equimolarmente con los electrones del cátodo, el pH aumentará alrededor de este (Rozendal et al., 2007). Esta característica de la membrana protónica permite que se utilicen distintos electrolitos para los contenedores del ánodo y cátodo.

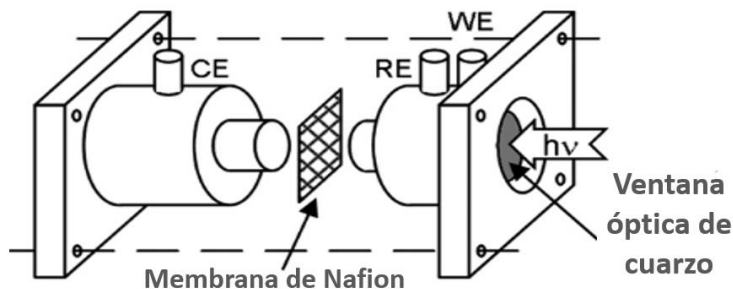


Figura 2.12. Depósitos individuales con separación de gases/electrolitos.

Otros elementos, a parte de la membrana de Nafion, son el Glass frit y el diafragma. Pueden ser utilizados como separador para los electrolitos (figura 2.13). También se puede construir la fotocelda en un único recipiente en donde se utilice el Glass frit o un diafragma como divisor para mantener las dos soluciones separadas, pero que aún exista el flujo de iones entre ambos lados (Murphy, y otros, 2006). Se mencionó anteriormente, si ambos electrolitos en sus respectivos contenedores poseen un pH diferente, esto generará una diferencia de tensión que contribuirá como un voltaje adicional para el sistema, promoviendo la eficiencia.

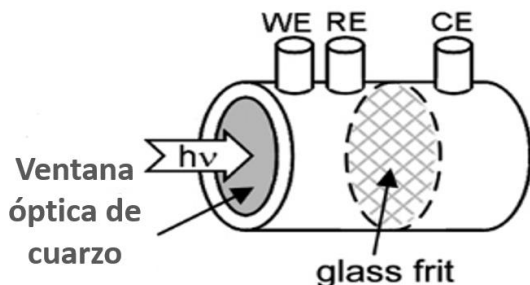


Figura 2.13. Depósito único con separación de gases/electrolitos (Murphy, y otros, 2006).

### 2.3.2.2 Tipo H

La versión de celda tipo H permite la separación de los gases sin la necesidad de un divisor como la membrana protónica. La construcción de este diseño es bastante sencilla utilizando dos o más tubos de vidrio u otro material verticales que se encuentren conectados por un tubo horizontal más pequeño (figura 2.14). Con el pequeño tubo horizontal se permite el flujo de iones y, como los electrodos se colocan por encima de la conexión y tomando en cuenta que la generación de los gases circulara hacia arriba, los gases se separarán naturalmente sin la intervención de un separador. De igual manera el divisor permeable a los iones como la membrana de Nafion, el Glass frit o diafragma se puede emplear en el tubo de conexión para utilizar distintos electrolitos en cada tubo depósito. Una desventaja que presenta este sistema es que se dificulta la colocación de una ventana óptica plana o su acoplamiento en las paredes del tubo (Honda, 2004).

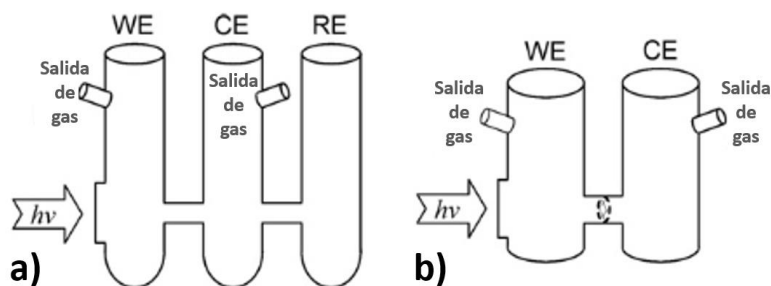


Figura 2.14. Depósitos tipo H a) con tres compartimientos, b) con dos compartimientos.

### 2.3.3 Fococelda con fotoelectrodo (PE) de área fija

Existe la posibilidad de que en lugar de sumergir el PE en la solución o dentro de la celda, se permita acoplar fuera del recipiente donde estará fijado sobre una abertura que proporcione una cierta área de contacto con el electrolito. En la configuración de fijado frontal, el PE puede estar fijado a una placa de soporte que tenga una perforación de área fija, que muestra en la figura 2.15.

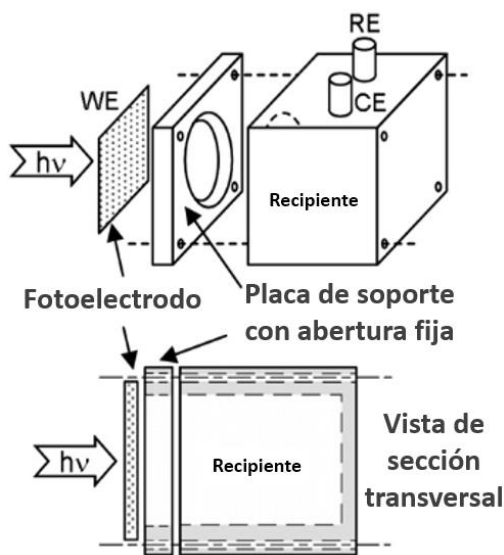


Figura 2.15. Fotoelectrodo de área fija con ensamblado frontal.

El PE también se puede colocar entre la placa y el depósito, como se ilustra en la figura 2.16, utilizando un O-ring o empaque para asegurar el sellado del sistema. El área superficial activa del PE para ambas versiones de este sistema queda en función de la abertura que tenga la placa de soporte en conjunto con el empaque de sellado. En otros modelos, la placa de fijación se puede ajustar utilizando tornillos y pernos a la celda para permitir el contacto de la solución electrolítica con el PE. Hay que tener ciertas precauciones respecto a la fuga del electrolito fuera del área predefinida, ya que esto provocará un aumento en el área de prueba real e incrementará la densidad de corriente.

El sustrato que contiene el PE funciona como ventana óptica cuando se ilumina desde la parte posterior. De otra manera, cuando la iluminación se coloca del lado frontal a través del electrolito se requiere un trozo de vidrio o cuarzo que haga la función de ventana. Para ambos casos, con la iluminación del lado posterior de la solución o frontal, hay que hacer una consideración respecto a la distancia del PE hasta el electrolito y la fuente de luz, pues la iluminación del lado frontal puede generar resultados distintos causados por la interferencia del electrolito con la iluminación como la variación de su intensidad (Minggu, Daud, & Kassim, 2010).

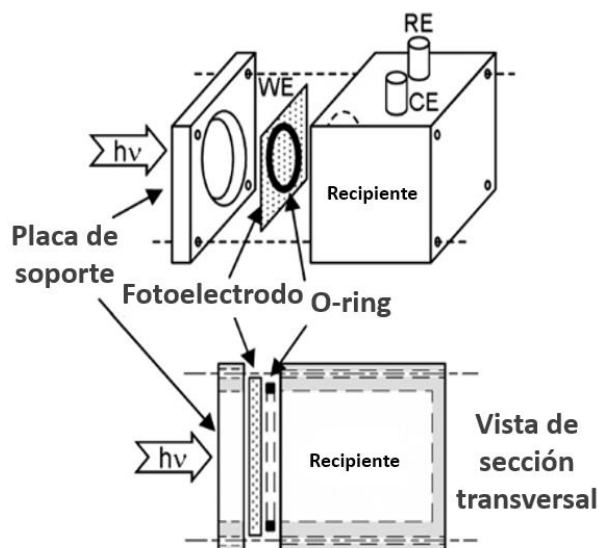


Figura 2.16. Fotoelectrodo con área fija y ensamblado tipo sándwich.

## 2.4 Electrodo

### 2.4.1 Configuración del fotoelectrodo (PE)

Los semiconductores son el principal material fotoactivo empleado para fabricar los PE. Estos materiales en el proceso de disociación del agua (PEC) se pueden clasificar como óxido metálico y material fotovoltaico (PV) convencional. El semiconductor empleado puede ser de tipo n (figura 2.17a), de tipo p (figura 2.17b) o un acoplamiento de tipo n-p (figura 2.17c). También es posible que sea un único fotosistema como un compuesto tipo n ( $\text{TiO}_2$ ) (Fujishima & Honda, 1972) o de tipo p (InP) (Chandra, Wheeler, & Bard, 1985), pero en los acoplados de tipo n-p se involucran dos fotosistemas (n-GaAs / p-InP) (Kainthla, Khan, & Bockris, 1987). Otra forma es utilizando varios compuestos tipo n articulados entre sí, de tal forma que sus band-gap abarquen una mayor región del espectro de luz, o varios materiales de tipo p para alcanzar el mismo objetivo (figura 2.18a).

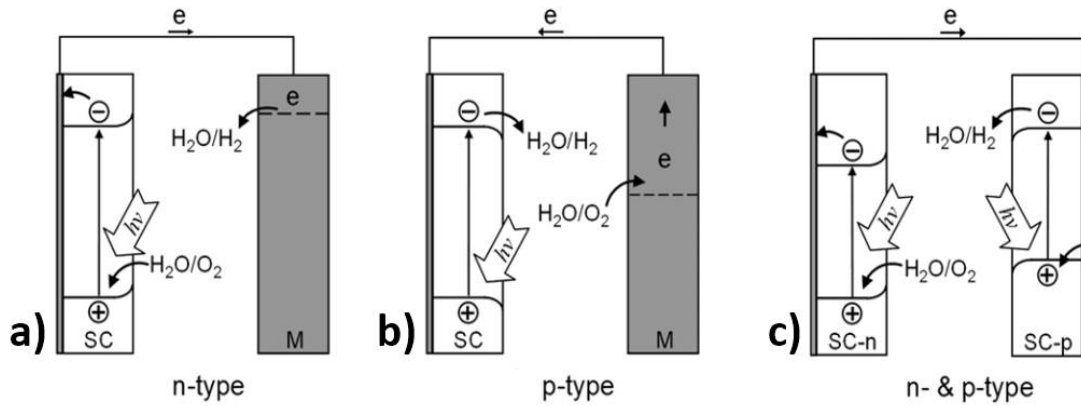


Figura 2.17. Tipos de PE para sistemas PEC (SC- semiconductor, M- metal).

Cuando se utiliza más de un fotosistema, es importante tomar en cuenta la dirección de las corrientes que se generan por los diferentes materiales o capas para obtener una mejor eficiencia, esto se consigue alineando los band-gap complementarios, controlando el espesor o el área activa (Miller, Rocheleau, & Deng, 2003). En las reacciones de descomposición del agua (PEC), se usan compuestos de óxido metálico y material fotovoltaico convencional o la combinación de ambos. Los electrodos (ánodo y cátodo) usualmente están separados físicamente, pero también es posible unirlos en una estructura monolítica utilizando un sustrato metálico depositando el ánodo de un lado y el cátodo en el otro y sellando los bordes (figura 2.18b) o acoplando el ánodo y el cátodo en sus propios sustratos y proporcionando una conexión de tensión eléctrica entre ambos (figura 2.18c).

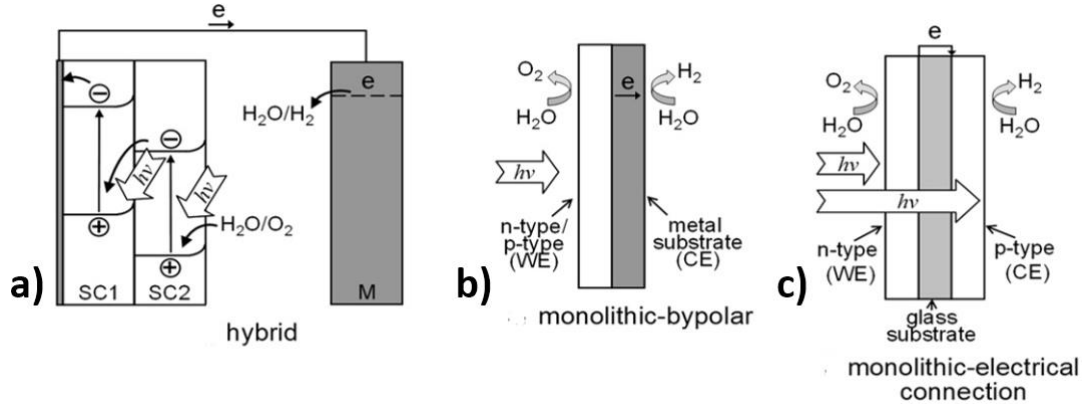


Figura 2.18. Otros ejemplos de PE para PEC (SC- semiconductor, M- metal).

## 2.4.2 Sistemas con tensión de polarización y sin tensión de polarización

### 2.4.2.1 Sin tensión de polarización

Idealmente, la producción de hidrógeno utilizando PEC con el agua como fuente prima es la división directa sin la utilización de otro suministro externo de energía, y que se lleve a cabo

con la propia energía obtenida de la luz, en donde idealmente el material semiconductor tiene el valor de band-gap idóneo para promover la reacción química que disociarán las moléculas del agua (figura 2.19). Por lo que teóricamente no es necesario la aplicación de algún valor de potencial adicional, En la práctica, no se ha encontrado ni un semiconductor de unión única (de un solo valor de band-gap) que pueda conseguirlo satisfactoriamente, obteniéndose valores de eficiencia muy bajos.

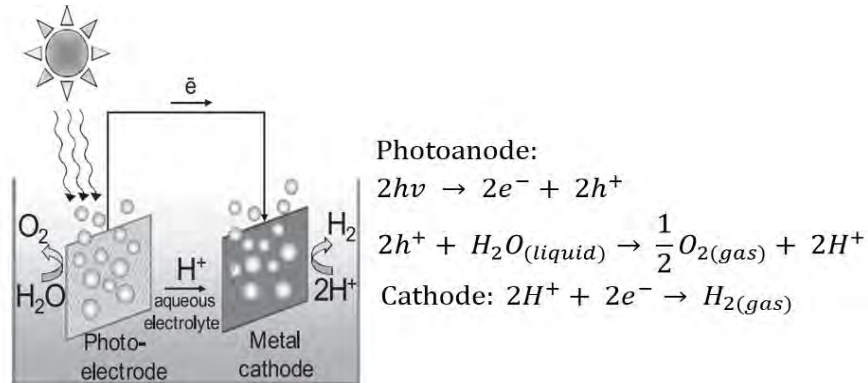


Figura 2.19. Esquema de modelo básico de un sistema PEC para la disociación del agua.

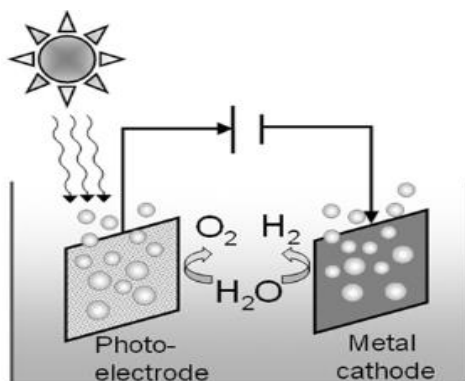
### 2.4.2.2 Sistemas con tensión de polarización

La disposición de un sistema único (sea de tipo n o de tipo p) es la disponibilidad de un solo material que posee un único valor de band-gap que por sí solo no es del todo eficiente debido a que este valor es inadecuado o los límites del band-gap no coinciden con los requeridos para la reacción química. Por lo tanto, se requiere del apoyo de un valor de tensión o polarización extra para incrementar la tasa de eficiencia al reducir la recombinación de los portadores de carga electrón-hueco generados en la superficie del semiconductor, cuando se emplea un semiconductor con valor de band-gap demasiado amplio o cuando los valores límites del band-gap no se superponen con los requeridos para llevar a cabo el proceso de descomposición de las moléculas del agua. La polarización puede ser externa o interna. La aplicación de un valor de polarización externo hará que el sistema mejore, pero no significa necesariamente que la tasa de eficiencia de conversión de los fotones va a aumentar. Por otro lado, la polarización interna con valores adecuados de corriente y potencial combinados contribuirá en la eficiencia de conversión de los fotones como si provinieran de la misma fuente luminosa.

#### 2.4.2.2.1 Polarización eléctrica - basada en fuentes fósiles.

El uso de la electricidad proveniente de la red para polarizar externamente los sistemas PEC no suelen ser una opción atractiva a mediana o gran escala ya que las fuentes de energía eléctrica actuales se obtienen principalmente de los combustibles fósiles (figura 2.20). Sin embargo, otras provienen de fuentes renovables o parcialmente renovables como: La energía térmica, la hidráulica, la eólica, nuclear o solar en un porcentaje mucho menor. Para

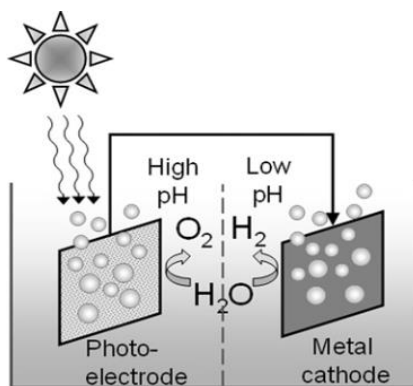
aplicaciones de pequeña escala o a nivel laboratorio suele ser una buena opción ya que se utilizan en cantidades pequeñas.



*Figura 2.20. Ejemplo de polarización eléctrica para una celda PEC.*

### 2.4.2.2.2 Polarización química - pH

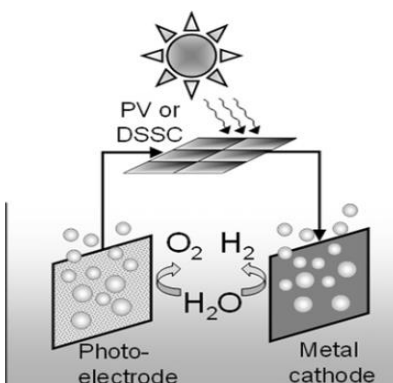
La polarización química se obtiene a partir de la implementación de electrolitos con pH distintos en los depósitos del ánodo y cátodo que deben encontrarse separados usualmente, por una membrana protónica que solo permite el intercambio iónico (figura 2.21). La diferencia en los valores de pH de los electrolitos en sus respectivas cámaras proporciona valores de hasta 0.06 volts (Bard & Faulkner, 2001). Usualmente se utiliza un electrolito ácido en uno de los depósitos y un electrolito alcalino en el otro (Minggu, Daud, & Kassim, 2010). En esta polarización, hay que tomar en cuenta que las fuentes de energía utilizadas para fabricar el ácido o alcalino se basa en la utilización de fuentes fósiles y se requieren de otros compuestos para su síntesis. Otra consideración es que la polarización química disminuirá conforme se da el progreso de la reacción PEC, ya que los protones  $H^+$  (ácido) y aniones  $OH^-$  (alcalino) se consumirán y el pH en ambos lados tenderá al equilibrio. Por lo tanto, hay que suministrar de manera constante el ácido y el alcalino para mantener la polarización requerida. Aunque este método proporcione el voltaje adicional requerido, no es del todo favorable ya que emplea productos químicos adicionales además de la fuente de luz.



*Figura 2.21. Ejemplo de polarización química para una celda PEC.*

### 2.4.2.2.3 Polarización con celdas PV

La celda fotovoltaica (PV) se conecta directamente al dispositivo PEC sin la necesidad de conectarla a la red eléctrica (figura 2.22). Otra configuración convencional está en utilizar un panel solar que convierta la luz solar en electricidad y transferirla a un electrolizador para promover la reacción de electrolisis del agua. Sin embargo, para el proceso de disociación del agua utilizando PEC aplicando una polarización basada en celdas PV, en lugar de redirigir la corriente generada a un electrolizador, la corriente deberá dirigirse hacia la celda PEC. Las celdas PV suelen construirse utilizando capas de semiconductores de múltiples uniones o de varias combinaciones de materiales tipo n o p. Cuando la celda PV se ilumina con luz solar, la corriente se genera a causa de la creación, separación y flujo de los portadores de carga (electrón-hueco). El reactor PEC puede tener un menor costo que un electrolizador (Bolton, 1996). Para aplicaciones de pequeño e inclusive de mediano alcance o a nivel laboratorio utilizar la polarización basada en celdas PV implica una elevación en los gastos de recursos por su diseño y construcción o por la compra de uno comercial.



*Figura 2.22. Ejemplo de polarización utilizando celdas PV o DSSC para un sistema PEC.*

### 2.4.2.2.4 Polarización con celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC)

Es una reciente tecnología basada en celdas solares construidas con material más económico ( $\text{TiO}_2$ ). El principio fundamental de funcionamiento es similar al del sistema que utiliza celdas PV (figura 2.22). En vez de utilizar la celda solar convencional, se utiliza una DSSC para recolectar la luz solar para transformar la energía luminosa en energía eléctrica, que después fluye a la celda PEC donde se lleva a cabo la reacción de disociación (Grätzel, 2001). La DSSC también se considera un sistema PEC porque involucra electrolitos que para este caso en particular pueden regenerarse. La celda PV solar convencional, por otro lado, es un dispositivo de estado sólido. En la DSSC, el  $\text{TiO}_2$  que conforma el fotoánodo se sensibiliza por la incorporación de un colorante que actúa como un imán de la luz y un sustrato de Pt actúa como el cátodo. El electrolito que se utiliza consiste en  $\text{I}_2/\text{KI}$  como pareja REDOX. Al irradiar la DSSC, la molécula del colorante (D) se excita ( $\text{D}^*$ ) e inyecta electrones en la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . El colorante reducido ( $\text{D}^+$ ) se regenera gracias al proceso de oxidación del electrolito  $\text{I}_2/\text{KI}$ . El electrón de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  fluye para



generar la conexión con el contraelectrodo donde se lleva a cabo la reducción del electrolito  $I_2/KI$ . El sistema DSSC es capaz de generar corriente continuamente bajo la irradiación de la luz (O'regan & Grätzel, 1991). Las DSSC y PEC pueden integrarse en un solo sistema.

### 2.4.2.2.5 Polarización interna

La polarización interna se refiere a la tensión de polarización producida en el mismo PE (figura 2.23). Esta configuración es conocida por su estructura en capas, apiladas o de manera híbrida que consiste en organizar varias películas de semiconductores diferentes una encima de otra de manera que el band-gap resultante sea lo suficientemente grande para cumplir con los requerimientos de la división del agua, pero también lo suficientemente pequeña como para absorber los fotones que conforman la mayor parte del espectro de la luz solar. También debe cumplir con el acoplamiento de las bandas REDOX de la disociación del agua. La estructura del PE con polarización interna puede ser de distintos tipos como: PV/PEC (PV~ a-SiGe, PEC~  $WO_3$ ) (Miller et al., 2005), PV/PV (PV<sub>1</sub>~ GaInP, PV<sub>2</sub>~ GaAs) (Khaselev, Bansal, & Turner, 2001) y PEC/PEC (PEC<sub>1</sub>~ DSSC, PEC<sub>2</sub>~  $WO_3$ ) (Minggu, Daud, & Kassim, 2010). Estos son algunos arreglos usualmente utilizados. Existe una gran cantidad de combinaciones para conseguir el tamaño de band-gap requerido y los requerimientos de la banda REDOX para producir la descomposición de las moléculas de agua de manera directa utilizando la polarización interna, pero este proceso de combinación puede llegar a volverse bastante complejo (Miller, Rocheleau, & Deng, 2003). Otra desventaja es la importancia de hacer coincidir los valores de potencial y corriente de cada capa de la estructura PV/PEC, PV/PV, PEC/PEC para obtener una buena eficiencia ya que esta se basa en el área activa total de recolección de luz. Estos sistemas al ser capaces de dividir el agua directamente, son considerados en esencia, sistemas sin polarización o polarización cero.

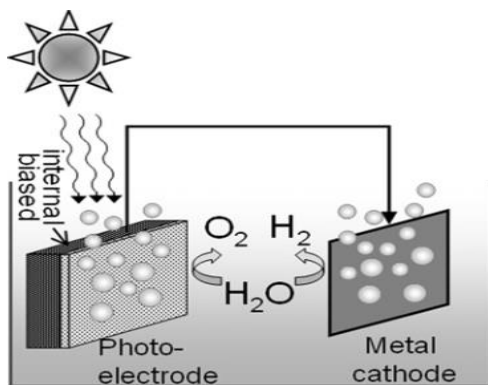


Figura 2.23. Ejemplo de polarización interna para una celda PEC.

### 2.4.3 Ensamblaje del fotoelectrodo

En el dispositivo más básico PEC, el PE es fabricado generalmente depositando una capa o película delgada del material semiconductor a utilizar sobre un lado del sustrato. El sustrato suele ser una pieza de vidrio conductor (ITO, FTO entre otros) transparente o un trozo de

lámina metálica. Un área relativamente pequeña, usualmente un espacio rectangular en la parte superior o lateral del sustrato conductor se deja sin recubrimiento para realizar la conexión eléctrica. El contacto óhmico generalmente se hace conectando un cable de cobre a la parte sin recubrimiento utilizando algún pegamento conductor de plata, y protegiendo la unión con algún pegamento, resina epoxi u otro polímero para proporcionar un aislamiento, fortalecer la conexión y la degradación (figura 2.24)

Cuando el sustrato que se utiliza es de metal, el contacto del cable se hace en la parte posterior. El cable de cobre puede tener un recubrimiento de plástico o se puede proteger insertándolo en un tubo de vidrio que también puede utilizarse para sostener o manipular el PE. Los bordes del sustrato (vidrio conductor o metálico) y la parte posterior suelen recubrirse con la resina epoxi para su aislamiento. También se puede utilizar la resina epoxi transparente para iluminar la parte posterior si el sustrato es de vidrio, pero debe cuidarse que la capa de resina depositada sea muy delgada o solo se aplique en los bordes, dejando una determinada área expuesta tanto en la parte frontal como posterior (Minggu, Daud, & Kassim, 2010).

Generalmente el área del PE depositado que estará en contacto con el electrolito no se encuentra estrictamente definido. Para realizar una estimación del área de exposición se puede utilizar el método de Kelly y Gibson (2006), donde se utiliza como estándar una pieza de papel con área y pesos conocidos. Se fotocopia la superficie del PE y el área expuesta a la solución se recorta cuidadosamente por el contorno. El peso del recorte del área superficial se compara con el peso de una hoja convencional (1x1 cm). Se utiliza la relación entre peso/área para conocer el área requerida. En donde el área desconocida del PE es igual a:  $\text{Peso del papel estándar} * (\text{área del papel estándar conocido} \sim 1 \text{ cm}^2) / (\text{peso del corte del PE})$  (Kelly & Gibson, 2006). Otra metodología para estimar el área es trazando la imagen del área del PE expuesto en una cuadrícula predefinida y aproximar el valor del área contando los cuadros de la cuadrícula (Minggu, Daud, & Kassim, 2010). Una manera más sencilla es definir una máscara de área conocida antes de depositar el material semiconductor sobre el sustrato.

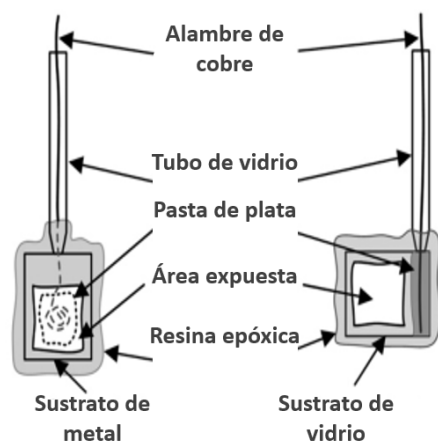


Figura 2.24. Ensamblaje del fotoelectrodo.

### 2.5 Técnicas de depósito de películas delgadas

Las técnicas y metodologías para el depósito de películas dependen de varios parámetros como: La temperatura, la velocidad de barrido, el tipo de sustrato utilizado, la morfología de la superficie del sustrato empleado, la viscosidad del material a depositar, la presión, etc. que determinan el rendimiento y las propiedades de la película depositada. El diseño y el método de fabricación es siempre una relación entre las propiedades del depósito y el costo de su implementación, por eso es muy importante tener información de diferentes técnicas y procesos de depósito (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017).

Existe una enorme variedad de métodos de depósito de películas que son conocidas, desarrolladas y que siguen siendo estudiadas. Algunas características de los diferentes procesos de depósito son:

- Muchas de las técnicas requieren grandes cantidades del material a depositar.
- La capacidad de reproducibilidad es en ocasiones algo difícil de obtener.
- Y algunas metodologías no están orientadas para su aplicación a pequeña escala o a nivel laboratorio, y hay otras que por lo contrario se han desarrollado para su aplicación a nivel industrial o producción en serie.

Aunque es importante mencionar que muchas de las técnicas que se han explorado son para su aplicación en procesos de pequeña escala, reproducción individual o para prácticas de laboratorio en sustratos pequeños (como los métodos de spin-coating, dip-coating, doctor-blading, screen-printing entre otros).

Para esta clase de procesos hay otras consideraciones que deben tomarse en cuenta como: La limpieza, los pre/post-tratamientos en el sustrato o del material que se va a depositar por calentamiento, secado, etc. Algunas de las ventajas de estos métodos es que están diseñados para su aplicación a alta velocidad o impresión; además de conseguir una relación de costo/producción muy bajo.

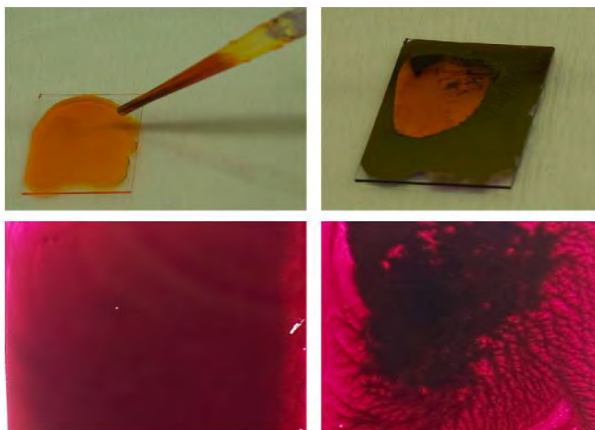
Como se mencionó anteriormente, los métodos de recubrimiento (coating) y de impresión (printing) son métodos de depósito ampliamente explorados y que poseen un mecanismo que los diferencian uno del otro y que es importante mencionar. En los procesos de impresión se refieren al mecanismo en el cual una capa de tinta o solución se transfiere desde una máscara o patrón mediante una acción de inversión; un ejemplo de este tipo de mecanismo podrían ser los sellos de oficina para marcar los documentos. Las técnicas de recubrimiento describen un tipo de dispositivo en el cual la capa de material se adhiere al sustrato depositando, untando, o fundiendo la solución directamente en la superficie. Otra diferencia es que la metodología de impresión puede involucrar la utilización de patrones complejos predefinidos, mientras que en el recubrimiento no suele suceder. Dentro de las técnicas de impresión se tienen: Screen-printing (serigrafía), pad-printing (tampografía), gravure-printing (huecogravado), flexographic-printing (flexografía) y offset printing (impresión offset u ófset). En las tecnologías de recubrimiento están: Spin-coating (recubrimiento por centrifugación), dip-coating (recubrimiento por inmersión), doctor-blading, casting (por fundición), painting (pintado), spray-coating, slot-die coating (recubrimiento por troquel de ranura), curtain coating (recubrimiento de cortina), slide coating (recubrimiento deslizante)

y knife-over-edge coating (recubrimiento por borde de cuchilla). Ambas técnicas se pueden utilizar para aplicar el material activo sobre un sustrato de forma individual y en modo discontinuo (Krebs, 2009).

### 2.5.1 Métodos de recubrimiento (coating)

#### 2.5.1.1 Casting

Es la técnica de recubrimiento más sencilla conocida (figura 2.25). La ventaja de este procedimiento es que no requiere la utilización de algún equipo especializado, y solo emplea una superficie de trabajo horizontal. Los pasos de implementación consisten en depositar la solución sobre el sustrato y un tiempo de secado. Con este método es posible obtener películas de calidad considerable y espesores gruesos. Sin embargo, posee ciertas debilidades entre ellos, la falta de control en el espesor de la película, además se observan efectos de encuadre cerca de los bordes del depósito o de precipitación durante el secado. Cuando la tensión superficial de la solución domina, no se obtiene un secado homogéneo y la morfología de la capa no es constante. Otros requisitos que se deben cumplir es que la solubilidad del material en los solventes debe ser alta para evitar la precipitación o la cristalización (Krebs, 2009).

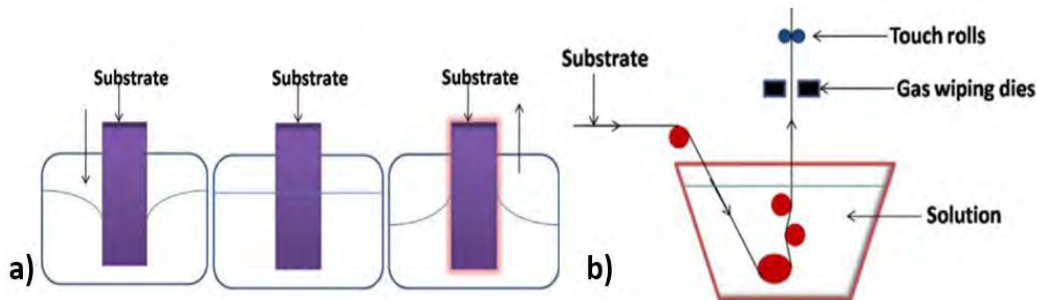


*Figura 2.25. Ejemplo de la implementación del método casting (Krebs, 2009).*

#### 2.5.1.2 Dip-coating

El método de recubrimiento por inmersión (dip-coating) es una técnica sencilla y una de las más antiguas para recubrir. Este método usualmente se utiliza para depositar sobre metales como láminas de acero. Para implementar esta técnica, se prepara una solución homogénea del material semiconductor con un solvente volátil. Se utiliza un sustrato limpio, el cual es sumergido a velocidad constante en la solución y se mantiene inmerso durante un tiempo predefinido. Después se extrae el sustrato del líquido y se deja reposar para que el disolvente se evapore. El resultado es, una capa suave y fina del soluto sobre el sustrato. Existen dos

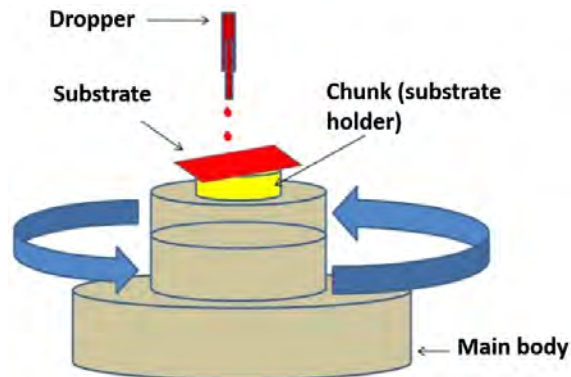
tipos de recubrimiento por inmersión: (1) Recubrimiento por inmersión en lote, y (2) recubrimiento por inmersión continuo, como se observa en la figura 2.26. Ambas técnicas de recubrimiento por inmersión constan de: Inmersión, arranque, deposición, drenaje y evaporación. La diferencia entre las dos variantes es que el recubrimiento por inmersión continuo solo se emplea para sustratos flexibles como láminas de plástico conductor y láminas de metal conductoras como: Acero, cobre etc. En este método es muy importante el control de espesor de la película. Para obtener capas finas se utiliza una velocidad de inmersión muy lenta, y para revestimientos más gruesos, se emplean velocidades de inmersión rápidas con solventes de evaporación rápida (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017).



**Figura 2.26.** a) Procesos de inmersión, deposición y drenaje de la técnica de dip-coating, b) variación continua de la técnica de dip-coating (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017).

### 2.5.1.3 Spin-coating

El recubrimiento por centrifugación (spin-coating) es un método de recubrimiento que utiliza la fuerza de centrifugación para acelerar la evaporación del solvente y permitir la disposición del material requerido sobre el sustrato. El procedimiento es similar al recubrimiento por dip-coating, donde se requiere un sustrato previamente lavado y limpio, colocándolo sobre el portaobjetos del equipo o el espacio designado. El equipo genera vacío en la sección del sustrato para mantenerlo fijo y permitir que este gire a altas velocidades. La solución y/o suspensión de material se dispersa sobre el sustrato lentamente o por gotas. El equipo se cierra y sella para dar inicio con el centrifugado. Debido a la fuerza centrífuga aplicada, el compuesto tiende a esparcirse sobre todo el área del sustrato y el solvente a evaporarse. Un esquema simple del equipo se muestra en la figura 2.27. Los pasos asociados a este método son: Deposición, centrifugado, spin-off y evaporación (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017).



**Figura 2.27.** Esquema de un sistema de spin-coating (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017).

Gran parte de solución que se emplea se pierde durante el proceso de centrifugado, pero debido a que se requiere una pequeña cantidad de volumen para realizarlo, no se vuelve un factor crítico. Cuando la mayor parte de la solución utilizada se expulsa en la rotación, la capa resultante queda expuesta a diversos factores como: La evaporación del solvente, cambios de la viscosidad, flujo radial del compuesto, dilución por cizallamiento, organización molecular de los interfaces solido-líquido y aire-líquido, formación de agregados, etc.

En general el espesor, la homogeneidad y la concentración de defectos en la capa depositada son importantes, y en la técnica de spin-coating esto dependen en medida a la velocidad de rotación y la viscosidad de la solución. El control de estos parámetros en este método lo vuelven un método con alta reproducibilidad además de ser útil a escala laboratorio y durante la optimización de los dispositivos hechos. Aunque intrínsecamente este método no permite el modelado de la película resultante, la aplicación de máscaras predefinidas sobre los sustratos puede resolver este inconveniente (Krebs, 2009).

### 2.5.1.4 Doctor blade

Es una de las variantes de recubrimiento más utilizadas para la preparación de películas delgadas a nivel laboratorio, debido entre cosas a su bajo costo, fácil operación, y manipulación de parte móviles. Gracias a la flexibilidad de sus componentes y efectividad de costo, es ocupado por personal no especializado. Este instrumento consiste generalmente en el área para el sustrato, una cuchilla de aplicación y otros aditamentos fijos. El proceso se basa en la colocación y fijación del sustrato y el ajuste de la cuchilla controlando el espaciado requerido para obtener el espesor deseado del recubrimiento. Luego se unta un poco del material en el sustrato y se extiende utilizando la cuchilla con cierta velocidad de barrido hacia adelante y hacia atrás. Algunos equipos permiten la aplicación de temperatura en caso de ser requerido para promover la evaporación del disolvente. Este proceso se puede repetir para aumentar el espesor o para crear una estructura multicapa. Una vez obtenido el resultado deseado, se retira el sustrato para un proceso de secado. Un diagrama de este proceso se muestra en la figura 2.28 (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017).



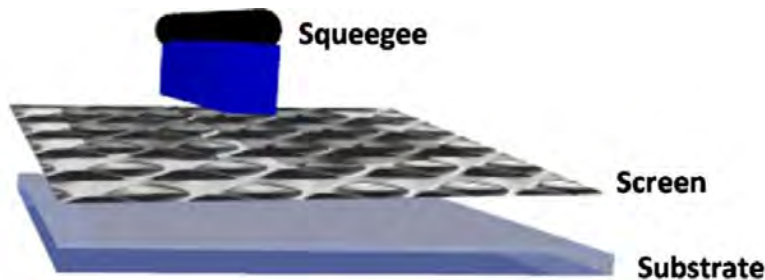
**Figura 2.28.** Ejemplo de equipo comercial para la implementación del método doctor blade (Elcometer 4340 Automatic film applicator).

En la práctica, y en la implementación para la creación de prototipos, se requiere de cierto tiempo de práctica para encontrar las condiciones correctas para la deposición del recubrimiento, además de tener una pérdida inicial grande de material. También la formación de la película húmeda es lenta lo cual provoca que la capa sea propensa a agregarse o cristalizarse cuando la concentración de la solución es alta y sucede durante el barrido con la cuchilla (Krebs, 2009).

### 2.5.2 Métodos de impresión (printing)

#### 2.5.2.1 Screen printing

La serigrafía (Screen printing), es una técnica muy antigua que se origina en el arte chino de reproducir imágenes o símbolos. Básicamente, este método emplea una malla entre la pasta del material y el sustrato, donde la malla tiene máscara grabada cuidadosamente y predefinida de acuerdo a la aplicación. Las aberturas en la malla permiten que la solución o pasta empleada se adhiera al sustrato utilizando la presión de una escobilla de goma y con la máscara predefinida producen el patrón fotosensible deseado que se va a utilizar. En la figura 2.29 se esquematiza este proceso (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017).



*Figura 2.29. Esquema básico del proceso de screen printing (Ahmad, Pandey, & Rahim, 2017).*

Una característica que lo diferencia de las demás técnicas de impresión y recubrimiento es la obtención de una capa húmeda gruesa, un requisito de viscosidad alta en la solución del material empleado y una baja volatilidad del solvente utilizado. Este método es ampliamente utilizado en la industria para aplicaciones simples como: El grabado de resistencias, impresión de texto o actividades complejas como: La impresión de conductores de dispositivos electrónicos y teclados flexibles, y también la producción de películas delgadas (Krebs, 2009).

#### 2.5.2.2 Ink jet printing

El método de impresión por inyección de tinta (Ink jet printing) es relativamente novedoso en su aplicación para la fabricación de celdas fotovoltaicas y depósito de películas delgadas. Esta tecnología ha sido impulsada de la típica impresora de inyección de tinta a bajo costo doméstico. Las versiones industriales que son compatibles con diferentes tipos de solventes orgánicos se han vuelto comercialmente adquiribles, permitiendo la implementación de tintas

con una gama amplia de solventes. Algunas ventajas de este sistema es la obtención de resoluciones altas, entre 300 ppp y 1200 ppp (puntos por pulgada) y a diferencia de otras alternativas la implementación de máscaras predefinidas es más sencilla ya que el diseño a imprimir es de origen digital. Sin embargo, presenta algunas desventajas debido a la técnica de impresión por gotas que limita el tipo de solución que se puede emplear como tinta. Generalmente las tintas deben ser de baja viscosidad (4-30 cP), en algunos casos se utilizan de 5-8 solventes diferentes para alcanzar este objetivo. Finalmente, este tipo de equipos permiten la implementación de patrones complejos y de dispositivos con un área superficial activa reducida figura 2.30 (Krebs, 2009).

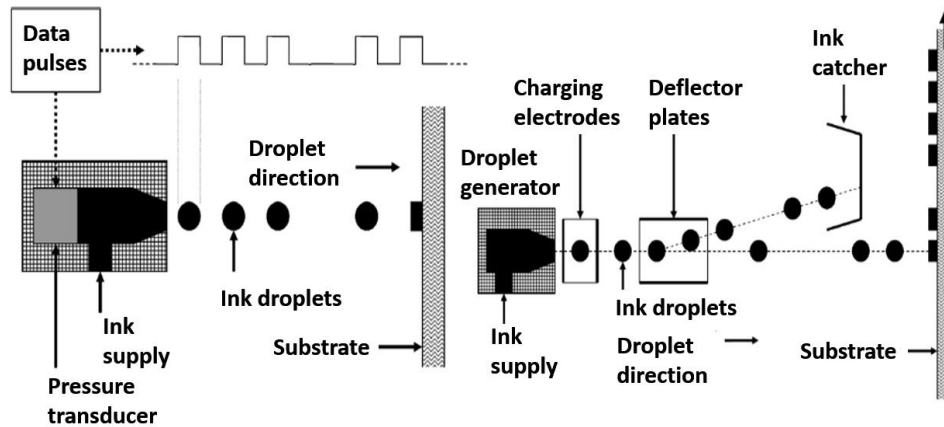
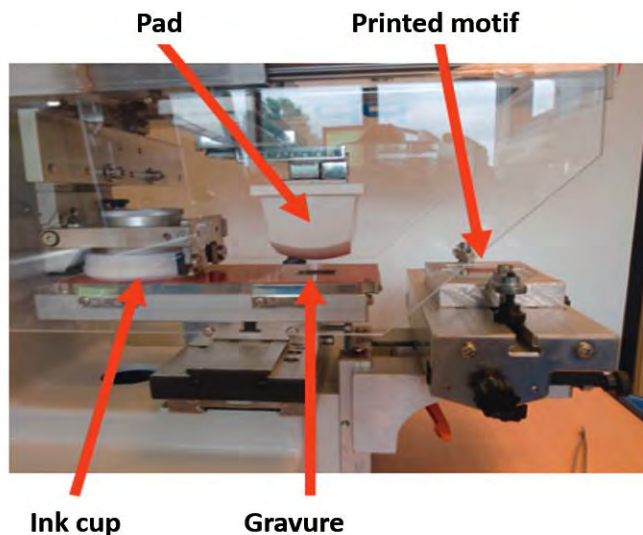


Figura 2.30. Ejemplo del proceso de impresión por inyección de tinta (Krebs, 2009).

### 2.5.2.3 Pad printing

Cuando se presentan casos especiales en donde el sustrato a utilizar tiene un área corrugada o presenta una curvatura tanto convexa como cóncava, muy pocas técnicas de recubrimiento funcionan bien. El método de impresión con almohadillas o pad printing es una de las pocas técnicas de recubrimiento que permiten este tipo de diseño, pero también existen desafíos que se deben tomar en cuenta antes de un uso generalizado. Es un método adecuado para imprimir áreas pequeñas, pero ofreciendo patrones bidimensionales completos (donde cualquier forma o patrón se puede reproducir en los sustratos). Esta tecnología off-set (es decir, con un ligero relieve) emplea un sello de goma de silicona para transferir el patrón predefinido al sustrato. En la figura 2.31, se muestra un ejemplo sencillo de este tipo de sistemas. Otras ventajas de esta técnica es el uso de una copa para las soluciones del material que permiten la utilización de disolventes relativamente volátiles. Algunas desventajas de este procedimiento son la dificultad con las que se prepara el compuesto a depositar y el volumen requerido para operar el dispositivo. Para soluciones de baja viscosidad se requieren cerca de 20 mL de volumen, y para viscosidades altas se necesitan alrededor de 100 mL o más.





*Figura 2.31. Ejemplo de sistema de impresión por almohadillas y ciclo del proceso de impresión (Krebs, 2009).*

## 2.6 Perovskita

La perovskita es un mineral descubierto en los Montes Urales, Rusia en 1839, y recibió este nombre en homenaje al mineralogista ruso Lev Aleksevich Von Perovski. Este término se usó en un principio para referirse específicamente al mineral  $\text{CaTiO}_3$ , en la actualidad se emplea para referirse al grupo específico de óxidos con la fórmula general de  $\text{ABO}_3$  con una estructura cristalina similar. Los compuestos que forman parte de las Perovskitas pueden sintetizarse a partir de una amplia variedad de combinaciones de elementos periódicos, esto se debe a que los cationes con radio iónico grande (elemento A) y de radio iónico pequeño (elemento B) encajan bien en su estructura cristalina, que además, es altamente tolerante a la formación de vacantes. En este tipo de compuesto óxido con la fórmula  $\text{ABO}_3$ , el elemento A puede ocuparse empleando metales  $\text{M}^{+1}$  (Na, K),  $\text{M}^{+2}$  (Ca, Sr, Ba) o  $\text{M}^{+3}$  (Fe, La, Gd); en la posición del elemento B, elementos  $\text{M}^{+5}$  (Nb, W),  $\text{M}^{+4}$  (Ce, Zr, Ti) o  $\text{M}^{+3}$  (Mn, Fe, Co, Ga). Otra disponibilidad de este material es que los elementos (cationes) del sitio A y del sitio B, así como los aniones de oxígeno pueden ser parcialmente sustituidos por otros elementos adecuados (Keav et al., 2014).

Debido a la disponibilidad de combinaciones de diferentes iones, los materiales formados pueden presentar un comportamiento aislante, semiconductor, de conducción iónica e inclusive superconductor, resultando favorables para diversas aplicaciones tecnológicas como: Sensores, refractarios, componentes electrónicos, pilas de combustibles de óxido sólido (SOFC), celdas de membrana catalítica para la producción de hidrógeno entre otros (Souza & Muccillo, 2010).

En la tabla 2.2 se muestran algunos compuestos de tipo perovskita explorados.

Tabla 2.2. Propiedades y aplicaciones de las Perovskitas.

Propiedad	Aplicación	Material
<b>Conductividad protónica</b>	Electrolito SOFC. Sensor de hidrógeno. Producción/extracción H <sub>2</sub> .	BaCeO <sub>3</sub> , SrCeO <sub>3</sub> , y BaZrO <sub>3</sub> .
<b>Conductividad iónica</b>	Electrolito sólido.	(La, Sr)(Ga, Mg)O <sub>3-δ</sub> .
<b>Conductividad mixta</b>	Electrodo SOFC.	La(Sr, Ca)MnO <sub>3-δ</sub> , LaCeO <sub>3</sub> , (La, Sr)(Co, Fe)O <sub>3-δ</sub> .
<b>Ferroeléctrico/piezoeléctrico</b>	Transductor piezoeléctrico. Termistor. Actuador.	BaTiO <sub>3</sub> , Pb(Zr, Ti)O <sub>3</sub> , Pb(Mg, Nb)O <sub>3</sub> .
<b>Catalítico</b>	Catalizador.	LaFeO <sub>3</sub> , La(Ce, Co)O <sub>3</sub>
<b>Eléctrico/ Dieléctrico</b>	Capacitor multi-capa. Resonador dieléctrico. Resistor de película delgada.	BaTiO <sub>3</sub> , BaZrO <sub>3</sub>
<b>Magnético</b>	Memoria magnética. Ferromagnetismo.	GdFeO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub>
<b>Óptico</b>	Modulador electro-óptico. Láser.	(Pb, La)(Zr, Ti)O <sub>3</sub> , YAlO <sub>2</sub> , KNbO <sub>3</sub>
<b>Súper-conductividad</b>	Superconductor.	Ba(Pb, Bi)O <sub>3</sub> , BaKBiO <sub>3</sub>

Gracias a ciertas características como: Adsorción, acido-base, propiedades REDOX (Keav et al., 2014), alta estabilidad térmica, excelente actividad de oxidación y bajo precio, la perovskita ha sido objeto de estudio para una variedad de aplicaciones relacionadas con el medio ambiente y la energía, incluida la purificación de gases de efecto invernadero, celdas de combustible, la descomposición de N<sub>2</sub>O, etc. En los últimos años también se han explorado las propiedades de estos materiales para llevar a cabo reacciones de bucle químicos (CLC) y del proceso de disociación del agua mediante el método fotocatalítico (Labhashtwar, y otros, 2015).

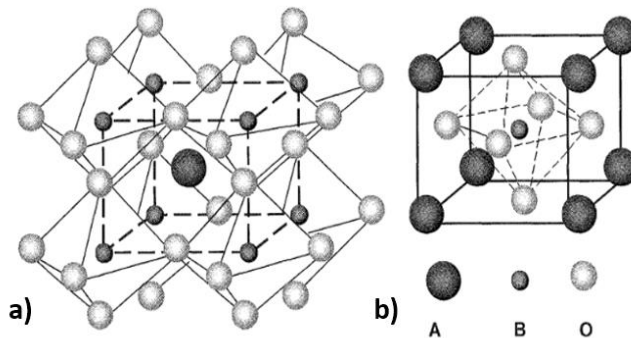
### 2.6.1 Perovskita como catalizador

Varios metales de transición tienen una fuerte actividad catalítica en distintos tipos de reacciones por su estructura electrónica. Pero esta característica se ve afectada debido a que la mayoría de los metales en transición tienen la tendencia a oxidarse con rapidez a altas temperaturas y en presencia del oxígeno, por esta razón, los metales nobles que presentan una mayor estabilidad bajo condiciones de alta temperatura, se emplean actualmente como catalizadores. Los metales óxidos son estables bajo condiciones de oxidación, y también se utilizan como catalizadores, sin embargo, poseen una adaptabilidad limitada por su composición binaria. A diferencia de estas deficiencias, la perovskita con una estructura y composición modificable y adaptable, permiten realizar distintas adaptaciones para controlar sus propiedades, se convierten en algunos de los factores importantes del material tipo perovskita como catalizador (Labhasetwar, y otros, 2015).

La utilización del material tipo perovskita como catalizador comenzó a principios de 1950, y el interés en su investigación aumentó dramáticamente a partir de la década de 1970 como sustituto de los metales nobles para su aplicación en el campo de la catálisis ambiental y en búsqueda de mejores fuentes de obtención de energía (Wei, 1999).

La perovskita con la estructura ideal  $ABO_3$  es de tipo cubica simple, con un grupo espacial de  $Pm\bar{3}m$ , donde el elemento A son del grupo de tierras raras, metales alcalinos, metales alcalinotérreos con un radio iónico más grande, similar a un ion de óxido, en el puesto B generalmente se ocupan con átomos con radio iónico más pequeño como los elementos del grupo de metales de transición o de metales principales (figura 2.32). Con mayor frecuencia, para las aplicaciones de catálisis heterogénea, los óxidos metálicos de perovskita contienen un elemento lantánido en la posición A y un metal de transición en la posición B (Labhasetwar, y otros, 2015).

En la actualidad, la perovskita es un nuevo tipo de material catalítico que llama la atención, y ha tenido aplicaciones como: Combustible catalítico, reacciones REDOX catalítica, para el tratamiento de aguas residuales entre otras. Otra ventaja que tiene este material es que cuando los átomos de los elementos en A y B cambian los átomos de valencia, la actividad superficial y otras características y propiedades se modifican, lo cual permite obtener una gran variedad de compuestos con actividad catalítica distintas, pero sin que la estructura cristalina sufra modificaciones. Esto ha impulsado a diversos investigadores a emplear la perovskita como compuesto modelo para estudiar la relación entre el rendimiento catalítico y la actividad superficial (Xin, Qihua, & Jinjin, 2008).



**Figura 2.32.** Estructuras ideales de perovskita, a) A-catión centrado, b) B-catión centrado (Wei, 1999).

### 2.6.2 Circonato de Bario ( $\text{BaZrO}_3$ )

Los materiales basados en Zirconio (Zr) se emplean en una gran diversidad de aplicaciones como: Cerámicas, pilas de combustibles de óxido sólido, sensores de oxígeno y como catalizadores. La enorme atención que han tenido se debe a que los materiales basados en Zr en distintas aplicaciones generalizadas derivan principalmente a capacidad de movilidad de oxígeno junto con su capacidad de óxido-reducción (REDOX).

Contrariamente a las diferentes aplicaciones que tienen estos materiales, la investigación para su aplicación en la catálisis en los materiales de tipo perovskita basados en zirconio no se había realizado hasta hace algunos años. Los óxidos mixtos de tipo perovskita tienen una alta movilidad del oxígeno reticular en comparación con los óxidos comunes de metales en transición, y una mejor estabilidad térmica. Además, su capacidad de óxido-reducción se puede manipular cambiando el elemento incorporado. Y su actividad catalítica es competitiva con la de los metales nobles soportados.

Para aplicaciones a gran escala o para su desarrollo a nivel industrial, la utilización de algún elemento del grupo de los lantánidos como catión del sitio A para el material catalizador, resulta ser no idóneo debido a sus elevados costos. Sin embargo, el precio de un metal divalente, como el Bario (Ba), es bastante menor comparado con el de los elementos del grupo de tierras raras.

Conjuntamente, su ventaja no es solo su disponibilidad o costo, sino también su adecuado rendimiento catalítico para los catalizadores de tipo Perovskita que contienen un catión divalente. La incorporación de un metal del grupo de los alcalinotérreos, como lo son:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , y  $\text{Ba}^{2+}$ , en el sitio A de la estructura general de las Perovskitas ( $\text{ABO}_3$ ), generaría huecos de electrones y vacantes de oxígeno como compensación de carga. Por otro lado, el empleo de un catión divalente podría inducir una elevada movilidad de oxígeno derivada de la conducción mixta por un electrón y un ion de oxígeno. También, la utilización de elementos con grandes radios iónicos, como el Ba en el sitio A de la estructura, produce un alto volumen de red, lo que disminuye la energía de activación de la migración del ion oxígeno (Watanbe, Saito, & Fukuhara, 2014).

Dentro de los materiales tipo perovskita con elementos Ba y Zr, el Circonato de bario ( $\text{BaZrO}_3$ ) ha sido ampliamente estudiado y empleado en diversas aplicaciones por su alta durabilidad y conductividad protónica. Posee propiedades físicas y químicas distintivas como: Alta estabilidad térmica, excelente durabilidad química, bajo coeficiente de expansión térmica y buena compatibilidad estructural, alto punto de fusión de entre 2600-2700K, alta constante dieléctrica, excelente estabilidad mecánica y estructural a altas temperaturas, y recientemente se ha estudiado sus capacidades catalíticas para la disociación del agua bajo irradiación de luz ultravioleta. Otras ventajas que presenta este material es que no experimenta transiciones de fase a temperaturas de entre 4-1600K y su band-gap oscila entre valores de 3.8 hasta 5 eV dependiendo del método de síntesis que se emplee para prepararlo (Parganiha et al., 2015).

Algunos autores como Yuan et al. (2008) han demostrado que  $\text{BaZrO}_3$  es un buen fotocatalizador para la generación de hidrógeno por división de agua con luz UV sin el uso de ningún cocatalizador (Khan & Qureshi, 2012). La tasa más alta de evolución de  $\text{H}_2$  fue de hasta 522.5  $\mu\text{mol}$  de hidrógeno, que se le atribuyó a una muestra de  $\text{BaZrO}_3$  calcinada a 1000 °C durante 6 horas. El área superficial de los polvos de  $\text{BaZrO}_3$  para este caso fue de 5.5  $\text{m}^2/\text{g}^4$ . Esta tasa fue significativamente más alta que las atribuidas por los catalizadores de anatasa mesoporosa pura de  $\text{TiO}_2$ , Pt (0.3% en peso)- $\text{TiO}_2$  (P-25), NiO (3% en peso)- $\text{InTaO}_4$  y  $\text{NaTaO}_3$ . Estos procesos catalíticos se midieron en condiciones similares (fuente de luz: ~400 W Lámpara de Hg de alta presión, Celda: Celda de reacción de irradiación interna hechas de cuarzo, agua pura). La alta tasa de producción de hidrógeno de  $\text{BaZrO}_3$  se atribuyó al potencial altamente negativo de los electrones foto-inducidos, el ángulo de enlace Zr-O-Zr de 180° y la gran dispersión de su banda de conducción (CB). Es importante conocer la alta actividad fotocatalítica de  $\text{BaZrO}_3$ , aunque su área superficial de este material fue relativamente baja, es decir, 5.5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Conseguir una mayor área superficial o de otro parámetro de los polvos de  $\text{BaZrO}_3$  podría suponer una mejora en su rendimiento fotocatalítico (Prastomo et al., 2011).

Debido a estas propiedades, el Circonato de bario ( $\text{BaZrO}_3$ ) tiene muchas aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido, conductores de protones, sensores de hidrógeno, pantallas planas, dispositivos optoelectrónicos y especialmente como catalizador. Sin embargo, recientemente, cada vez más investigaciones se han centrado en mejorar sus propiedades y mecanismos utilizando iones de tierras raras para dopar la estructura básica  $\text{BaZrO}_3$ , en la que se ha desarrollado  $\text{BaZrO}_3:\text{RE}$  (RE =  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , etc.) (Sun et al., 2012). Se ha hallado que la electronegatividad del átomo dopante influye en las energías de enlace para los pares dopante-hydroxy, por lo que algunos elementos como el Yb deben de ser un buen ion dopante. Algunos investigadores como Iwahara et al. (1993) observaron que, para el  $\text{BaZrO}_3$ , la conductividad aumenta al incrementar el radio iónico del catión del sitio B. Por lo que la conductividad utilizando iones de Yb (radio iónico: 0.86 Å) dopando  $\text{BaZrO}_3$  puede mejorarse (Ahmed et al., 2007). Otras investigaciones han encontrado que los compuestos con Ce presentan una alta conductividad en condiciones reductoras por lo que se han planteado diversos estudios que combine la alta estabilidad química de los Circonatos y la alta conductividad en la reducción de los Ceratos (Azad & Irvine, 2007).

# Capítulo 3. Metodología

---

## 3.1 Síntesis de material (perovskita)

Como se mencionó anteriormente en el capítulo 1, el material que se va a utilizar para el proceso de fotocatalisis es el Circonato de Bario ( $\text{BaZrO}_3$ ) dopado con elementos del grupo de tierras raras (Ce, Eu, e Yb). Es importante hacer mención del proceso de preparación y síntesis debido a que influyen en las propiedades del material que se espera obtener.

Diversas investigaciones han demostrado que muchas de las propiedades del material perovskita, como su actividad catalítica, se ven considerablemente afectadas por diversos factores como el método de síntesis, las condiciones de calcinación (tiempo, atmosfera, temperatura, etc.) y la sustitución de los elementos del sitio A y/o B de la estructura entre otros.

De manera específica, la actividad catalítica de la Perovskita se modifica por las sustituciones totales o parciales de los elementos (cationes) del sitio A y/o B que modifican el estado de oxidación, la variación del estado químico de los elementos químicos colocados en los sitios A y/o B, la generación de vacantes de oxígeno, la movilidad de la red de oxígeno y la formación de defectos estructurales.

La relación de los iones metálicos del elemento en el sitio B y los iones del oxígeno puede usarse para conocer ciertos parámetros básicos de la perovskita, y se ha encontrado que el elemento (catión) de la posición B es el responsable de la actividad catalítica de la perovskita resultante. Por ello, la sustitución parcial del elemento B por otro elemento metálico M de la estructura básica ( $\text{ABO}_3$ ), quedando  $\text{AB}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ , reflejará las propiedades de ambos elementos (B y M). Otra situación es, que el catión A puede estabilizar los estados de oxidación inusuales de los cationes del elemento B mediante la formación controlada de vacantes de la red cristalina, con lo que se obtienen diferentes rendimientos catalíticos (Atta, Galal, & Ekram, 2016).

En este trabajo los elementos que se emplearon para dopar la estructura básica de  $\text{BaZrO}_3$ , son: Yterbio (Yb), Europio (Eu), y Cerio (Ce) que pertenecen al grupo de tierras raras o metales lantánidos, en tres diferentes cantidades en porcentaje atómico (at%), que son de 0.2%, 0.5% y 1%. Resultando en 10 muestras (una muestra sin dopar y 9 muestras dopadas).

### 3.1.1 Reactivos y equipos

Los reactivos principales que se utilizaron para sintetizar el material ( $\text{BaZrO}_3$ ) se muestran en la tabla 3.1.

### Capítulo 3. Metodología.

**Tabla 3.1.** Reactivos utilizados para la síntesis de  $BaZrO_3$ .

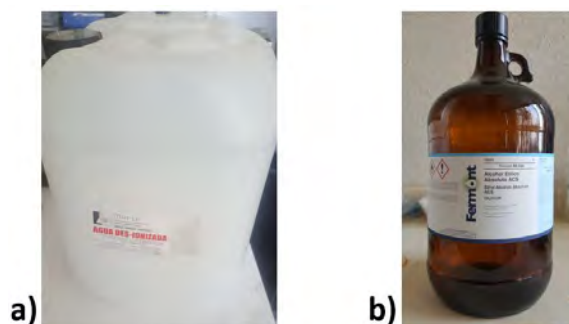
Reactivo	Nombre	Peso Molecular (g/mol)	Marca®	Pureza
$Cl_2OZr.8H_2O$	Zirconyl Chloride octahydrate	322.25	Sigma-Aldrich®	98%
$C_{19}H_{42}BrN$	Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)	364.45	Sigma-Aldrich®	98%
$Ba(NO_3)_2$	Barium nitrate	261.34	Sigma-Aldrich®	99%
$NaOH/KOH$	Sodium hydroxide/Potassium hydroxide	40	J. T. Baker®	98%

Los reactivos de los elementos del grupo de tierras raras que se emplearon (Ce, Eu, e Yb) para dopar las muestras de Circonato de bario ( $BaZrO_3$ ) se muestran en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Reactivos utilizados para dopar las muestras de  $BaZrO_3$

Reactivo	Nombre	Peso molecular (g/mol)	Marca	Pureza
$CeN_3O_9.6H_2O$	Cerium(III) nitrate hexahydrate	434.22	Aldrich-Sigma®	99.999%
$EuN_3O_9.5H_2O$	Europium(III) nitrate pentahydrate	428.06	Aldrich-Sigma®	99.9%
$YbN_3O_9.5H_2O$	Ytterbium(III) nitrate pentahydrate	449.13	Aldrich-Sigma®	99.9%

Los solventes para preparar las soluciones y para otros procesos de la síntesis fueron agua des-ionizada y alcohol etílico absoluto (figura 3.1).



**Figura 3.1.** Solventes utilizados para la síntesis del material, a) Agua des-ionizada, b) Alcohol etílico absoluto.

### Capítulo 3. Metodología.

Los equipos empleados durante el proceso pertenecen al laboratorio de Química Solar del Centro de Investigaciones en Óptica A.C. (CIO) unidad Aguascalientes y se muestran a en las figuras 3.2 a la 3.7. El horno eléctrico que se muestra en la figura 3.8 pertenece al Grupo de propiedades ópticas de la materia (Gpom) del CIO sede León, Guanajuato.

Se utilizó una balanza analítica EX224 de OHAUS® (figura 3.2) para pesar los reactivos que se utilizaron durante los experimentos. La balanza posee una resolución de hasta  $10^{-4}$  décimas de gramo y una capacidad de hasta 250 g.



*Figura 3.2. Balanza analítica EX224 de OHAUS®.*

Los recipientes empleados para realizar la síntesis de los materiales fueron de la marca KIMAX® (figura 3.3) con una capacidad de hasta 1000 mL y que soportan temperaturas de hasta 140 °C.



*Figura 3.3. Recipiente KIMAX® de 1000mL.*

Se empleó una parrilla con placa calefactora de cerámica y agitador magnético C.MAG HS 7 de IKA® (figura 3.4), para calentar y agitar (en caso de ser requerido) las soluciones empleadas en la síntesis de los materiales. Este equipo cuenta con la capacidad de agitar hasta 10 L de solución y una temperatura máxima de 550 °C.





**Figura 3.4.** Parrilla/plancha calefactora con agitador magnético C-MAG HS 7 de IKA®.

Para separar el material sólido de los solventes empleados durante la síntesis se utilizó una centrifugadora de mesa ROTOFIX 32A de HETTICH® (figura 3.5). Este equipo proporciona una velocidad máxima de 4,000 rpm, con capacidad de 6 cápsulas para solución de 50 mL cada una.



**Figura 3.5.** Centrifugadora ROTOFIX 32A de HETTICH® con paquete de cultivo celular de 6.

En el proceso de lavado de los materiales obtenidos en la síntesis y los sustratos de vidrio conductor (sección 3.3.2) se utilizó un limpiador ultrasónico BRANSON® CPX3800H (figura 3.6), que cuenta con un controlador digital para el ajuste de algunos parámetros como: Tiempo, temperatura y potencia.



**Figura 3.6.** Limpiador ultrasónico BRANSON® CPX3800H.

Para el secado de utensilios y el tratamiento térmico de los materiales se empleó un horno de convección redLINE de BINDER® (figura 3.7). El horno cuenta con control digital de temperatura. Alcanza hasta 220 °C.



*Figura 3.7. Horno de convección redLINE de BINDER®.*

Se utilizó un horno eléctrico 6000 de THERMOLYNE® (figura 3.8) en el proceso de calcinación de los materiales. Este horno tiene una temperatura máxima de 1200 °C. Cuenta con un controlador digital de temperatura.



*Figura 3.8. Horno eléctrico 6000 de THERMOLYNE®.*

### 3.1.2 Método de síntesis

El método que se empleó para la síntesis del Circonato de bario ( $\text{BaZrO}_3$ ) con y sin dopar fue el método solvotermal con un tratamiento térmico posterior (Borja-Urby et al., 2011).

El método hidrotermal/solvotermal ha sido estudiado y ampliamente reconocido como una potencial tecnología de síntesis para obtener materiales de alta cristalinidad y pureza, pocos defectos y nuevas morfologías. Eso se debe a la gran repercusión que tiene el uso de tecnologías más eficientes para el desarrollo de monocristales más grandes, puros, y sin defectos en su estructura, etc.

Varios autores e investigadores, como Chen y Ye (2007) sintetizaron nanomateriales de tipo perovskita ( $\text{SrSnO}_3$ ) utilizando un sencillo proceso hidrotermal y un posterior tratamiento térmico. En comparaciones realizadas entre muestras utilizando otros procesos (como síntesis de estado sólido), las nanoestructuras de  $\text{SrSnO}_3$  obtenidas por el método solvotermal presentaron una mayor actividad en las reacciones químicas de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$  correspondientes bajo la irradiación de luz ultravioleta debido a una mayor área superficial y una menor cantidad de defectos en la estructura cristalina. Otro autor como Ding (2008), fabricó nanocables de  $\text{KNbO}_3$  utilizando este método de síntesis, en donde el material que obtuvo alcanzó la mayor

actividad fotocatalítica de todos los previamente reportados, a causa de la gran área superficial y la alta cristalinidad en su material.

Estas y demás investigaciones han demostrado que el proceso hidrotérmal tiene efectos importantes sobre las propiedades fisicoquímicas y el rendimiento fotocatalítico de los materiales de tipo perovskita ( $ABO_3$ ), evidenciando las ventajas del método solvotérmal/hidrotérmal en la preparación de fotocatalizadores basados en  $ABO_3$ , que presentan características como: Alta cristalinidad, pocos defectos en su estructura cristalina, tamaño de cristal pequeños, grandes áreas superficiales y microestructuras/nanoestructuras especiales (Shi & Guo, 2012).

En el diagrama de flujo de la figura 3.9 se describe de manera general los pasos implicados durante el proceso de síntesis del material dopado y sin dopar (figura 3.9) basado en un procedimiento utilizado por Borja-Urby (2011). El primer paso consiste en preparar la solución para la síntesis pesando los reactivos requeridos y utilizando los solventes adecuados. Con la solución de la síntesis preparada, se procede a separar el solvente que se utilizó del material obtenido de la síntesis. El material obtenido se somete a un proceso de lavado para eliminar residuos y mejorar su pureza. Luego se le aplica un secado de 12 horas y se tritura utilizando un pistilo y mortero. Se hidrata el material triturado, y se vuelve a separar del solvente utilizado. Se vuelve a secar por 3 horas y finalmente se calcina por 3 horas.



*Figura 3.9. Diagrama de flujo del procedimiento del método solvotérmal para la síntesis de  $BaZrO_3$ .*

#### 3.1.2.1 Preparación de los reactivos

De manera general, para la preparación de las soluciones del  $BaZrO_3$ , se inició con los cálculos para conocer la cantidad de material requerido de cada precursor para sintetizar y obtener 2 gramos de Circonato de bario utilizando como solvente 800 mL de agua desionizada.

### Capítulo 3. Metodología.

El primer paso consiste en conocer el peso molecular de nuestro material que se conforma de la masa molecular de cada uno de los elementos que conforman su estructura base.

$$Mm \text{ de Ba} = 137.327 \frac{g}{mol} ; Mm \text{ de Zr} = 91.224 \frac{g}{mol} ; Mm \text{ de O} = 16 \frac{g}{mol}$$

Como resultado, una molécula de  $BaZrO_3$  contiene:

$$Mm \text{ de } BaZrO_3 = 137.327 \frac{g}{mol} + 91.224 \frac{g}{mol} + (3) \left( 16 \frac{g}{mol} \right) = 276.369 \frac{g}{mol}$$

Con este dato, ahora debemos conocer la cantidad en gramos que se requieren de cada elemento, para ello se realizan los siguientes cálculos.

$$\text{Para } 2 \text{ g de } BaZrO_3, \text{ se necesitan } \frac{(137.327 \frac{g}{mol})(2 \text{ g})}{276.551 \frac{g}{mol}} = 0.9931 \text{ gramos de Ba}$$

$$\text{Para } 2 \text{ g de } BaZrO_3, \text{ se necesitan } \frac{(91.224 \frac{g}{mol})(2 \text{ g})}{276.551 \frac{g}{mol}} = 0.6597 \text{ gramos de Zr}$$

Entonces podemos saber la cantidad de gramos que se va a utilizar de los reactivos que contienen los elementos de Bario (Ba) y Zirconio (Zr) utilizando los datos de peso molecular de la tabla 3.1.

$$\text{Se requiere de } Ba(NO_3)_2 = \frac{(261.3368 \frac{g}{mol})(0.9931 \text{ g})}{137.327 \frac{g}{mol}} = 1.8899 \text{ gramos}$$

$$\text{Se requiere de } Cl_2OZr \cdot 8H_2O = \frac{(322.25164 \frac{g}{mol})(0.6597 \text{ g})}{91.224 \frac{g}{mol}} = 2.3304 \text{ gramos}$$

Adicionalmente se conoce la cantidad de los reactivos restantes.

*Se requiere NaOH = 32 gramos (para 800 ml de agua des – ionizada)*

*Se requiere CTAB(15 mM) = 4.368 gramos (para 800 ml de agua des – ionizada)*

Para las muestras con elementos dopantes (Yb, Eu y Ce) se necesita tomar en cuenta ciertas consideraciones como: La masa molecular del elemento dopante, el porcentaje de dopaje (at%) y la estructura esperada que es  $AB_{1-y}M_yO_3$ . Un ejemplo de los cálculos adicionales y cambios se muestra a continuación, para una muestra de  $BaZrO_3$  dopada al 1% con Ce.

$$\text{Para dopar } 1\% \text{ Ce en } BaZrO_3, \text{ en donde } Ce = 140.116 \frac{g}{mol}$$

$$\frac{BaZrO_3}{Total} = \frac{\left(276.551 \frac{g}{mol}\right) (990 atm)}{\left(276.551 \frac{g}{mol}\right) (990 atm) + \left(140.116 \frac{g}{mol}\right) (10 atm)}$$

$\propto BaZrO_3 = 0.9949$ , razón del material base en la estructura final

$\propto Ce = 1 - 0.9949 = 0.0051$ , razón de Ce que habrá en la estructura final

Para 2 gramos de material:  $(2 g)(0.0051) = 0.0102 g$  de Ce

Si:  $434.22 \frac{g}{mol} \rightarrow 140.116 \frac{g}{mol}$ , entonces  $x \rightarrow 0.0102 g$

$$x = \frac{(0.0102 g) \left(434.22 \frac{g}{mol}\right)}{140.116 \frac{g}{mol}} = 0.031609 g \text{ de } CeN_3O_9 \cdot 5H_2O$$

De acuerdo a la estructura esperada el elemento parcialmente desplazado por el Ce es el Zr, entonces:

$$\text{Ahora se necesita } \frac{\left(91.224 \frac{g}{mol}\right) (2 g)(0.9949)}{276.551 \frac{g}{mol}} = 0.6563 \text{ gramos de Zr}$$

$$\text{Se requiere de } Cl_2OZr \cdot 8H_2O = \frac{\left(322.25164 \frac{g}{mol}\right) (0.6563 g)}{91.224 \frac{g}{mol}} = 2.3184 \text{ gramos}$$

Los reactivos restantes quedan sin modificaciones.

En la tabla 3.3 se muestra la cantidad de reactivo requerido para sintetizar 2 gramos de cada muestra dopada o sin dopar.

**Tabla 3.3.** Cantidades necesarias de los reactivos para sintetizar 2 gramos de material.

Material	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	Cl <sub>2</sub> OZr·8H <sub>2</sub> O (g)	CTAB (g)	NaOH/ KOH (g)	YbN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ·5H <sub>2</sub> O (g)	EuN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ·5H <sub>2</sub> O (g)	CeN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ·6H <sub>2</sub> O (g)
BaZrO <sub>3</sub> sin dopar	1.8899	2.3304	4.368	32	-	-	-

### Capítulo 3. Metodología.

Material	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (g)	Cl <sub>2</sub> OZr.8H <sub>2</sub> O (g)	CTAB (g)	NaOH/ KOH (g)	YbN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O (g)	EuN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .5H <sub>2</sub> O (g)	CeN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> .6H <sub>2</sub> O (g)
<b>BaZrO<sub>3</sub> 0.2% Yb</b>	1.8899	2.3279	4.368	32	0.0065	-	-
<b>BaZrO<sub>3</sub> 0.5% Yb</b>	1.8899	2.3235	4.368	32	0.0162	-	-
<b>BaZrO<sub>3</sub> 1% Yb</b>	1.8899	2.3162	4.368	32	0.0326	-	-
<b>BaZrO<sub>3</sub> 0.2% Eu</b>	1.8899	2.3282	4.368	32	-	0.0061	-
<b>BaZrO<sub>3</sub> 0.5% Eu</b>	1.8899	2.3244	4.368	32	-	0.0155	-
<b>BaZrO<sub>3</sub> 1% Eu</b>	1.8899	2.3179	4.368	32	-	0.0310	-
<b>BaZrO<sub>3</sub> 0.2% Ce</b>	1.8899	2.3284	4.368	32	-	-	0.0062
<b>BaZrO<sub>3</sub> 0.5% Ce</b>	1.8899	2.3249	4.368	32	-	-	0.0157
<b>BaZrO<sub>3</sub> 1% Ce</b>	1.8899	2.3189	4.368	32	-	-	0.0315

Se utilizó la balanza analítica para pesar cada uno los materiales que se van a utilizar en la síntesis. La distribución de cada solución se muestra en la tabla 3.4.

*Tabla 3.4. Distribución de los reactivos en 800 ml de agua des-ionizada.*

N° de solución	Reactivos	Cantidad de agua des-ionizada.
<b>1</b>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Cl <sub>2</sub> OZr.8H <sub>2</sub> O y dopante (si lo requiere).	400 mL
<b>2</b>	CTAB	200 mL
<b>3</b>	NaOH/KOH	200 mL

Para promover la solubilidad del material, la solución 1 se pone sobre una plancha con agitación por 10-15 minutos. La solución 2 se coloca sobre una plancha por 15 minutos a 90 °C sin agitación y finalmente la solución 3 se calienta a 110°C por 20 minutos sin agitación. Cuando todas las soluciones estén visualmente homogéneas se depositan en un solo recipiente (KIMAX® de 1000mL) y se deja agitando por 1 hora sin temperatura.

### 3.1.2.2 Precipitación del material

Para separar el material resultante del solvente (aguas des-ionizada), se utiliza la centrifugadora de mesa, distribuyendo la solución en los 6 depósitos con los que cuenta el equipo hasta terminar con la solución. Procurando mantener siempre el balance dentro del equipo. Los parámetros que se utilizaron para cada ronda de centrifugación se muestran en la tabla 3.5.

*Tabla 3.5. Parámetros de configuración para la centrifugadora de mesa.*

Velocidad de centrifugación (rpm)	Tiempo de centrifugación (minutos)
<b>4000</b>	<b>70</b>

El solvente residuo se depositó en un contenedor designado para desechos de la síntesis. El material sólido obtenido se acumuló en un solo frasco recipiente que utiliza la centrifugadora de mesa.

### 3.1.2.3 Lavado del material

Una vez acumulado todo el material sólido, se sometió a un proceso de limpieza del material sintetizado el cual tiene la finalidad de eliminar cualquier residuo orgánico y aumentar la pureza del material resultante. En este procedimiento de lavado, se utilizaron agua-desionizada y alcohol etílico absoluto, el limpiador ultrasónico y la centrifugadora de mesa para separar el material sólido del solvente empleado.

El seguimiento del lavado de las muestras de material sintetizado se muestra en la tabla 3.6.

*Tabla 3.6. Proceso de lavado del material.*

Solvente	Tratamiento 1	Duración	Tratamiento 2	Duración	Configuración
<b>Etanol</b>	Limpiador ultrasonico	15 min	Centrifugadora de mesa	40 min	4000 rpm
<b>Agua</b>	Limpiador ultrasonico	15 min	Centrifugadora de mesa	40 min	4000 rpm
<b>Etanol</b>	Limpiador ultrasonico	15 min	Centrifugadora de mesa	40 min	4000 rpm
<b>Agua</b>	Limpiador ultrasonico	15 min	Centrifugadora de mesa	40 min	4000 rpm

### 3.1.2.4 Secado y tratamiento térmico

Después de la limpieza del material, se procede a secarlo, para ello se coloca dentro del horno a 90 °C durante 12 horas. Luego el material se tritura utilizando un mortero y pistilo hasta que quede un polvo fino. Se hidrata nuevamente el material pulverizado con 10 mL de alcohol etílico, se coloca en el limpiador ultrasónico por 15 minutos, se centrifuga durante 40 minutos para separar y desechar el solvente y se le vuelve a aplicar otro tratamiento térmico a 90 °C por 3 horas.



*Figura 3.10. Mortero y pistilo utilizado para triturar el material sólido.*

### 3.1.2.5 Calcinación de material

Finalmente, acabando el tratamiento térmico, el material en polvo se coloca en un crisol de alúmina dentro del horno cilíndrico, se programa con rampas de 200 °C de 20 minutos hasta que alcance los 1100 °C y se deja calcinar por 3 horas. Al término del proceso, se deja enfriar el material y se coloca en viales de vidrio con su correspondiente etiqueta.



*Figura 3.11. Crisoles de alúmina empleados para el proceso de calcinación.*

Los crisoles de alúmina después de su utilización, se someten a una limpieza profunda para eliminar residuos y evitar la contaminación entre materiales. Se prepara agua regia (relación 3:1 de ácido clorhídrico: ácido nítrico), se llenan hasta el borde con la solución y se dejan reposar por al menos 12 horas. Después se desecha la solución en un recipiente designado y el crisol se lava con agua y jabón.



### 3.1.3 Caracterización

Existen diversos estudios que permiten conocer las características morfológicas, electrónicas, etc. de los materiales nanoestructurados. Entre estos estudios de caracterización están: XRD, SEM, TEM, EDS, XPS, espectroscopia UV-vis-IR por mencionar algunos.

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas utilizando equipos de XRD, SEM y espectroscopia UV-Vis para conocer algunos parámetros del material sintetizado.

#### 3.1.3.1 Espectroscopia de rayos X (XRD)

Se realizaron mediciones de espectroscopia de rayos X (XRD) a las 10 muestras de Circonato de bario sintetizadas utilizando el equipo XRD 2D PHASER de BRUKER® que se muestra en la figura 3.12.

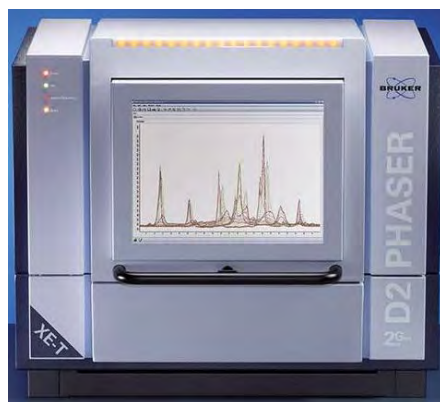


Figura 3.12. Equipo de XRD 2D PHASER de BRUKER®.

Con estas mediciones se puede realizar la identificación de fase del material y los porcentajes relativos de diferentes fases (Atta, Galal, & Ekram, 2016). También se pueden conocer otros parámetros estructurales como: La familia cristalina del material, el tamaño de partícula o cristal, parámetros de red (a, b y c), el volumen de red y la densidad teórica.

Con la información de las mediciones de difracción de rayos X, se puede obtener la información de tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer (1918).

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

En donde  $d$  es el tamaño de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X que utiliza el equipo ( $10 \times 10^{-9}$  m –  $10 \times 10^{-12}$  m),  $\beta$  es el ancho de la mitad del pico más alto (full width at half maximum, FWHM) expresado en radianes,  $\theta$  es el ángulo de Bragg, y  $k$  es la constante de Scherrer.

Usualmente la constante  $k$  esta entre 0.8 y 1.39 aunque para partículas esféricas o en general se usa el valor de 1.

El ángulo de Bragg es el valor de la posición del pico más alto observado en radianes.

Utilizando el lenguaje de programación de alto nivel Matlab® se implementó un programa para leer y graficar los datos generados por el software del equipo y se realizaron los cálculos para determinar el tamaño de cristal correspondiente a cada material

El equipo de difracción de rayos X cuenta con un software y una biblioteca integrada con PDF (Powder Diffraction File, por sus siglas en inglés) de diversos materiales con el cual se determinó el tipo de material al cual pertenecen las muestras.

### 3.1.3.2 SEM y gráficas EDS

Se tomaron imágenes a las muestras a diferentes ampliaciones con el equipo de SEM para poder observar las características morfológicas y superficiales del material. El software del equipo además de adquirir las imágenes y otras funciones, también es capaz de obtener gráficas EDS para conocer los porcentajes de cada elemento que componen la estructura de las muestras. El equipo que se utilizó es el que se muestra en la figura 3.13.



*Figura 3.13. Microscopio electrónico de barrido de emisión Schottky Field, JMS 7800F de JEOL®.*

### 3.1.3.3 Espectroscopia UV-Vis

Utilizando el equipo de espectroscopia UV-Vis se realizaron mediciones de reflectancia difusa, para poder obtener información del band gap de las muestras. Para ello se utilizó la relación de Kubelka-Munk (Borja-Urby et al., 2011):

$$(\alpha hv)^2 = k(hv - E_g) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

En donde:

$$\alpha = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 * R_\infty} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Y:

$$R_{\infty} = \frac{R}{R_0} \quad \text{Ecuación 3 4}$$

En donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $R$  son los valores de reflectancia difusa del material,  $R_0$  son los valores de reflectancia difusa de referencia,  $k$  es una constante,  $h\nu$  es la energía de la luz incidente en eV ( $h$  es la constante de Planck en eV que es igual a  $4.1356 \times 10^{-15}$  eV,  $\nu$  es la frecuencia  $\frac{1}{s}$ , igual a  $\frac{3 \times 10^8 m}{\lambda s}$  y  $\lambda$  es la longitud de onda ( $1 \times 10^{-9}$  m) del barrido de la medición de reflectancia difusa), y  $E_g$  es el band-gap óptico

De igual manera utilizando el lenguaje estructurado de primer nivel Matlab® se realizó un programa para leer los datos proporcionados por el software del equipo de espectroscopia UV-Vis y se graficaron los datos de reflectancia difusa procesados utilizando la relación de Kubelka-Munk para visualizar el band gap correspondiente de cada muestra.

El equipo de espectroscopia que se utilizó pertenece al laboratorio del grupo de propiedades ópticas de la materia (Gpom) del Centro de investigaciones en óptica, A.C. sede principal en León, Guanajuato (figura 3.14).



**Figura 3.14.** Espectrofotómetro UV-Vis-NIR Lambda 900 de Perkin Elmer Instrument®.

## 3.2 Diseño de celda fotoelectroquímica

Como se mencionó en la sección 2.3, existen diversos modelos de celdas fotoelectroquímicas para su utilización en diversos experimentos como la fotoelectrocatalisis. Cada uno de estos distintos modelos de celdas posee ciertas ventajas. El diseño de la celda fotoelectroquímica se basó en la utilización de depósitos individuales (Sección 2.3.2) para cada electrodo. Esto facilitó la separación de los gases fotogenerados de cada electrodo, además, permitió la utilización de alguna membrana protónica o Nafion para incrementar la pureza del hidrógeno fotogenerado y la posibilidad de utilizar electrolitos distintos en cada depósito (Sección 2.4.2.2) para mejorar el rendimiento y el flujo de protones en la generación de hidrógeno. Los depósitos se unen con el apoyo de tornillos con cabeza Allen M4 inoxidable y un anillo O-ring para mejorar el sellado de la celda.

La mayoría de los modelos de celda fotoelectroquímicas son fabricadas en su totalidad de cuarzo o de vidrio utilizando ventanas ópticas de cuarzo (Sección 2.3.1.3). Estas celdas tienen un costo elevado además de ser en extremo frágiles. Por lo que se propuso el diseño y

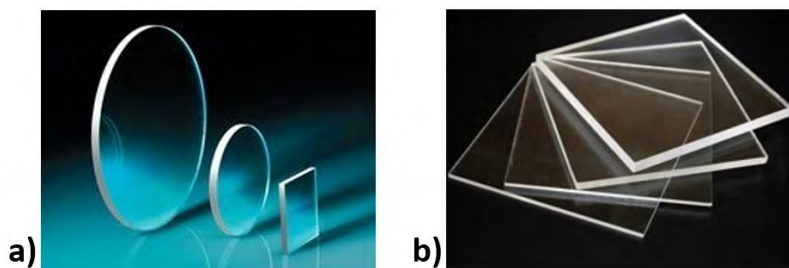
construcción de la estructura base de la celda fotoelectroquímica, utilizando acrílico transparente de 6 mm. Esto se debió a que el acrílico al igual que el vidrio, es un material químicamente inerte a diversas soluciones alcalinas/ácidas, pero de menor costo, mayor accesibilidad en la manufactura de las piezas, y mayor resistencia a impactos. Además, a diferencia de las ventanas ópticas de cuarzo comúnmente usadas, se empleó una ventana óptica de Fused Silica. El Fused silica, al igual que el cuarzo, posee una alta transparencia en la región UV (Transmitancia de aproximadamente 90%) como se muestra en la figura 3.16. Otras ventajas del Fused Silica es que es más económico y accesible que el cuarzo, y también posee una mayor resistencia a los impactos (menos frágil).

### 3.2.1 Materiales

Debido al elevado costo e implicaciones en su manufactura y ensamblaje, en vez de emplear cuarzo para la celda fotoelectroquímica, se utilizaron piezas hechas de láminas de acrílico transparente con un espesor de 6 mm.

El acrílico, a diferencia del cuarzo, no es un material transparente a un amplio rango de longitudes de onda del espectro de luz, a uno de los depósitos se adaptó un conducto con una ventana circular de un material llamado Fused Silica que tiene una transparencia similar a la del cuarzo (180 nm – 2800 nm), por donde se hizo incidir la fuente de iluminación que irradia el fotoánodo.

Para mejorar el sellado de los depósitos y evitar la fuga del electrolito y de los gases generados, se fabricaron empaques de caucho.



**Figura 3.15.** Materiales utilizados a) Ventana óptica de Fused Silica de Edmund Optics®, b) Acrílico comercial de 6 mm de espesor.

En la figura 3.16a se presenta la transmitancia de la ventana de Fused silica, en la cual se puede observar una excelente transmitancia en la región UV, el intervalo más importante para este trabajo. También se muestra la comparación con una ventana óptica de cuarzo de Knight Optical® (figura 3.16b).

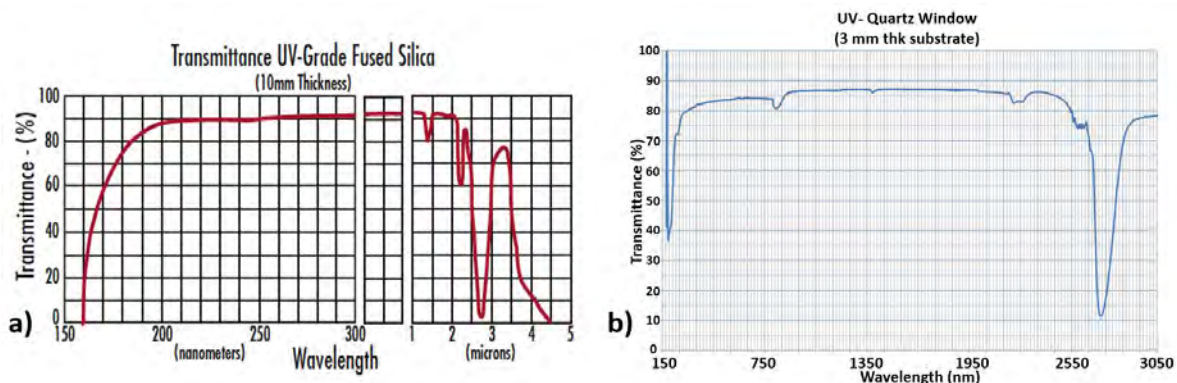


Figura 3.16. a) Curva de transmitancia de la ventana óptica de Fused Silica de Edmund Optics®, b) Curva de transmitancia de ventana óptica de Cuarzo de Knight Optical®.

### 3.2.2 Construcción de celda fotoelectroquímica

El diseño de las piezas para ensamblar los depósitos y el puente de unión para construir la celda fotoelectroquímica se diseñaron utilizando el software SolidWorks® que es un software CAD para modelado mecánico 2D y 3D. En la figura 3.17, se muestran las piezas que conforman cada uno de los elementos para construir la celda. Un informe detallado del diseño de la celda fotoelectroquímica se encuentra anexo a este documento (Anexo A).

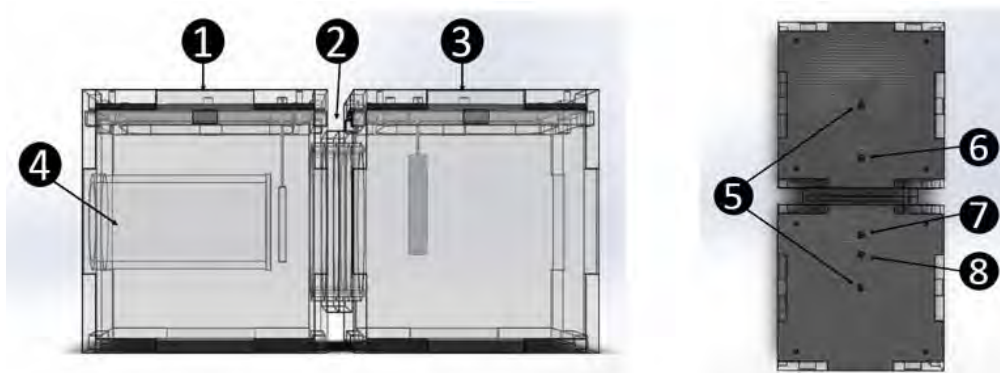


Figura 3.17. Esquemas de celda fotoelectroquímica.

En la tabla 3.7 se nombran algunos de los componentes más importantes con los que cuenta la celda electroquímica.

Tabla 3.7. Componentes principales de la celda fotoelectroquímica.

Número	Componente	Número	Componente
1	Depósito para fotoánodo	5	Salidas para gases generados
2	Puente de conexión	6	Salida para fotoánodo
3	Depósito para cátodo	7	Salida para electrodo de referencia
4	Ventana óptica para fuente de iluminación	8	Salida para cátodo

Se utilizó el equipo de corte láser del Centro de investigaciones en óptica, A.C. unidad Aguascalientes, Aguascalientes para fabricar las piezas de acrílico que componen los depósitos y el puente unión de la celda fotoelectroquímica.



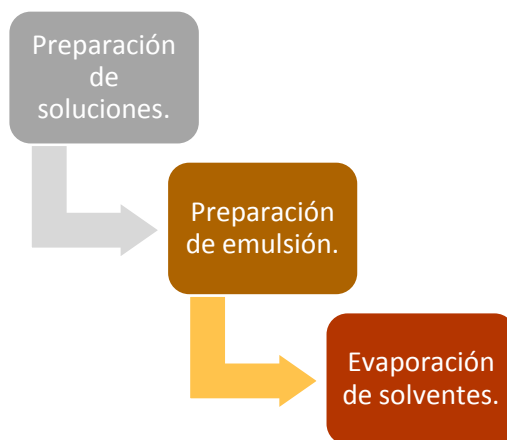
*Figura 3.18. Cortadora láser del Centro de investigaciones en Óptica, Aguascalientes, AGS.*

### 3.3 Fabricación de fotoánodo

Las muestras de material que mostraron las mejores propiedades optoelectrónicas, se utilizaron para el depósito y fabricación de los fotoánodos. La configuración que se utilizó para el fotoánodo fue el correspondiente al del material de tipo n, como se mostró en la sección 2.4.1 (Capítulo 2), con tensión de polarización eléctrica (Sección 2.4.2.2.1). Para realizar el depósito del material sobre un sustrato, es necesario preparar una emulsión/pasta que permita la adherencia de éste sobre el sustrato que se va a emplear

#### 3.3.1 Preparación de la emulsión/pasta para depósito

De acuerdo a la información obtenida de la caracterización se procedió a trabajar con 4 de las 10 muestras que se sintetizaron. En el siguiente diagrama de flujo se muestra el proceso de preparación de la emulsión/pasta para depósito (Velázquez-Martínez, 2014). Se inicia el procedimiento preparando las soluciones que van a formar la pasta a depositar. Se pesan los reactivos que se van a emplear y se utilizan los solventes adecuados. Con las soluciones preparadas, se procede a unificarlas en un solo recipiente de manera lenta y constante. Finalmente se evaporan los solventes utilizados para que la solución adquiera una textura de emulsión/pasta similar al de la miel líquida y pueda utilizarse para el depósito de películas sobre sustratos.

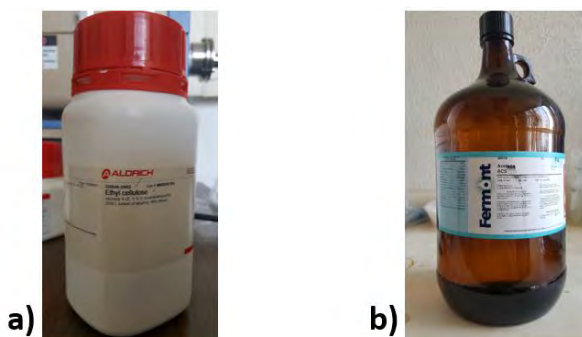


*Figura 3.19. Proceso de preparación de emulsión/pasta para depósito de fotoánodo.*

### 3.3.1.1 Preparación de soluciones

Utilizando la balanza analítica se pesan la cantidad requerida de los reactivos a emplear.

- La primera solución se prepara mezclando 0.8 gramos de material (una de las muestras seleccionadas) y se disuelve en 8 mL de alcohol etílico.
- Una segunda solución se hace utilizando 0.16 gramos de Etil celulosa (un material empleado para espesar y generar volumen en la preparación de pastas y/o emulsiones) en 2 mL de acetona.



*Figura 3.20. Algunos reactivos químicos empleados en la preparación de la pasta/emulsión de depósito, a) Etil celulosa, b) solvente orgánico Acetona.*

### 3.3.1.2 Preparación de emulsión

La solución de alcohol etílico y el material se mezcla en pequeñas cantidades progresivamente con 4.5 gramos de Terpeneol ( $\alpha$ -Terpeneol es un alcohol Monoterpeno) mientras se revuelve vigorosamente.

Finalmente, esta mezcla se combina con la solución de acetona y Etil celulosa, en porciones pequeñas y revolviéndola durante todo el proceso.



*Figura 3.21. Reactivo Terpineol empleado.*

### 3.3.1.3 Evaporación de solvente

La apariencia final de la emulsión/pasta debe ser viscosa con una textura similar al de la miel líquida (aproximadamente 1000 cP<sup>1</sup>). Para esto, se debe evaporar los solventes empleados en las soluciones utilizando un rotavapor o evaporador rotatorio, como el que se muestra en la figura 3.22.



*Figura 3.22. Evaporador rotatorio RV 10 Basic de IKA®.*

El equipo que se empleó fue un evaporadorrotatorio RV 10 Basic de IKA®. Este evaporador nos permite programar la velocidad (20-280 rpm) y el tiempo de rotación. También cuenta con una tina de calentamiento que nos permite controlar la temperatura del agua

También cuenta con un sistema de vacío que proporciona entre 65 a 80 kPa de presión. Los recipientes empleados para la preparación de la emulsión alcanzan una presión de vacío de hasta los 65 kPa, por lo que de acuerdo a las curvas de presión de vapor (Anexo B) para el alcohol etílico, la temperatura de cambio de fase (evaporación) es de aproximadamente 68 °C.

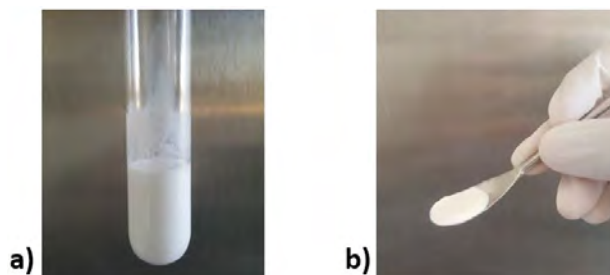
Para iniciar el proceso de evaporación se configura la tina de calefacción del evaporador a 68 °C, el controlador de rotación se pone a una velocidad de 20 rpm, se coloca el recipiente

---

<sup>1</sup> Centipoise (cP), viscosidad dinámica



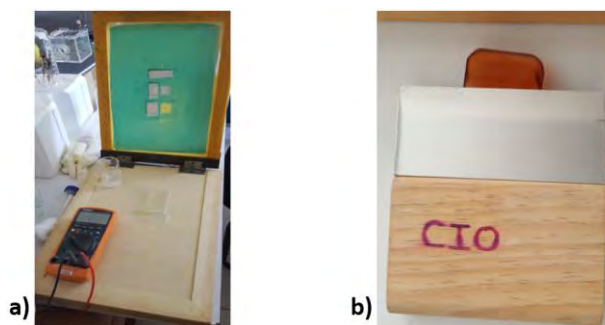
con la emulsión (aplicando el sistema de vacío y el de refrigeración para condensar los gases evaporados) y utilizando el sistema de elevación integrado se posiciona de forma que el recipiente haga contacto con el agua. Se programa un tiempo estimado de 1 hora de rotación para obtener la textura requerida. Se procura que el recipiente este en contacto con el agua durante todo el proceso.



*Figura 3.23. Ejemplo de a) Emulsión resultante, b) textura de la emulsión después del proceso de evaporación.*

### 3.3.2 Depósito de fotoánodo

Con la disposición del material preparado en pasta se procede a realizar los depósitos. El método de depósito empleado fue el de Screen-printing (Sección 2.5.2.1), por las ventajas de: Bajo costo, flexibilidad del área a depositar, facilidad de la técnica, baja cantidad de material requerido para realizar el depósito y menor cantidad de material de residuo. El equipo de screen-printing que se empleó se muestra en la figura 3.24 con una malla 120 por cm, especial para el depósito de películas porosas utilizando una emulsión/pasta del material (Sección 3.3.1) (Godoy-Montero, 2016).



*Figura 3.24. a) Equipo de screen-printing empleado para el depósito de películas, b) Racleta<sup>2</sup>.*

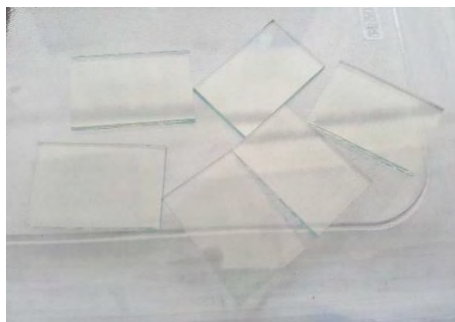
El equipo de serigrafía cuenta con distintas mascarar para el depósito de material con áreas diferentes dependiendo del sustrato que se vaya a emplear (1x1 cm, 1x1.5 cm, 2x2 cm). El área elegida fue de 2 x 2 cm. Los sustratos que se utilizaron, son de vidrio con una película

---

<sup>2</sup> Formada por una pieza de madera o metal con una tira de caucho. Utilizada para esparcir el material sobre el bastidor repartiéndola uniformemente en el proceso de estampado.

de material conductor FTO (Fluorine doped Tin Oxide) de 3 x 2 cm de área y una resistencia por área de 7 ohm/área (figura 3.25) de la marca Sigma-Aldrich®.

El vidrio con recubrimiento de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) es eléctricamente conductor e ideal para su uso en una amplia gama de dispositivos, incluidas aplicaciones tales como: Optoelectrónica, pantallas táctiles, fotovoltaica de capa fina, ventanas de bajo consumo, blindaje RFI / EMI y otras aplicaciones electro-ópticas y aislantes. El óxido de estaño dopado con flúor ha sido reconocido como un material muy prometedor porque es relativamente estable bajo condiciones atmosféricas, químicamente inerte, mecánicamente duro, resistente a altas temperaturas, tiene una alta tolerancia a la abrasión física y es menos costoso que el óxido de indio y estaño (ITO).

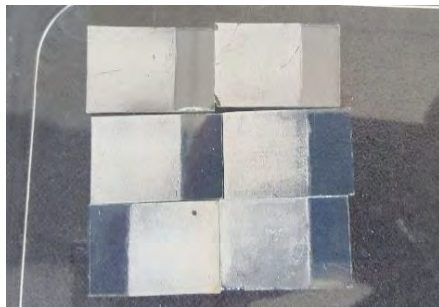


*Figura 3.25. Sustratos de vidrio con FTO de 2x3 cm.*

Se adapta el sustrato conductor con ayuda de portaobjetos de vidrio en la posición en donde está la máscara de depósito, se coloca el material sobre el bastidor y se esparce uniformemente sobre la máscara.

El proceso consistió en la aplicación de cinco capas para formar la película de material. Un tratamiento térmico a 100 °C por media hora se aplicó entre capas para evitar la deformación y el levantamiento del material ya depositado. Después de aplicar la última capa el tratamiento térmico que se emplea incrementa a 450 °C durante una hora.

Se prepararon 6 depósitos por cada material (24 depósitos en total) y se eligieron las 4 mejores (18 muestras al final), aquellos que tuvieron la mejor homogeneidad y uniformidad de la película (figura 3.26).



*Figura 3.26. Muestras de depósitos finalizados.*

Con ayuda de pinzas eléctricas tipo caimán, cable de cobre recubierto, pintura conductora de plata y cinta de aislar líquida se completó la construcción de los fotoánodos con los sustratos seleccionados (figura 3.27).



*Figura 3.27. Fotoánodos terminados.*

### 3.3.3 Caracterización de los fotoánodos

Para conocer el rendimiento de los fotoánodos fabricados, se procedió a realizar algunas pruebas fotoelectroquímicas y fotoelectrocatalíticas. Existen diversas técnicas que permiten conocer la eficiencia de estos parámetros en los materiales al controlar una variable eléctrica.

#### 3.3.3.1 Voltametría lineal de barrido

El término de voltametría se refiere a un grupo de métodos electroanalíticos en los cuales se recopila información acerca del analito<sup>3</sup> al medir la corriente en una celda electroquímica en función del potencial aplicado en condiciones que estimulan la polarización del electrodo de trabajo (WE).

La voltametría lineal de barrido (VLB) es uno de los métodos voltamétricos más sencillos y consiste en la variación de potencial aplicado al electrodo de trabajo (WE) a una velocidad de barrido fija, obteniéndose un voltamograma que representa la variación de la corriente en función del potencial aplicado (Mata, 2018).

#### 3.3.3.2 Electrólisis a potencial eléctrico controlado

La electrólisis a potencial eléctrico controlado es una técnica más selectiva que permite estudiar procesos de óxido/reducción a potenciales fijos. Consiste en mantener fijo el potencial del cátodo durante todo el proceso electrolítico, hasta que únicamente la especie reducida esté presente en la solución. El fenómeno de electrólisis, de manera general, es la descomposición química de una sustancia producida por el paso de una corriente eléctrica. Para reproducir este fenómeno se requiere de un electrolito, una solución que puede ser ácida

---

<sup>3</sup> Término utilizado sobre todo en la química analítica, análisis químico, etc., donde hace referencia a una sustancia, la cual puede ser un ion, un elemento, o incluso un compuesto determinado,

o una solución básica, en un recipiente donde se colocan dos electrodos para establecer una diferencia de potencial eléctrico.

Utilizando curvas de intensidad de corriente a diferentes potenciales (voltamogramas lineales) se determina el potencial adecuado para realizar el proceso.

La utilización de un Potenciostato proporcionará un valor constante de voltaje al electrodo de trabajo (de acuerdo al proporcionado por el voltamograma) y se obtendrán gráficas de curvas de densidad de corriente las cuales variarán conforme tiene lugar el proceso de electrólisis (Gutiérrez-Dulce, 2012).

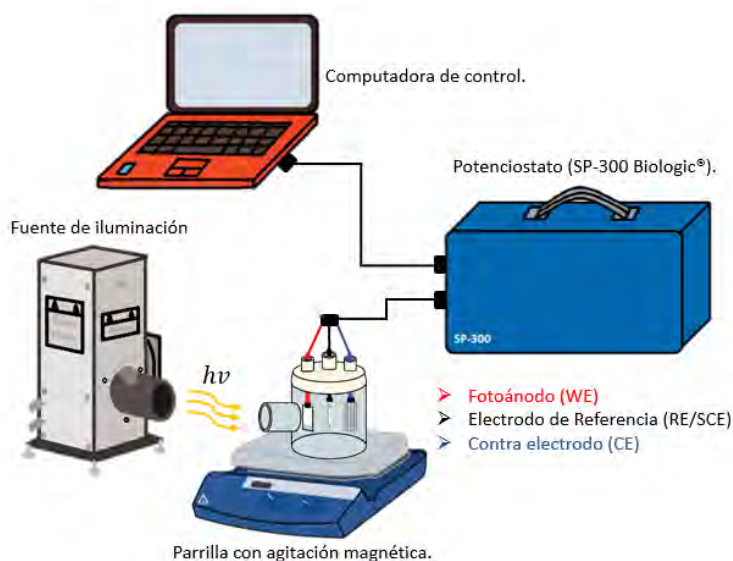
### 3.3.3.3 Caracterización fotoelectroquímica

Para llevar a cabo la caracterización fotoelectroquímica se utilizó un Potenciostato SP-300 Biologic®, un Electrodo de Calomel Saturado (SCE) como electrodo de referencia (RE), un electrodo de malla de platino como contra electrodo (CE), y utilizando los fotoánodos de vidrio conductor con los depósitos de los materiales sintetizados (electrodo de trabajo, WE). En la figura 3.28 se observa el arreglo experimental utilizado.

Se utilizó un depósito de vidrio Pyrex como celda fotoelectroquímica con una ventana óptica de cuarzo adaptada que es transparente a la radiación emitida por la fuente de luz (180-2800 nm) y con tres entradas adaptadas para los electrodos (WE, RE, y CE).

Una parrilla con agitación magnética C-MAG HS 7 de la marca IKA® se utilizó para mantener la homogeneidad del electrolito durante el proceso de medición.

El equipo de control y de adquisición de datos fue una computadora de la marca Lenovo® modelo Ideapad 110 con procesador Intel® Celeron N3060.



**Figura 3.28.** Esquema de arreglo experimental utilizado para la caracterización fotoelectroquímica utilizando el método de voltimetría lineal de barrido.

La fuente de iluminación que se empleó es una lámpara de Xenón de arco de aproximadamente 5800K con potencia de 75W de la marca Newport® con una curva espectral de 180 a 2500 nm de longitud de onda. Se utilizó una fuente de poder universal para lámparas de arco 68805 de la marca ORIEL® (40-200 W) y un Housing (carcasa) para lámparas de arco 66002 (30-250 W) también de la marca ORIEL® (figura 3.29).



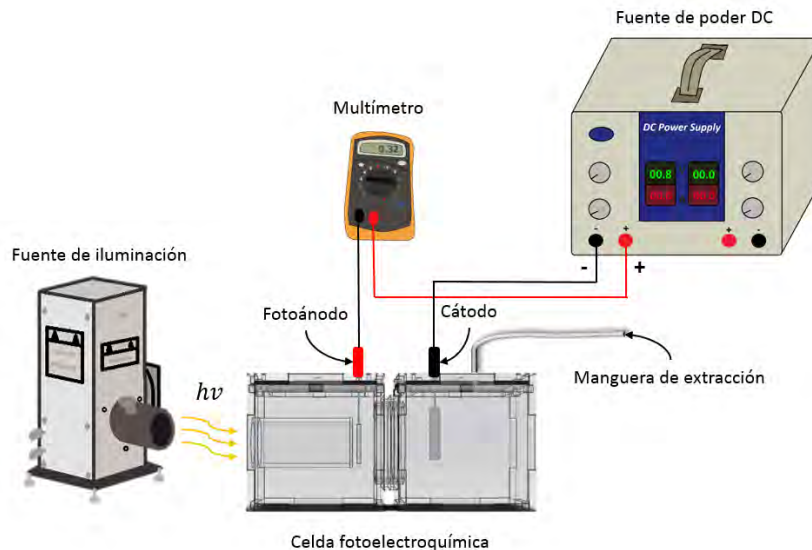
*Figura 3.29. Fuente de iluminación (Lámpara XE 75W Newport®, Carcasa para lámparas de arco 50-250 W y Fuente de alimentación universal (40-200 W) ORIEL® Corporation).*

Las mediciones de Voltametría de barrido lineal se realizaron utilizando el arreglo experimental ilustrado en la figura 3.28. El electrolito que se empleó para realizar las mediciones fue Sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) con pH 1. Se colocó el electrodo de trabajo (WE, cada uno de los 4 fotoánodos seleccionados), el electrodo de referencia (RE, SCE) y el contraelectrodo (malla recubierta de platino). Una primera medición se realizó utilizando un fotoánodo de  $\text{BaZrO}_3$  para observar su comportamiento, empelando un barrido de 0 a 1 V. Posteriormente se configuraron los parámetros de la medición de barrido lineal hasta 0.8 V y en circuito abierto (OC). Cada uno de los barridos realizados para cada respectivo fotoánodo fue con presencia de luz y sin iluminación.

A partir de las mediciones de Voltametría de barrido lineal se procedió a observar los efectos de ausencia y presencia de luz en los fotoánodos a partir de la corriente fotoinducida por el proceso de fotocatalisis. Estas mediciones también se realizaron empleando el arreglo experimental de la figura 3.28 y utilizando el electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con pH 1. Se utilizó la lámpara de Xenón, donde el efecto de presencia y ausencia de luz se llevó a cabo de manera manual y en intervalos de 10 s (20 s por ciclo) durante al menos 120 s.

### 3.4 Producción de hidrógeno

Después de obtener y conocer los parámetros de voltaje y corriente de los fotoánodos seleccionados, se procedió a realizar los experimentos de síntesis de hidrógeno. El arreglo experimental empleado se ilustra en la figura 3.30. Este arreglo consistió en alinear ópticamente la fuente de iluminación (Lámpara de Xenón de 75 W) con la ventana óptica de Fused Silica de la celda fotoelectroquímica para hacer incidir la luz sobre el fotoánodo. Para completar el circuito externo y aplicar el voltaje de apoyo se conectó un multímetro en serie entre el fotoánodo y la fuente de voltaje (Para monitorear las variaciones de corriente fotoinducida) y finalmente, la fuente de voltaje con el cátodo (Se utilizó una barra de grafito del 99.9% de Sigma-Aldrich®).



**Figura 3.30.** Arreglo experimental empleado para la síntesis de hidrógeno utilizando la celda electroquímica.

La preparación del experimento consistió en:

- Colocar los electrodos dentro de la celda electroquímica (Fotoánodo: material sin dopar, con 0.2% de Ce, con 1% de Ce, y con 0.5% de Eu; Cátodo: Barra de grafito). Los depósitos de la celda se llenaron con electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con pH 1 cubriendo los electrodos, una membrana se colocó entre los depósitos para procurar la separación de los gases generados.
- Los electrodos se conectaron a una fuente de voltaje. Un multímetro se conectó en serie entre el fotoánodo y el lado positivo de la fuente de voltaje para observar la variación de la corriente durante el experimento. El voltaje de apoyo aplicado está en función a los resultados obtenidos en las mediciones de voltametría lineal (Sección 4.4).
- La fuente de iluminación se posicionó del lado de la ventana óptica de la celda para irradiar el fotoánodo. Antes de iniciar los experimentos, se dejó estabilizar la fuente de Xenón por 5 minutos.
- La manguera de extracción de gases se introdujo en arreglo formado por una probeta graduada invertida con agua, sumergida parcialmente en un recipiente de vidrio con agua. Para poder cuantificar el hidrógeno fotogenerado.
- Cada experimento tuvo una duración de 4 horas. Se monitoreo la variación de corriente con y sin luz, y la evolución del hidrógeno fotogenerado en intervalos de 20 minutos.

## Capítulo 4. Resultados

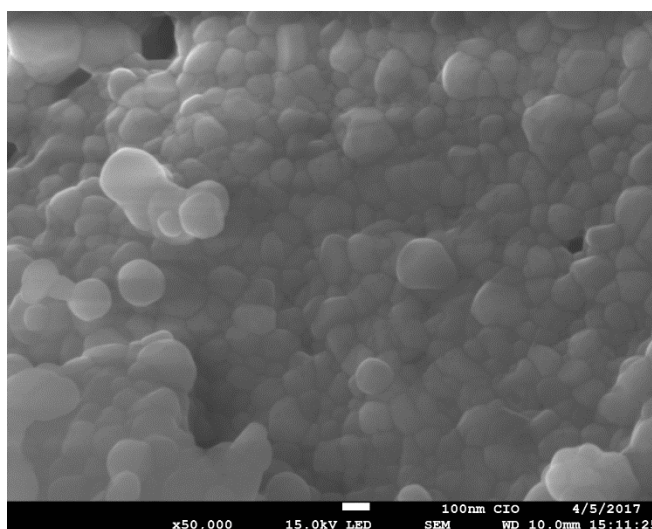
---

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los materiales utilizando las técnicas de SEM, EDS, XRD, espectrofotometría UV-Vis para conocer algunos parámetros como: Morfología, composición elemental, estructura cristalográfica, y band gap. Los resultados de la caracterización de los fotoánodos utilizando las técnicas de voltametría lineal de barrido para conocer las curvas de trabajo y fotoactividad de los materiales. Finalmente, se muestran los datos obtenidos del método de síntesis de hidrógeno.

### 4.1 Caracterización morfológica

Utilizando el microscopio electrónico de barrido de emisión Schottky Field, JMS 7800F de JEOL® se tomaron imágenes de la superficie de todas las muestras a diferentes ampliaciones (x10, 000, x25, 000, x50, 000, x100, 000, x150, 000). El software del equipo también permite realizar mediciones para graficar el porcentaje de los elementos que conforman el material (EDS) a medir para conocer su distribución.

En la figura 4.1 se puede observar la morfología del material sin dopar ( $\text{BaZrO}_3$ ) el cual posee una buena homogeneidad, alta compactación, de acuerdo a otros autores como Watanabe (2014), Thitirat (2017), entre otros. Además de un tamaño de partícula que puede estimarse por debajo de los 100 nm y que se aglomeran para formar una estructura compacta.



*Figura 4.1. Imagen SEM con magnificación de x50, 000 de  $\text{BaZrO}_3$  sin dopar.*

En la gráfica EDS (figura 4.2) puede observarse la presencia de los elementos esperados en el material como oxígeno (mayor porcentaje), de los metales Ba y Zr (menor porcentaje) y la presencia de otros elementos como sodio (Na) en una cantidad muy pequeña.

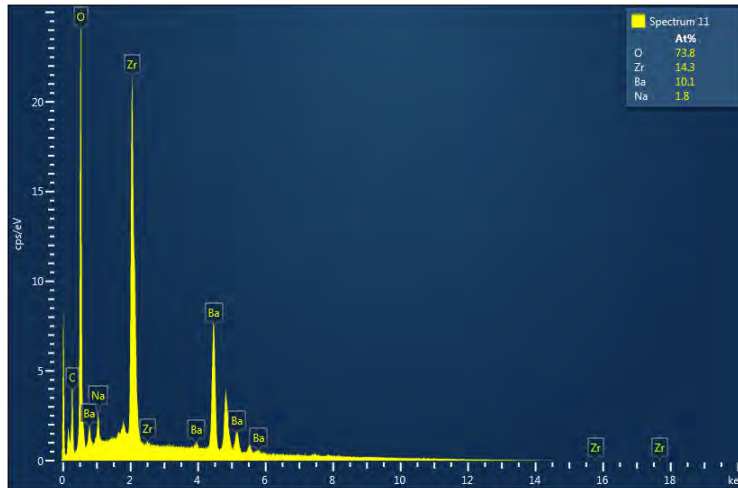


Figura 4.2. Gráfica de composición EDS de  $BaZrO_3$  sin dopar.

Para las muestras dopadas con Iterbio (Yb) se puede observar que la morfología y homogeneidad del material cambió levemente e incrementó más la compactación de las partículas, conforme el aumento en el porcentaje de dopaje (figura 4.3).

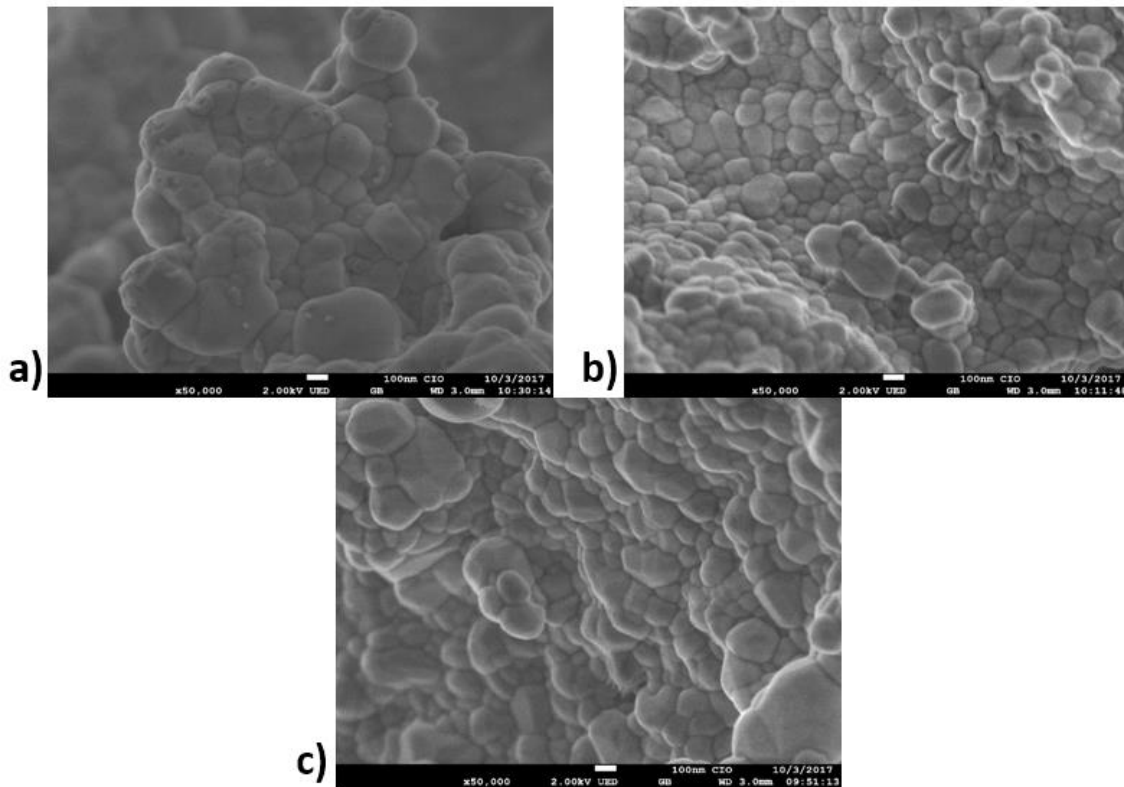


Figura 4.3. Imágenes SEM con magnificación de 50, 000 de a)  $BaZrO_3:0.2\% \text{ Yb}$ , b)  $BaZrO_3:0.5\% \text{ Yb}$ , c)  $BaZrO_3:1\% \text{ Yb}$ .



## Capítulo 4. Resultados.

En la gráfica EDS del material dopado con iterbio al 0.5% podemos observar los elementos característicos (Ba, Zr y O), y la presencia del elemento dopante (Yb al 0.6%) y un compuesto adicional (Na) subproducto (figura 4.4).

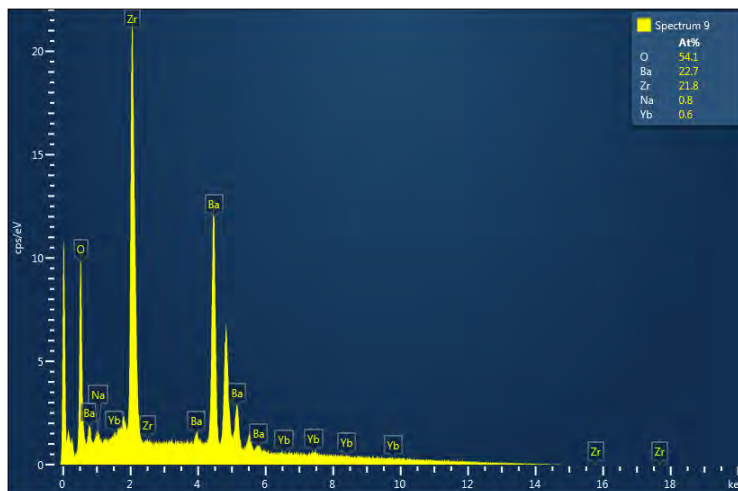


Figura 4.4. Gráfica de composición EDS de  $BaZrO_3:0.5\% Yb$ .

En las imágenes SEM de los ejemplares dopados con europio (Eu) (figura 4.5) se visualiza que la morfología del material se modificó radicalmente (optando formas similares a las de un malvavisco) debido a la presencia de este.

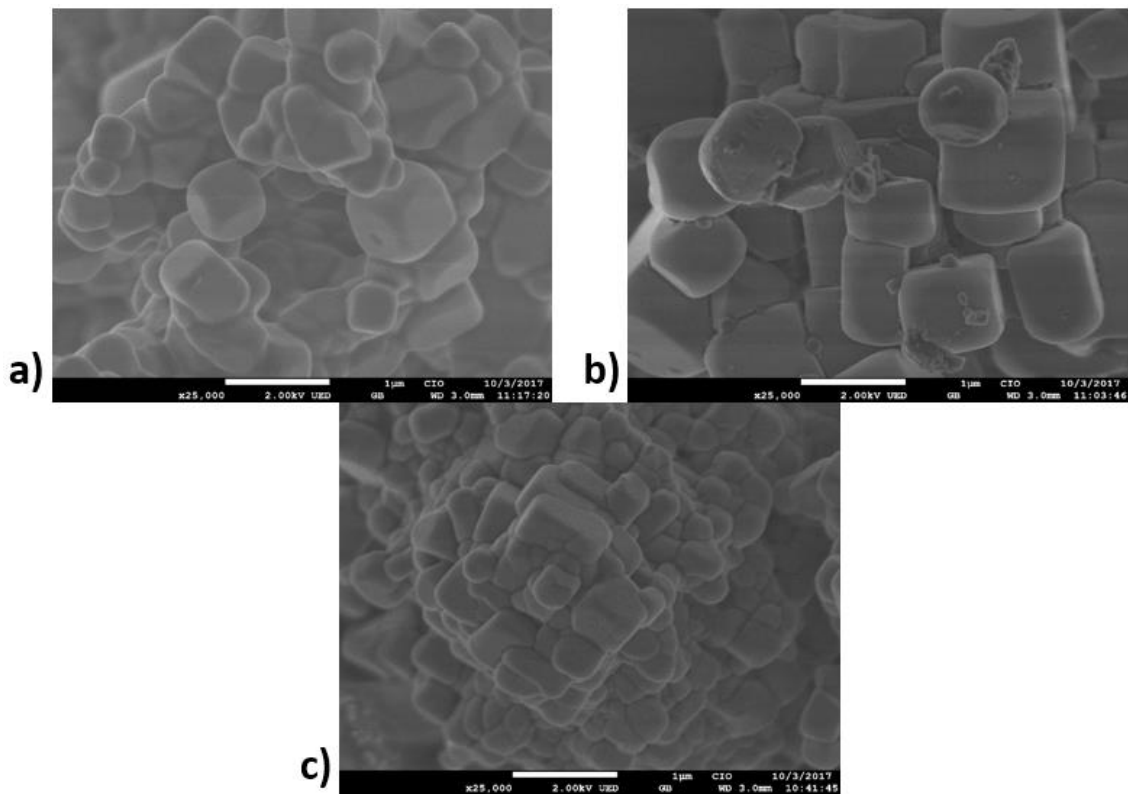


Figura 4.5. Imágenes SEM con magnificación de  $\times 25,000$  de a)  $BaZrO_3:0.2\% Eu$ , b)  $BaZrO_3:0.5\% Eu$ , c)  $BaZrO_3:1\% Eu$ .

## Capítulo 4. Resultados.

La homogeneidad y el tamaño de partícula se ven también afectados conforme se incrementó el porcentaje de dopaje, teniendo partículas con medidas menores a  $1\ \mu\text{m}$  y relativamente uniformes.

En la gráfica EDS de la muestra dopada con 0.5% de Eu se obtienen mediciones de los elementos de la estructura básica de la perovskita (Ba, Zr y O) y del elemento dopante (Yb, con 0.4%). Adicionalmente se observa un pequeño pico de otro elemento (Na) (figura 4.6).

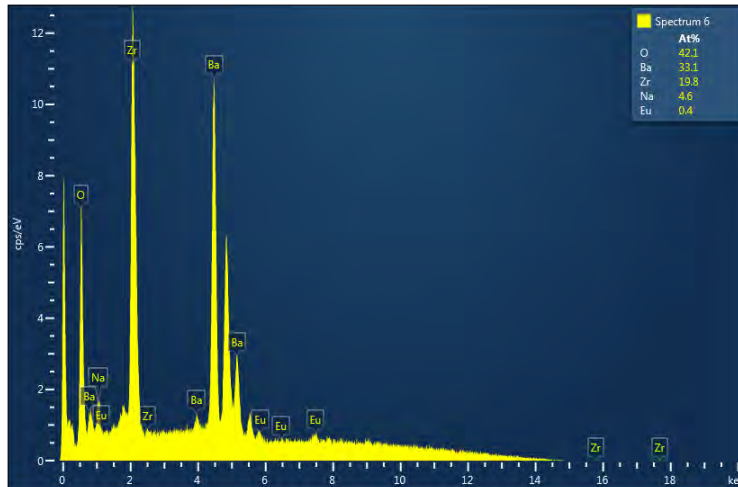


Figura 4.6. Gráfica de composición EDS de  $\text{BaZrO}_3:0.5\% \text{Eu}$ .

En las tomas SEM del material dopado con Cerio (Ce) se puede apreciar, al igual que aquellas dopadas con europio (Eu), que la morfología de las partículas se vio afectada por la sustitución de los iones dopantes en la estructura básica. La homogeneidad y el tamaño de partícula también se vieron levemente afectadas por el porcentaje de dopaje, pero de manera distintas que los ejemplares con europio. El tamaño de partícula se estima de entre 100 nm a  $1\ \mu\text{m}$  (figura 4.7), pero sigue mostrándose con aglomerados compuestos de partículas unidas entre sí.

La grafica elemental para los modelos con Cerio (figura 4.8), muestra la presencia de los elementos del Circonato de bario (Ba, Zr y O), pero a diferencia de las anteriores (Yb y Eu), el equipo no detectó la presencia del material dopante. También se observan pequeños picos correspondientes a sodio y fósforo (Na, P).

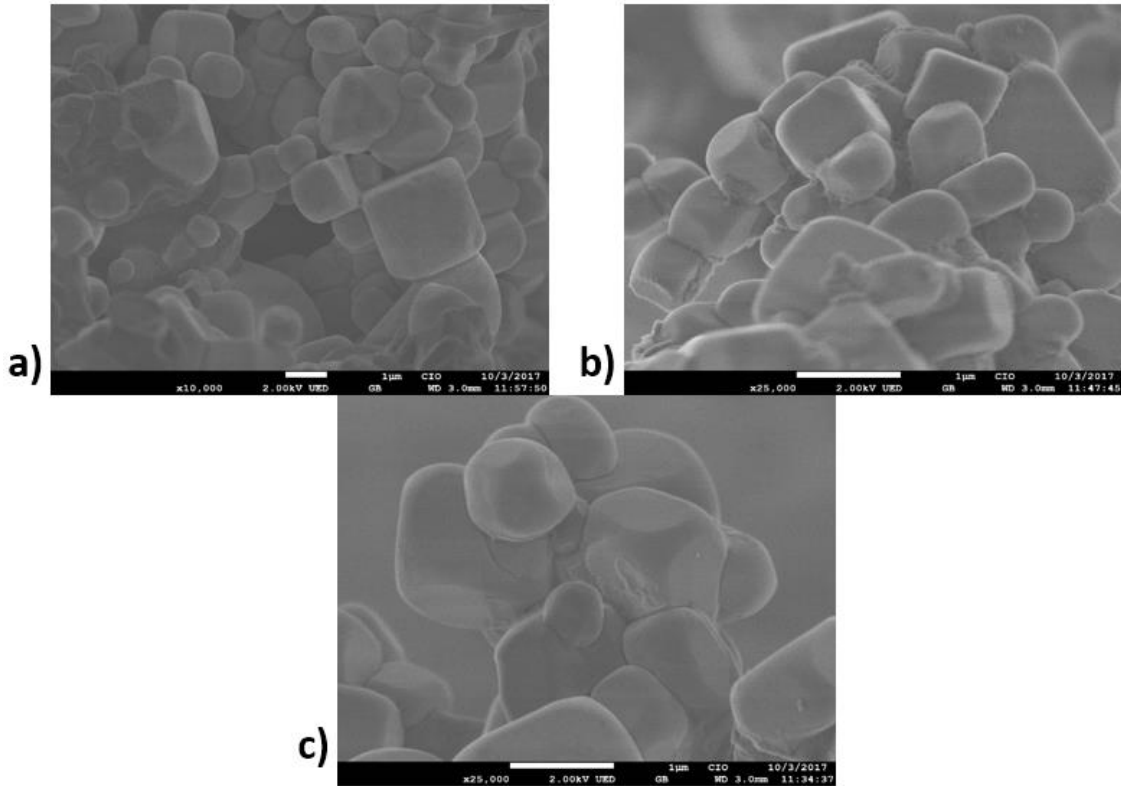


Figura 4.7. Imágenes SEM con magnificación de x25, 000 de a)  $\text{BaZrO}_3:0.2\% \text{ Ce}$ , b)  $\text{BaZrO}_3:0.5\% \text{ Ce}$ , c)  $\text{BaZrO}_3:1\% \text{ Ce}$ .

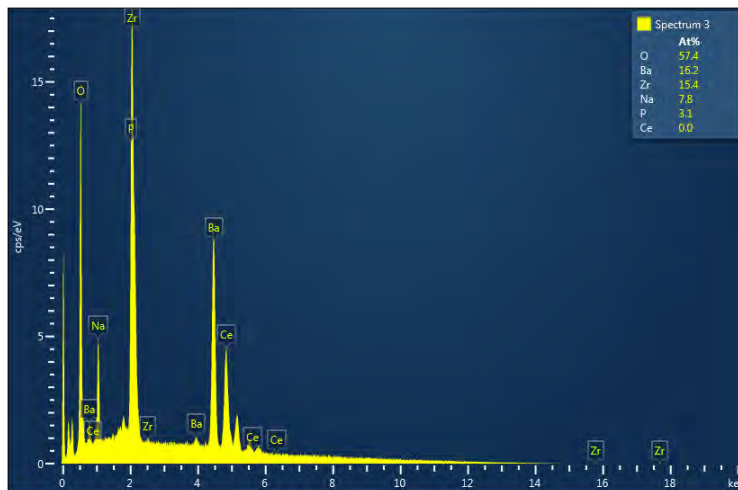


Figura 4.8. Gráfica de composición EDS de  $\text{BaZrO}_3:0.5\% \text{ Ce}$ .

Con las imágenes tomadas se pudo realizar la comparación de la morfología de los materiales y si esta cambia conforme al elemento y el porcentaje utilizado para dopar el material. Con las gráficas EDS, además de conocer la distribución en porcentaje de los elementos, existe la posibilidad de observar los elementos dopantes (afectada por la resolución del equipo y la pequeña cantidad del dopante) y la pureza del material. Así mismo, se comparó la morfología del material con lo ya reportado por Dongling (2014), Thitirat (2017), y Watanabe (2014).

También pudo observarse uniformidad en el tamaño de partícula y en todos los casos se observan estructuras poco porosas y muy compactas lo cual permite tener mayor cantidad de partículas aglomeradas para llevar a cabo las reacciones químicas de fotocatalisis y aumentar su rendimiento.

## 4.2 Caracterización optoelectrónica

Con los datos de reflectancia difusa obtenidos del espectrofotómetro UV-Vis-NIR Lambda 900 de Perkin Elmer Instrument® se calcularon los valores de band gap de las muestras utilizando la relación de Kubelka-Munk (capítulo 3). Se desarrolló un programa que leyera los archivos del equipo, realizará los cálculos y graficará los resultados de los datos utilizando el lenguaje estructurado de alto nivel de Matlab® (Anexo C). En la figura 4.9 se muestran las curvas de band gap algunos materiales y la curva de referencia (BaZrO<sub>3</sub> sin dopar).

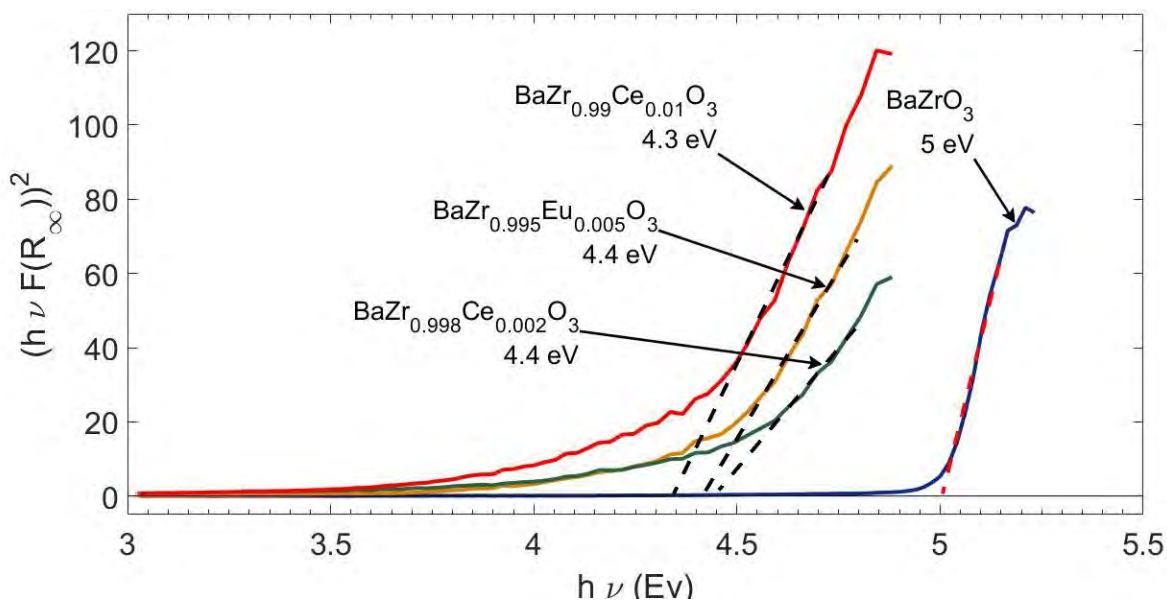


Figura 4.9. Curvas de Band-gap utilizando la relación de Kubelka-Munk.

Todos los resultados de las muestras se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resultados obtenidos del cálculo de band-gap utilizando la relación de Kubelka-Munk.

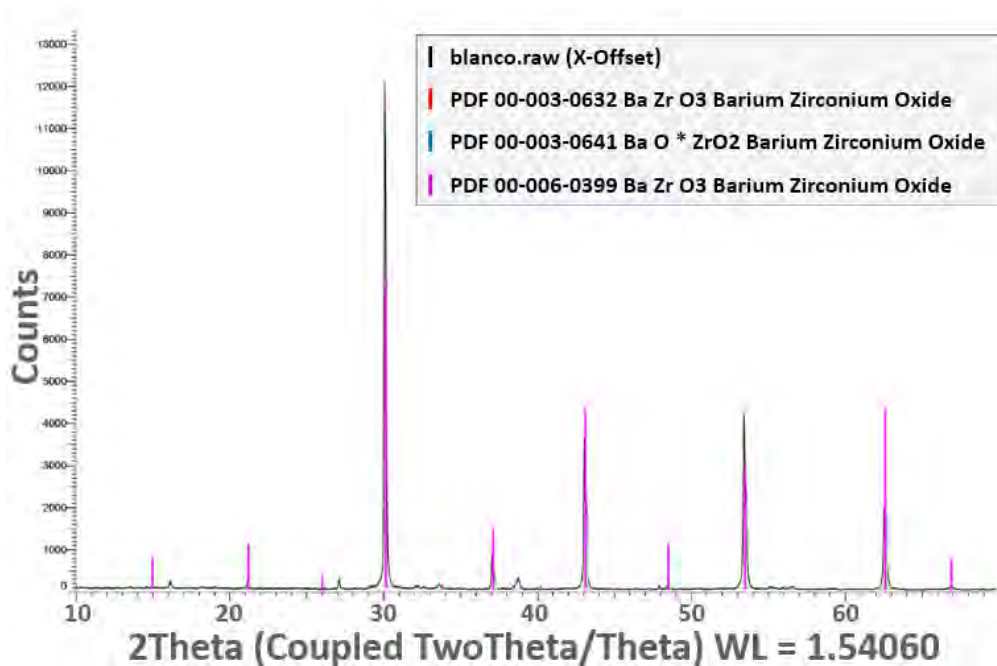
Material	BaZrO <sub>3</sub> sin dopar	Con 0.2% Yb	Con 0.5% Yb	Con 1% Yb	Con 0.2% Eu	Con 0.5% Eu	Con 1% Eu	Con 0.2% Ce	Con 0.5% Ce	Con 1% Ce
Band gap (eV)	5	~ 5	~ 5	~ 5	~ 5	4.4	~ 5	4.4	~ 5	4.3

En la tabla 4.1 se observa que las muestras (0.5% Eu, 0.2% Ce y 1% Ce) mostraron una reducción en el band-gap acercándose al ancho del espectro visible y por esta razón fueron

los materiales seleccionados (además de la muestra sin dopar) para continuar con la siguiente fase de la experimentación la cual es la fabricación de los fotoánodos y las pruebas de síntesis de hidrógeno.

### 4.3 Caracterización cristalográfica

Con los datos obtenidos del equipo de XRD 2D PHASER de BRUKER® se puede conocer información del material como: Grupo espacial, configuración de estructura, simetría de cristal entre otros. Se utiliza el software del equipo para realizar una comparación de los picos característicos obtenidos de la medición con los de la biblioteca de datos que tiene integrada donde al menos debe haber una coincidencia de 4 picos característicos. Estos archivos contienen información proveniente de publicaciones, revistas científicas, instituciones de investigación, etc. para definir el tipo de material que se ha sintetizado.



*Figura 4.10. Caracterización de picos característicos de la muestra de BaZrO<sub>3</sub> sin dopar.*

Las mediciones muestran una coincidencia (para las 10 muestras) con el documento PDF 00-006-0399 (Anexo D) que corresponde al Circonato de bario (BaZrO<sub>3</sub>) como se muestra en la figura 4.10, Adicionalmente los ejemplares dopados con iterbio (Yb) también coinciden con el PDF 01-075-9192 (Anexo E) que corresponde al Circonato de bario dopado con iterbio (BaZr<sub>1-y</sub>Yb<sub>y</sub>O<sub>3</sub>) de la figura 4.11.

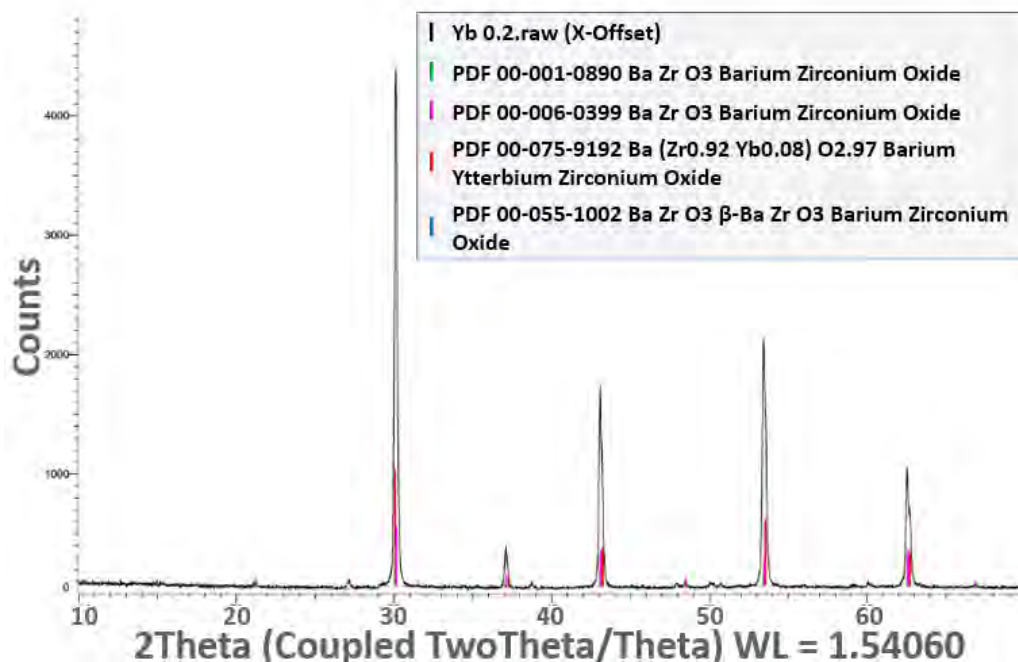


Figura 4.11. Caracterización de picos característicos de la muestra de  $BaZrO_3:0.2\% Yb$ .

En la tabla 4.2 se muestran los datos cristalográficos de todos los materiales obtenidos de los archivos PDF.

Tabla 4.2. Parámetros cristalográficos de los materiales.

Material	Grupo espacial	Estructura cristalina	Simetría	Compuesto	Estructura de compuesto
<b>BaZrO<sub>3</sub></b> sin dopar	Pm-3m	Cúbica	Centrosymmetric	Barium Zirconium Oxide	BaZrO <sub>3</sub>
<b>BaZrO<sub>3</sub>:0.2% Yb</b>	Pm-3m	Cúbica	Centrosymmetric	Barium Zirconium Oxide /Ytterbium	BaZrO <sub>3</sub> / BaZr <sub>1-y</sub> Yb <sub>y</sub> O <sub>3</sub>
<b>BaZrO<sub>3</sub>:0.5% Yb</b>	Pm-3m	Cúbica	Centrosymmetric	Barium Zirconium Oxide /Ytterbium	BaZrO <sub>3</sub> / BaZr <sub>1-y</sub> Yb <sub>y</sub> O <sub>3</sub>
<b>BaZrO<sub>3</sub>:1% Yb</b>	Pm-3m	Cúbica	Centrosymmetric	Barium Zirconium Oxide /Ytterbium	BaZrO <sub>3</sub> / BaZr <sub>1-y</sub> Yb <sub>y</sub> O <sub>3</sub>

Material	Grupo espacial	Estructura cristalina	Simetría	Compuesto	Estructura de compuesto
<b>BaZrO<sub>3</sub>:0.2% Eu</b>	Pm-3m	Cúbica	Centrosymmetric	Barium Zirconium Oxide	BaZrO <sub>3</sub>
<b>BaZrO<sub>3</sub>:0.5% Eu</b>	Pm-3m	Cúbica	Centrosymmetric	Barium Zirconium Oxide	BaZrO <sub>3</sub>
<b>BaZrO<sub>3</sub>:1% Eu</b>	Pm-3m	Cúbica	Centrosymmetric	Barium Zirconium Oxide	BaZrO <sub>3</sub>
<b>BaZrO<sub>3</sub>:0.2% Ce</b>	Pm-3m	Cúbica	Centrosymmetric	Barium Zirconium Oxide	BaZrO <sub>3</sub>
<b>BaZrO<sub>3</sub>:0.5% Ce</b>	Pm-3m	Cúbica	Centrosymmetric	Barium Zirconium Oxide	BaZrO <sub>3</sub>
<b>BaZrO<sub>3</sub>:1% Ce</b>	Pm-3m	Cúbica	Centrosymmetric	Barium Zirconium Oxide	BaZrO <sub>3</sub>

Otro parámetro que se puede calcular es el tamaño de cristal del material aplicando la ecuación de Scherrer (ecuación 3.1). Utilizando nuevamente el lenguaje de programación Matlab® se hizo un programa para realizar los cálculos de tamaño de cristal utilizando los datos del espectrofotómetro de rayos X.

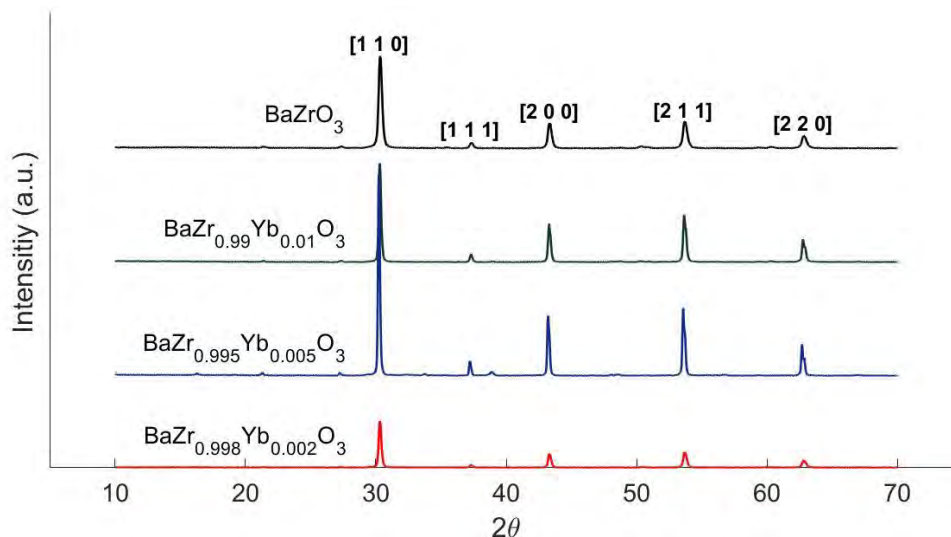


Figura 4.12. Picos característicos y planos cristalográficos de las muestras dopadas con Yb.

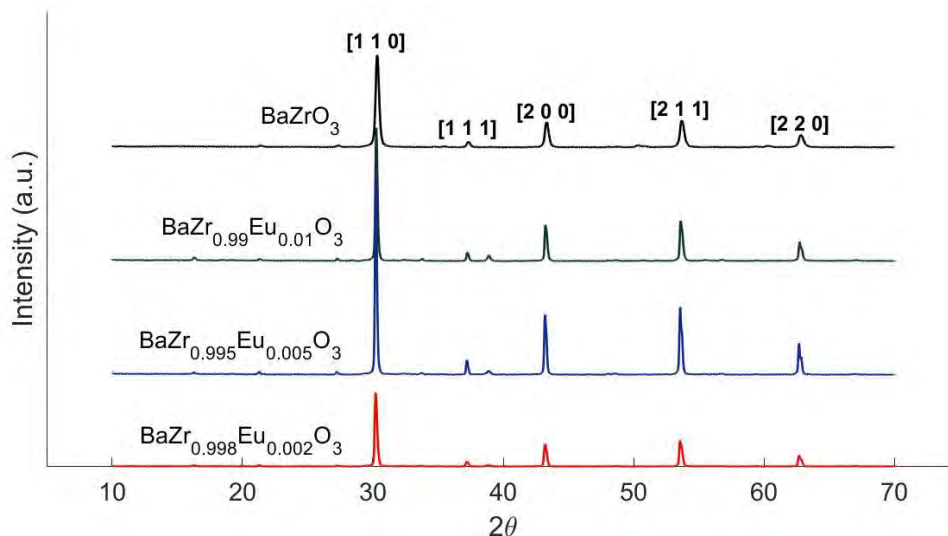


Figura 4.13. Picos característicos y planos cristalográficos de las muestras dopadas con Eu.

También se puede apreciar la aparición de algunos picos adicionales en los difractogramas, probablemente por la presencia de los elementos dopantes en el material (Eu, Ce e Yb) y que incrementan en intensidad conforme aumenta el porcentaje de dopaje.

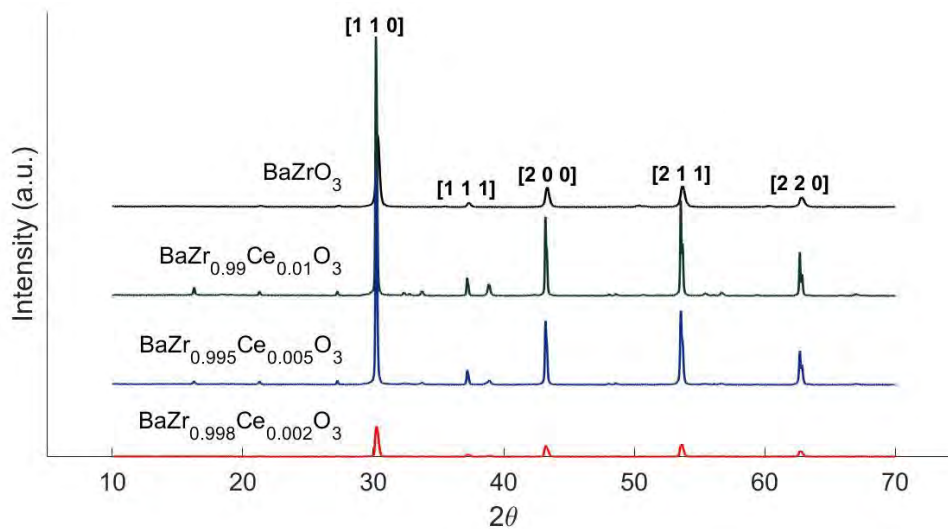


Figura 4.14. Picos característicos y planos cristalográficos de las muestras dopadas con Ce.

Las mediciones de tamaño de cristal de los materiales se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Resultados del tamaño de cristal obtenidos a partir de los difractogramas de rayos X.

Material	BaZrO <sub>3</sub> sin dopar	Con 0.2% Yb	Con 0.5% Yb	Con 1% Yb	Con 0.2% Eu	Con 0.5% Eu	Con 1% Eu	Con 0.2% Ce	Con 0.5% Ce	Con 1% Ce
Tamaño de cristal (nm)	33.05	49.81	58.99	43.43	54.12	58.99	48.01	68.24	64.58	33.96

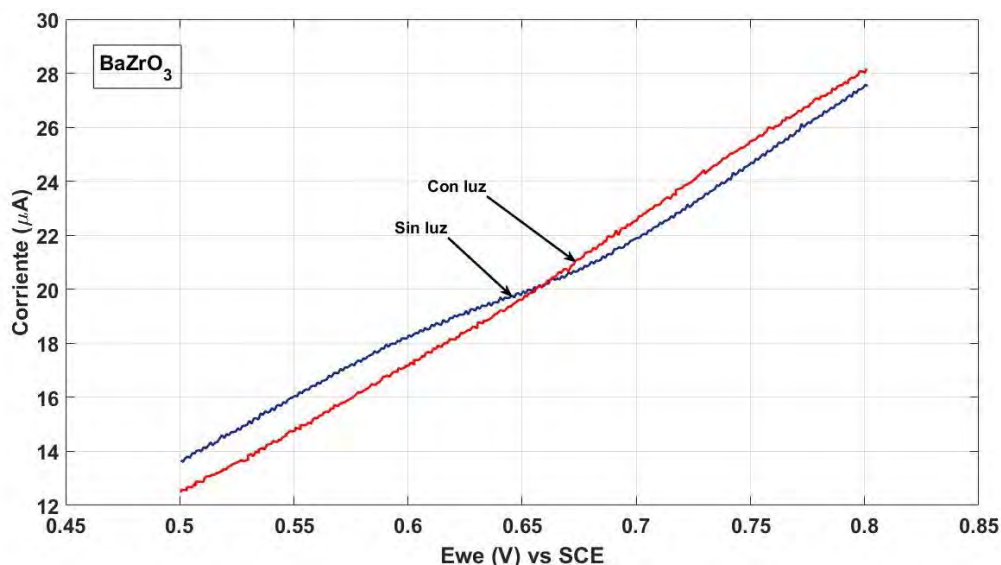


Todas las muestras (dopadas y sin dopar) mostraron los picos característicos del material Circonato de bario general ( $\text{BaZrO}_3$ ), su estructura cúbica simple y sus planos cristalográficos ( $[1\ 1\ 0]$ ,  $[1\ 1\ 1]$ ,  $[2\ 0\ 0]$ ,  $[2\ 1\ 1]$ ,  $[2\ 2\ 0]$ ) mostrados por algunos autores como (Yupeng, 2008) y que se ilustró en las figuras anteriores (figuras 4.12-4.14). Los tamaños de cristal están por debajo de los 100 nm, de acuerdo a literatura y al método de síntesis empleado (Borja, 2011). Estos resultados suponen un semiconductor candidato a usarse como fotocatalizador en la generación de hidrógeno mediante fotoelectrocatalisis.

### 4.4 Caracterización fotoelectroquímica

Las mediciones de voltametría lineal se emplean para estudiar el comportamiento fotoelectroquímico del material como electrodo de trabajo (fotoánodos: Sin dopar, con 0.2% de Ce, con 1% de Ce, y con 0.5% de Eu). La primera medición se realizó utilizando un fotoánodo de Cerio al 1% en el cual, se observó un incremento en la cantidad de fotocorriente conforme se incrementó el potencial, hasta alcanzar una meseta cerca de los 0.9 V, donde se observó un incremento más suave lo que demuestra que el campo eléctrico ayuda en la separación de los pares electrón-hueco (Chen et al., 2013). Cerca de 1 V hubo un leve decaimiento en la corriente y a los 1.3 V la corriente volvió a incrementar rápidamente, lo que revela que posiblemente la película del material presenta microporos en su morfología permitiendo una mayor conducción del sustrato conductor (FTO).

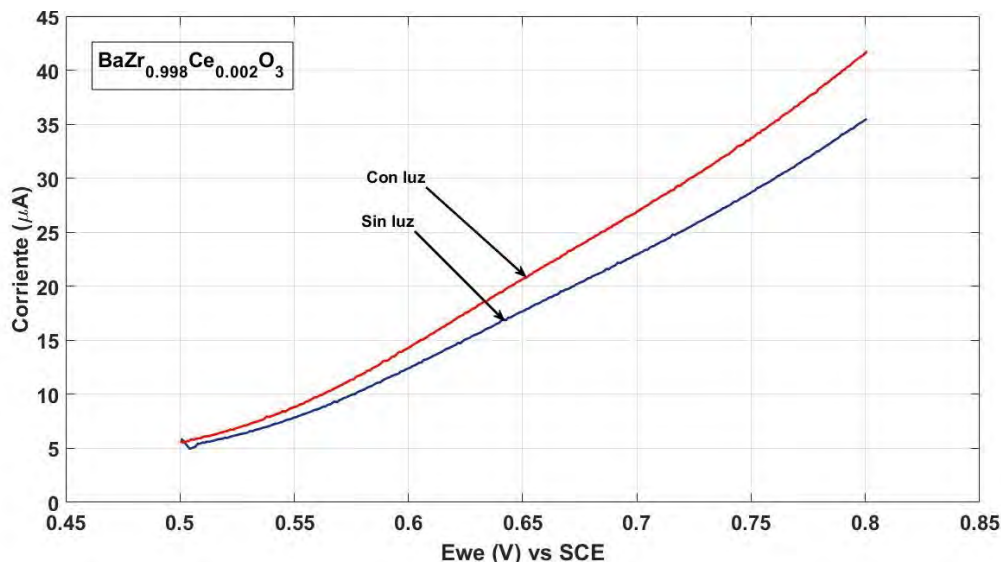
Con los resultados preliminares obtenidos se procedió a realizar las siguientes mediciones de las muestras con un barrido de entre 0.5 v a 0.8 V para poder observar su comportamiento con y sin presencia de iluminación. Para la muestra de  $\text{BaZrO}_3$  sin dopar (figura 4.15) se observó un incremento en la corriente de aproximadamente 16  $\mu\text{A}$ .



**Figura 4.15.** Curva de corriente en función del potencial aplicado al fotoánodo ( $\text{BaZrO}_3$  sin dopar) vs el electrodo de referencia de Calomel saturado.

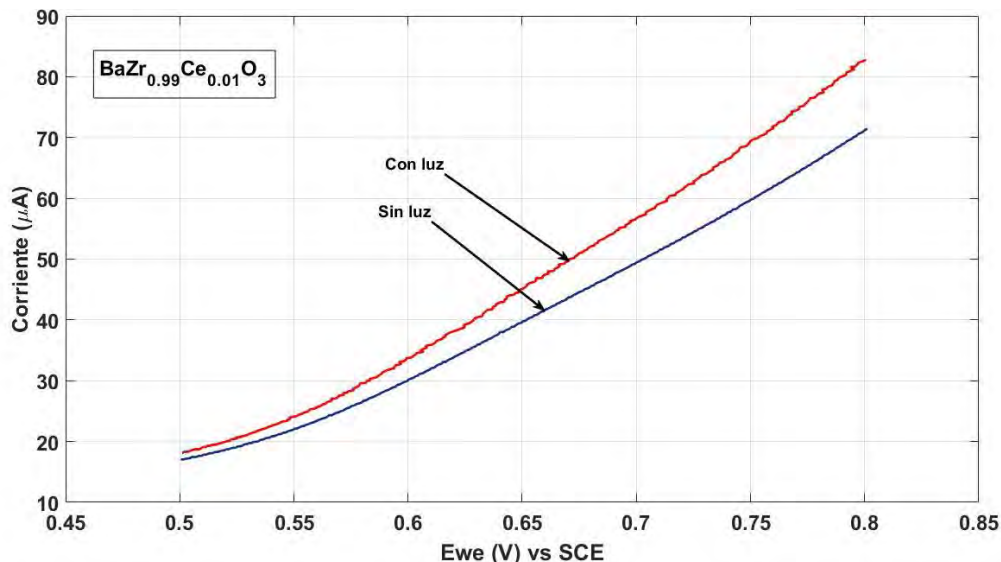
## Capítulo 4. Resultados.

Para la muestra dopada con 0.2% de Ce (figura 4.16) se observó un incremento de la corriente, de aproximadamente 35  $\mu\text{A}$ . Confirmando que la presencia del elemento dopante en el material modifica la conductividad de este.



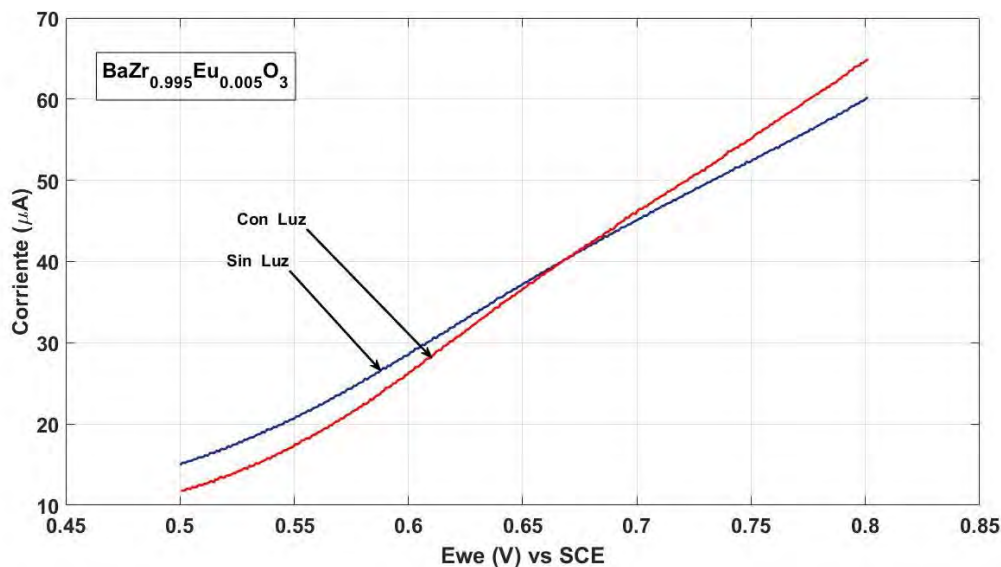
**Figura 4.16.** Curva de corriente en función del potencial aplicado al fotoánodo (muestra dopada con 0.2 de Ce) vs el electrodo de referencia de Calomel saturado.

El fotoánodo de material dopado con 1% de Ce (figura 4.17) mostró un incremento en la corriente de hasta 60  $\mu\text{A}$ . Se puede comprobar que, además, la variación de la concentración del elemento dopante también provoca un cambio en las propiedades conductivas.



**Figura 4.17.** Curva de corriente en función del potencial aplicado al fotoánodo (muestra dopada con 1% de Ce) vs el electrodo de referencia de Calomel saturado.

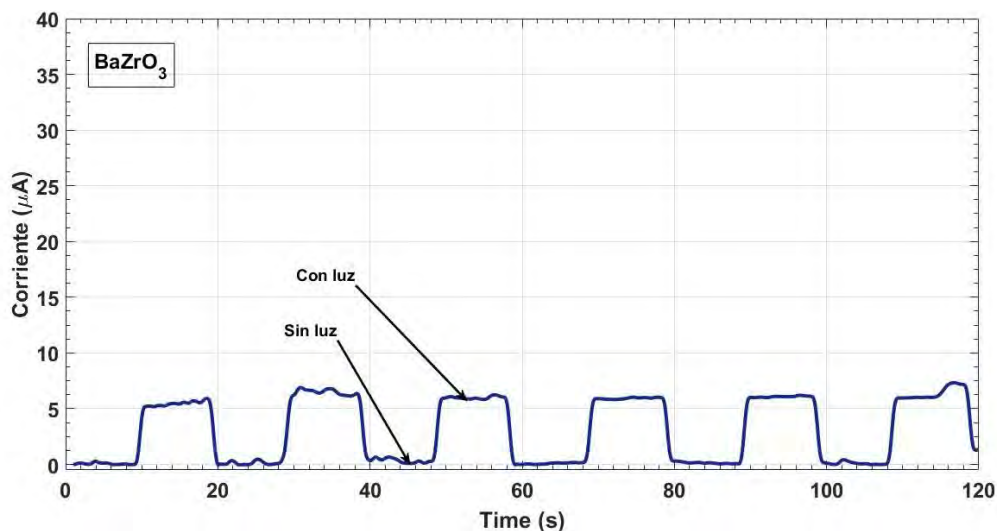
Con la muestra dopada con 0.5% de Eu (figura 4.18), el incremento de la corriente fue de aproximadamente 55  $\mu\text{A}$ , mostrando también una mejora en la conductividad del material respecto al  $\text{BaZrO}_3$  sin dopar.



**Figura 4.18.** Curva de corriente en función del potencial aplicado al fotoánodo (muestra dopada con 0.5% de Eu) vs el electrodo de referencia de Calomel saturado.

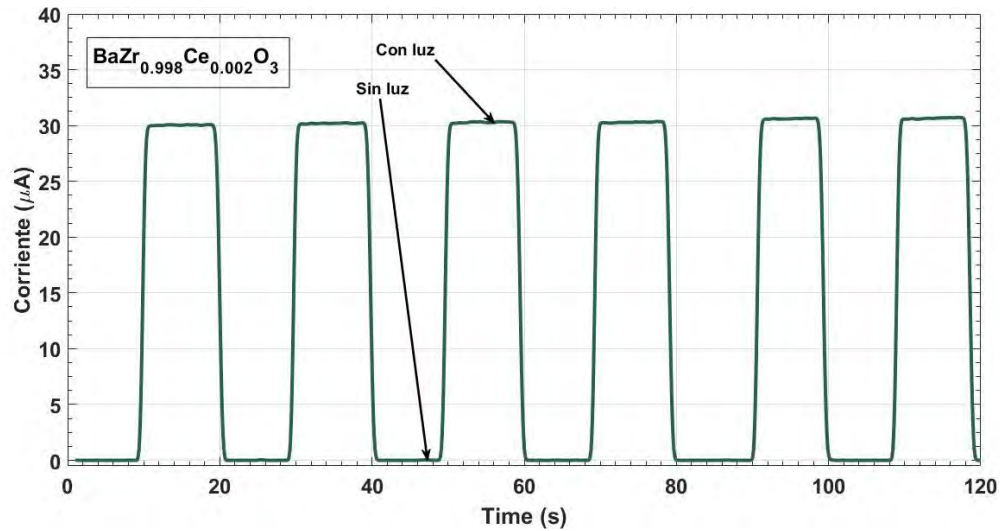
Para obtener más información respecto a la variación de la fotocorriente por la fotoactividad de los fotoánodos, se realizaron las mediciones de cronoamperometría.

La fotorespuesta del  $\text{BaZrO}_3$  sin dopar (figura 4.19) en los intervalos con luz y voltaje constante a 0.8 V fue de alrededor de 5 µA. La rápida transición del valor de la corriente con y sin iluminación demuestra la eficiencia en la generación de pares electrón-hueco fotogenerados.

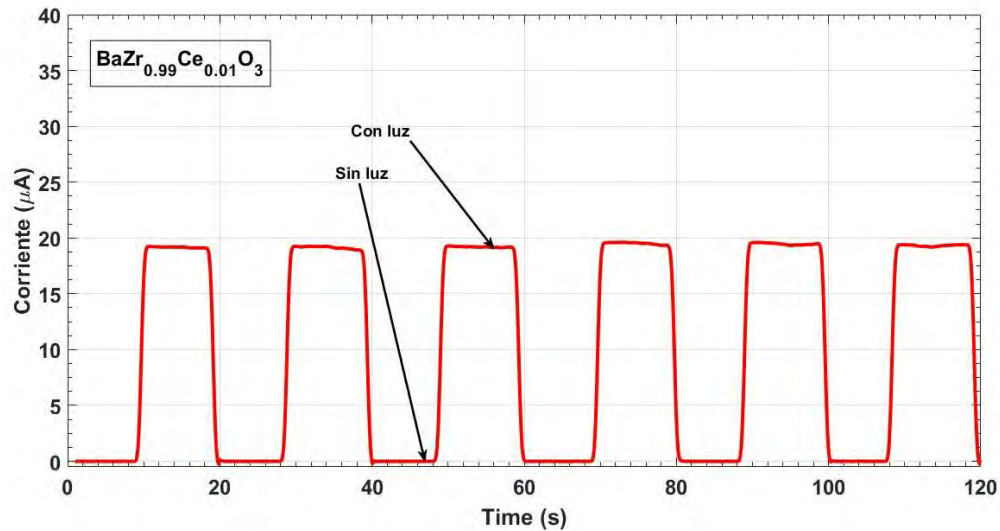


**Figura 4.19.** Fotorespuesta en función del tiempo, con intervalos sin y con luz, y valor de tensión fija a 0.8 V de fotoánodo de  $\text{BaZrO}_3$  sin dopar.

La muestra dopada con 0.2% de Ce (figura 4.20) mostro un incremento en la fotocorriente llegando hasta los 30 µA. Mientras que la muestra dopada con 1% de ce alcanzó una fotocorriente de aproximadamente 20 µA en presencia de luz (figura 4.21).



**Figura 4.20.** Fotorespuesta en función del tiempo, con intervalos sin y con luz, y valor de tensión fija a 0.8 V de fotoánodo dopado con 0.2% de Ce.



**Figura 4.21.** Fotorespuesta en función del tiempo, con intervalos sin y con luz, y valor de tensión fija a 0.8 V de fotoánodo dopado con 1% de Ce.

Por último, la muestra dopada con 0.5% de Eu obtuvo una fotorespuesta por arriba de los 5  $\mu\text{A}$ , como se observa en la figura 4.22.

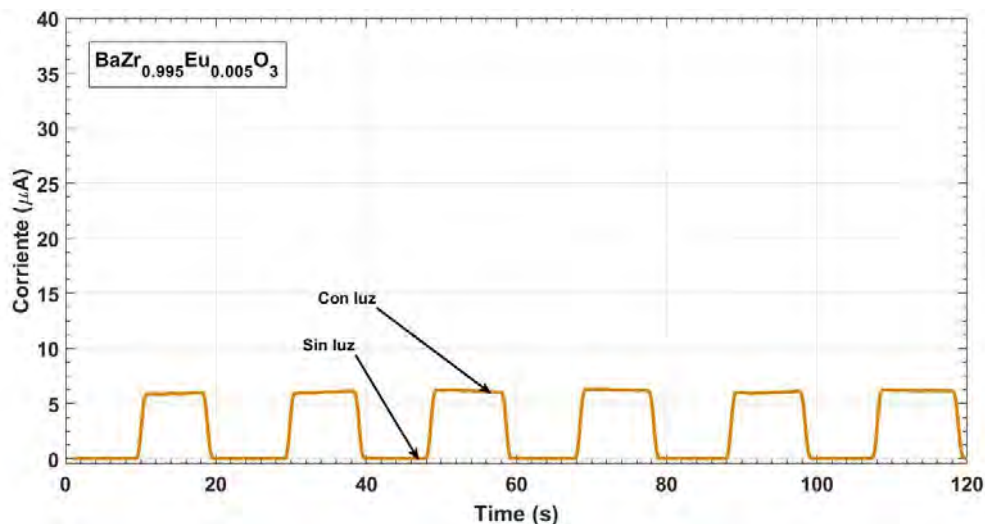


Figura 4.22. Fotorespuesta en función del tiempo, con intervalos sin y con luz, y valor de tensión fija a 0.8 V de fotoánodo dopado con 0.5 % de Eu.

## 4.5 Generación de hidrógeno

El proceso de síntesis de hidrógeno consistió en monitorizar la variación de corriente con y sin luz, y en la generación de burbujas en el cátodo (presencia del proceso químico de reducción del electrolito en moléculas hidrógeno) de acuerdo a las ecuaciones descritas en el capítulo 2 (ecuaciones 2.1-2.3) durante un tiempo estimado de 4 horas.

Se observa en la figura 4.23 que la variación de corriente para la muestra de  $\text{BaZrO}_3$  sin dopar durante la síntesis de hidrógeno es levemente mayor al inicio del experimento hasta alcanzar la estabilización, y permanece casi sin variaciones lo que indica una buena homogeneidad de la película y estabilidad del fotoánodo.

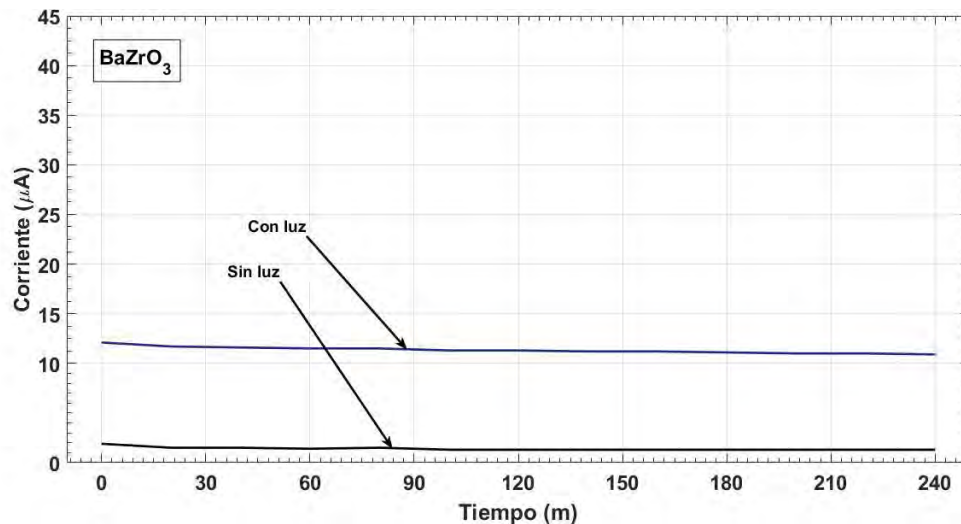


Figura 4.23. Variación de corriente en función del tiempo durante el proceso de síntesis de hidrogeno utilizando un fotoánodo de  $\text{BaZrO}_3$  sin dopar.

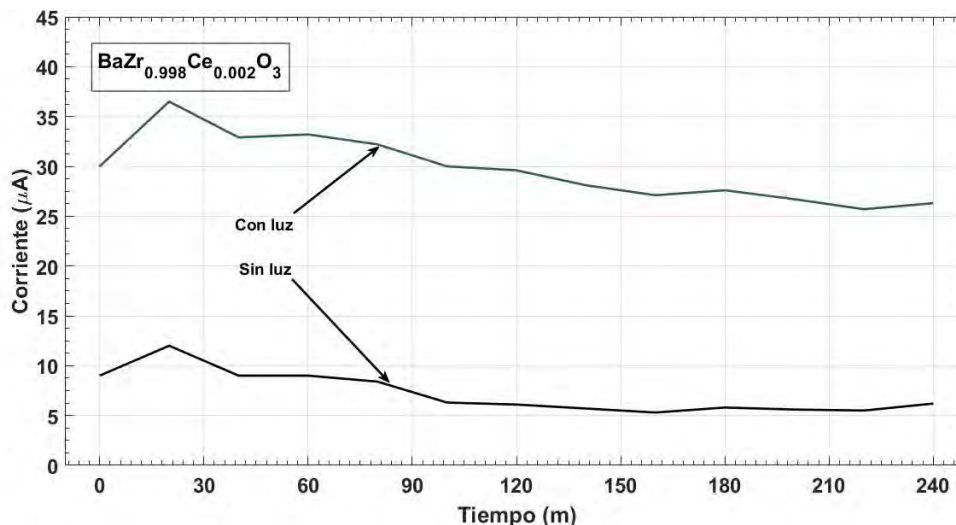
## Capítulo 4. Resultados.

En la figura 4.24 se observa la evolución del experimento de síntesis y se aprecia la aparición moderada de burbujas alrededor del cátodo (barra de grafito). Se tiene una corriente promedio de aproximadamente  $11 \mu\text{A}$ .



**Figura 4.24.** Arreglo experimental y proceso de síntesis de hidrógeno utilizando fotoánodo de  $\text{BaZrO}_3$  sin dopar, a) inicio del experimento de síntesis, b) los primeros 20 minutos de síntesis, c) generación de burbujas en el cátodo después de 60 minutos.

En el experimento se obtuvo una corriente promedio de  $29 \mu\text{A}$  (figura 4.25) en condiciones de iluminación y una mayor cantidad de burbujas fotogeneradas sobre el cátodo (figura 4.26).

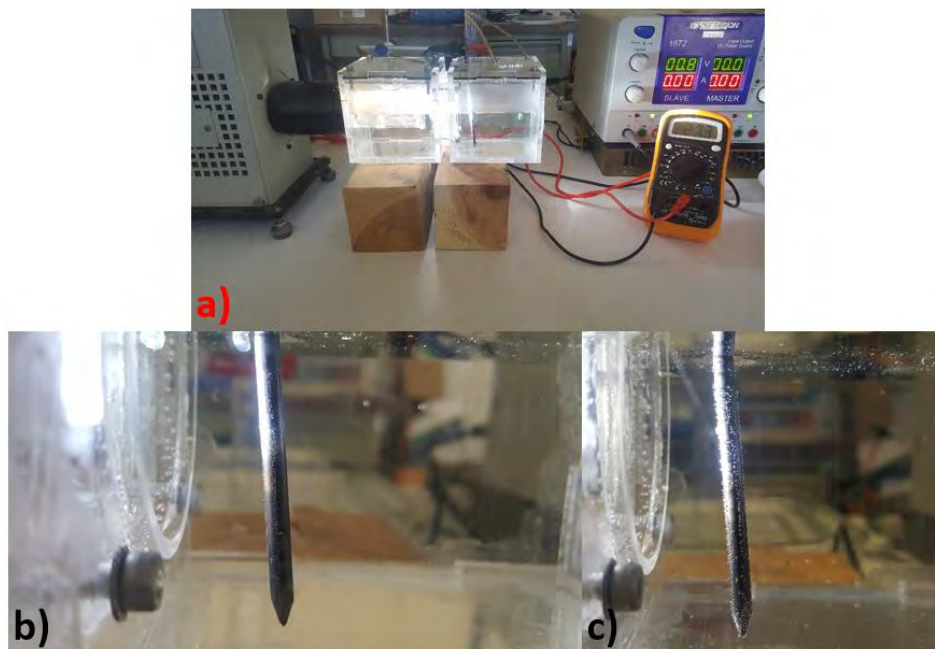


**Figura 4.25.** Variación de corriente en función del tiempo durante el proceso de síntesis de hidrógeno utilizando un fotoánodo dopado con 0.2% de Ce.

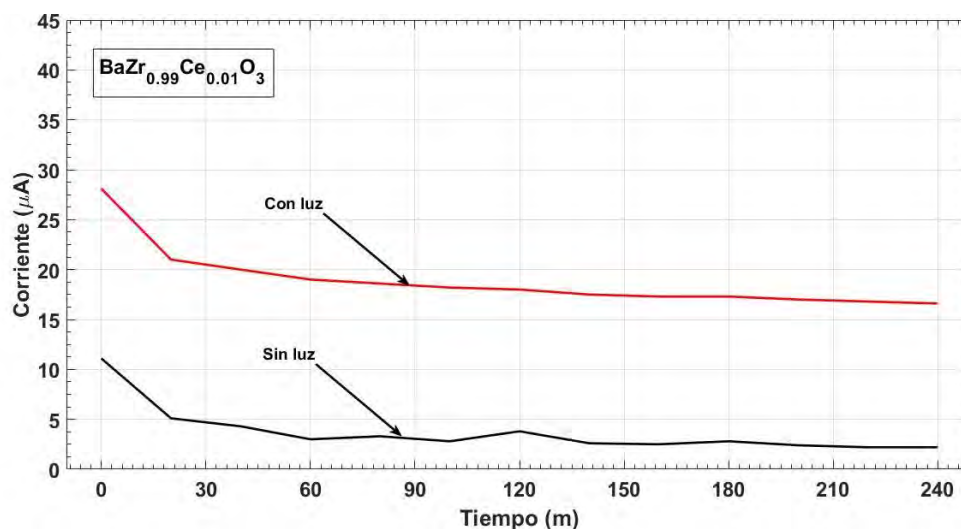
En el experimento de síntesis con el fotoánodo dopado con 0.2% de Ce, se observa una variación en la corriente más notoria al inicio del experimento, la cual puede deberse a una

## Capítulo 4. Resultados.

menor homogeneidad en la película depositada, posteriormente la variación en la corriente disminuye significativamente por lo que el fotoánodo sigue teniendo una buena estabilidad.

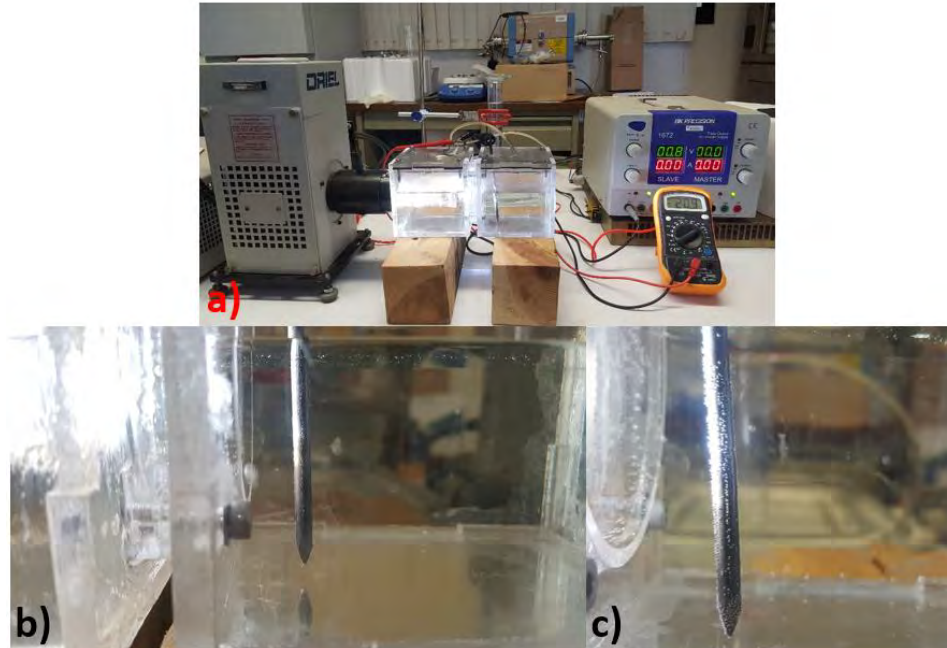


**Figura 4.26.** Arreglo experimental y proceso de síntesis de hidrógeno utilizando fotoánodo dopado con 0.2% de Ce, a) inicio del proceso de síntesis, b) los 20 primeros minutos de síntesis, c) generación de burbujas en el cátodo después de 60 minutos.



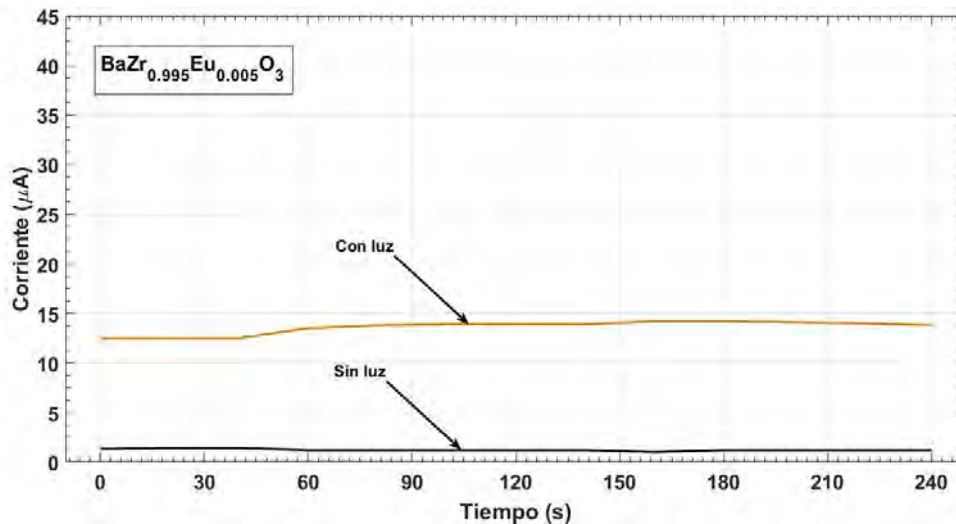
**Figura 4.27.** Variación de corriente en función del tiempo durante el proceso de síntesis de hidrógeno utilizando un fotoánodo dopado con 1% de Ce.

El proceso de síntesis de la muestra dopada con 1% de Ce también obtuvo variación de corriente al inicio, pero en menor medida. El fotoánodo mostró estabilidad después de los 20 minutos del experimento permaneciendo casi constante durante todo el proceso con una corriente promedio de 19  $\mu\text{A}$  (figura 4.27). La generación de burbujas en el cátodo fue constante (figura 4.28), y en menor cantidad que la muestra con 0.2% de Ce.



**Figura 4.28.** Arreglo experimental y proceso de síntesis de hidrógeno utilizando un fotoánodo dopado con 1% de Ce, a) inicio del proceso de síntesis, b) los primeros 20 minutos de síntesis, c) generación de burbujas en el cátodo después de 60 minutos.

El proceso de síntesis para la muestra dopada con 0.5% de Eu mantuvo una buena constancia en las variaciones de corriente durante todo el proceso lo que indica que la película depositada tenía buena uniformidad, y el fotoánodo fue estable, alcanzando una corriente de  $14 \mu\text{A}$  (figura 4.29). Hubo generación de burbujas en la superficie del cátodo (figura 4.30), aunque en menor medida que las muestras dopadas con Ce.



**Figura 4.29.** Variación de corriente en función del tiempo durante el proceso de síntesis de hidrógeno utilizando un fotoánodo dopado con 0.5% de Eu.

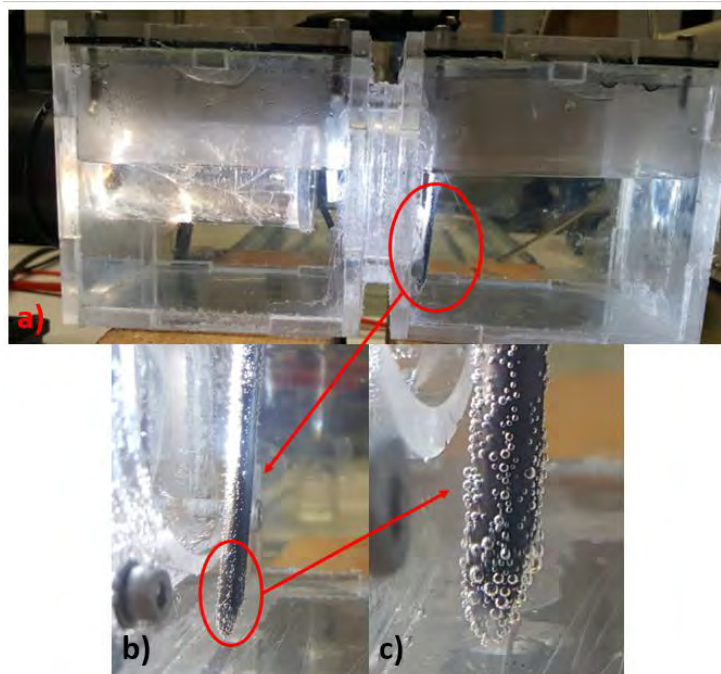




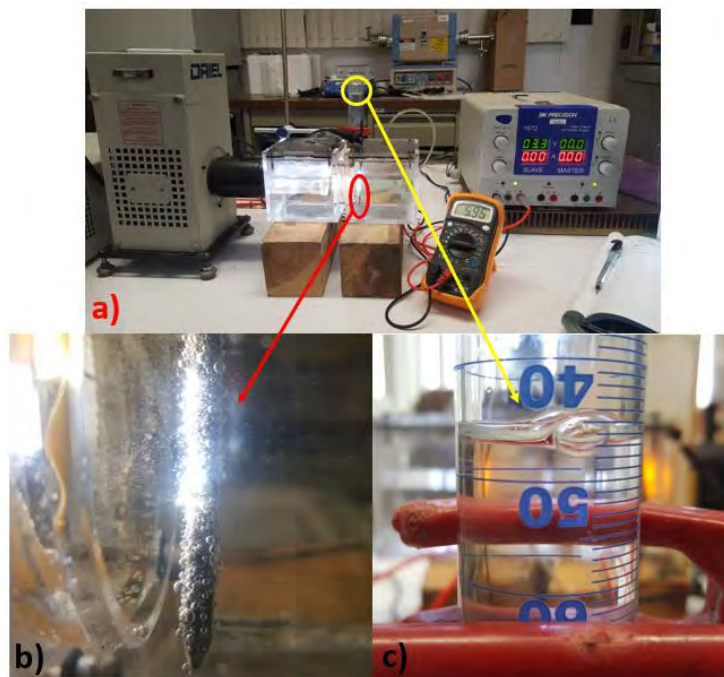
**Figura 4.30.** Arreglo experimental y proceso de síntesis de hidrógeno utilizando un fotoánodo dopado con 0.5% de Eu, a) inicio del proceso síntesis, b) los primeros 20 minutos de síntesis, c) generación de burbujas en el cátodo después de 60 minutos.

Durante el desarrollo de los experimentos, después de pasados 180 minutos todos mostraron una mayor aglomeración y generación de burbujas (figura 4.31) debido a la acumulación de gases fotogenerados. Sin embargo, esta fotogeneración no fue suficiente para poder cuantificar con ayuda de la probeta una aproximación del gas obtenido.

Un último experimento consistió en el incremento del voltaje de apoyo en un rango de 0.8 V hasta los 3.3 V alrededor de 6 horas, y 2 horas adicionales después de haber alcanzado el rango máximo de tensión. Se observó un incremento bastante significativo en la generación, acumulación y desprendimiento de burbujas fotogeneradas (figura 4.32), la corriente generada se mantuvo cuasi-constante durante todo el proceso (alrededor de 6 mA) demostrando la estabilidad del fotoánodo a pesar del incremento del sobre-potencial aplicado. Visualmente y de acuerdo a la estabilidad de la corriente se observó que la película mantuvo su homogeneidad. Se consiguió extraer burbujas de la celda hacia la probeta, aunque tampoco fue suficiente para cuantificar la generación.



**Figura 4.31.** a) Proceso de síntesis de hidrógeno a los 180 minutos de duración del experimento utilizando un fotoánodo dopado con 0.2% de Ce, b) Acercamiento al cátodo, c) Ampliación parcial del cátodo.



**Figura 4.32.** a) Proceso de síntesis de hidrógeno 90 minutos después de alcanzar los 3.3 V y utilizando un fotoánodo dopado con 1% de Ce, b) Ampliación del cátodo, c) Ampliación de la probeta.

# Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones

---

---

## 5.1 Conclusiones.

De los resultados obtenidos del proceso de síntesis y caracterización de las muestras de BaZrO<sub>3</sub> sin dopar y dopado con elementos del grupo de tierras raras (Yb, Ce, Eu), del diseño y construcción de la celda fotoelectroquímica y la evaluación del proceso de síntesis de hidrógeno se mencionan las siguientes conclusiones:

- El método de solvotermal, empleado en la síntesis de BaZrO<sub>3</sub> favoreció la obtención de materiales de alta cristalinidad que influye en la capacidad catalítica, además de facilitar el dopaje parcial con otros elementos.
- Se demostró que los porcentajes de dopaje empleados en las muestras de BaZrO<sub>3</sub> no afectaron negativamente la estructura cristalina del material, pero modificaron favorablemente algunas de sus propiedades como los valores de band gap, la corriente fotoinducida, y el tamaño de cristal.
- En la caracterización electroquímica se encontró que las muestras dopadas con elementos del grupo de tierras raras mejoran la conductividad del BaZrO<sub>3</sub> y que existe una relación con el radio iónico del elemento dopante.
- La construcción de una celda fotoelectroquímica con depósitos individuales favoreció la separación y extracción de los gases fotogenerados (H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>).
- La utilización de una ventana óptica (Fused Silica) en la construcción de la celda fotoelectroquímica disminuyó notablemente los costos de fabricación y la flexibilidad en el diseño y construcción.
- El empleo de fotoánodos dopados (Ce, Eu) demostró una mejor actividad catalítica en el proceso de síntesis de hidrógeno que la muestra de BaZrO<sub>3</sub> sin dopar.
- El Circonato de bario (BaZrO<sub>3</sub>) demostró tener una buena estabilidad química (dopado y sin dopar) en diferentes electrolitos (ácidos o bases), y cuando fue sometido a voltajes relativamente altos.
- La utilización de Ce demostró mejorar notablemente la conductividad y la actividad catalítica del material al dopar parcialmente el BaZrO<sub>3</sub>, sin afectar su estabilidad química.

## 5.2 Recomendaciones.

El método de síntesis empleado (solvotermal) permitió la obtención de BaZrO<sub>3</sub> altamente cristalino con reducción en los costos y de los requerimientos ambientales y de laboratorio (temperatura, presión, niveles de humedad, niveles de oxígeno controlados), pero podría estudiarse la modificación de algunos parámetros del proceso para observar cómo influyen en otros parámetros como el band-gap (5 eV) y obtener valores más reducidos de band-gap.

Se demostró que los porcentajes de dopaje empleados (0.2%, 0.5%, y 1% at.) afectaron positivamente la estructura del material base ( $\text{BaZrO}_3$ ) o que no lo modificaron, por lo que se podría estudiar el comportamiento del material al variar las cantidades de dopaje en mayor o menor cantidad y explorar si se obtienen resultados favorables o negativos.

El diseño construido de la celda fotoelectroquímica podría reducirse en tamaño para reducir los costos de fabricación, o incrementar el área de la ventana óptica para permitir la utilización de fotoánodos de mayor tamaño incrementando la cantidad de experimentos que se pueden realizar. También se podría incrementar la eficiencia del sellado de los depósitos, las entradas de los electrodos y salidas de los gases generados.

Se podría incrementar el número de capas depositadas por fotoánodo para obtener películas de material más gruesas, y observar cómo influye en la demanda del voltaje de apoyo aplicado, y en el proceso de síntesis de hidrógeno. La utilización de diferentes solventes para obtener una mejor adherencia de la película sobre el sustrato conductor.

## Referencias

---

- Acar, C., & Dincer, I. (2014). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International journal of hydrogen energy*, 39(1), 1-12.
- Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Minggu, L. J., & Kassim, M. (2015). Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 43, 599-610.
- Ahmad, M. S., Pandey, A. K., & Rahim, N. A. (2017). Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 77, 89-108.
- Ahmed, I., Eriksson, S. G., Ahlberg, E., knee, C. S., Götlind, H., Johansson, L. G., . . . Matic, A. (2007). Structural study and proton conductivity in Yb-doped BaZrO<sub>3</sub>. *Solid stated ionics*, 178(7-10), 515-520.
- Antoniadou, M., Bouras, P., Strataki, N., & Lianos, P. (2008). Hydrogen and electricity generation by photoelectrochemical descomposition of ethanol over nanocrystalline titania. *International journal of hydrogen energy*, 33(19), 5045-5051.
- Atta, N. F., Galal, A., & Ekram, H. (2016). Perovskite nanomaterials - Synthesis, characterization, and applications. In perovskite materials-synthesis, characterisation, properties, and applications. *INTECH*, 107-151.
- Azad, A. K., & Irvine, J. T. (2007). Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskite Ba(Ce,Zr) 1-x Scx O3-d. *Solid state ionics*, 178(7-10), 635-640.
- Bae, S., Kang, J., Shim, E., Yoon, J., & Joo, H. (2008). Correlation of electrical and physical properties of photoanode with hydrogen evolution in enzymatic photo-electrochemical cell. *Journal of power sources*, 179(2), 863-869.
- Balat, M., & Balat, M. (2009). Political, economic and enviromental impacts of biomass-based hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 34(9), 3589-3603.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Fundamentals and applications. *Electrochemical Methods*, 2, 482.
- Bolton, J. R. (1996). Solar photoproduction of hydrogen: A review. *Solar energy*, 57(1), 37-50.
- Borja-Urby, R., Díaz-Torres, L. A., Salas, P., Angeles-Chavez, C., & Meza, O. (2011). Strong broad green UV-excited photoluminescence in rare earth (RE= Ce, Eu, Dy, Er, Yb) doped barium zirconate. *Materials science and engineering: B*, 176(17), 1388-1392.

- Borja-Urby, R., Díaz-Torres, L. A., Salas, P., Moctezuma, E., Vega, M., & Ángeles-Chávez, C. (2011). Structural study, photoluminescence, and photocatalytic activity of semiconducting BaZrO<sub>3</sub>:Bi nanocrystals. *Materials Science and Engineering: B*, 176(17), 1382-1387.
- Caliskan, H., Dincer, I., & Hepbasli, A. (2013). Exergoeconomic and environmental impact analyses of a renewable energy based hydrogen production system. *International journal of hydrogen energy*, 38(14), 6104-6111.
- Chandra, N., Wheeler, B. L., & Bard, A. J. (1985). Semiconductor electrodes. 59. Photocurrent efficiencies at p-indium phosphide electrodes in aqueous solutions. *The journal of physical chemistry*, 89(23), 5037-5040.
- Chen, Q., Liu, H., Xin, Y., Cheng, X., & Li, J. (2013). Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic performance of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> (101) nanobelts arrays originating from nanotubes arrays. *Applied surface science*, 264, 476-484.
- Dincer, I. (2007). Environmental and sustainability aspects of hydrogen and fuel cell system. *International journal of energy research*, 31(1), 29-55.
- Dincer, I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 37(2), 1954-1971.
- Dincer, I., & Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International journal of hydrogen energy*, 40(34), 11094-11111.
- Dresselhaus, M. S., & Thomas, I. L. (2001). Alternative energy technologies. *Nature*, 414(6861), 332.
- Dupont, V. (2007). Steam reforming of sunflower oil for hydrogen gas production/oxidación catalítica del aceite de girasol en la producción del gas hidrógeno/reformage à la vapeur de l'huile de tournesol dans la production de gaz hydrogène. *Helvia*, 30(46), 103-132.
- Ellis, A. B., Kaiser, S. W., Bolts, J. M., & Wrighton, M. S. (1977). Study of n-type semiconducting cadmium chalcogenide-based photoelectrochemical cells employing polychalcogenide electrolytes. *Journal of the american chemical society*, 99(9), 2839-2848.
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37.
- Godoy-Montero, J. C. (2016). Diseño y construcción de un dispositivo de Screen-printing para depósito de películas porosas. *Universidad Politécnica de Aguascalientes*, 24.
- Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338-344.
- Gutiérrez-Dulce, J. R. (2012). Fotocatálisis heterogénea asistida por potencial eléctrico para la degradación de contaminantes acuosos empleando películas de TiO<sub>2</sub> modificado con Cr, Ag, y Ce en presencia de luz visible. *Universidad Autónoma del estado de Morelos*, 81-83.

- Honda, K. (2004). Dawn of the evolution of photoelectrochemistry. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 166(1-3), 63-68.
- Hosseini, S. E., Andwari, A. M., Wahid, M. A., & Bagheri, G. (2013). A review on green on green energy potentials in Iran. *Renewable and sustainable energy reviews*, 27, 533-545.
- Huang, B. S., Chang, F. Y., & Wey, M. Y. (2010). Photocatalytic properties of redox-treated Pt/TiO<sub>2</sub> photo-catalysts for H<sub>2</sub> production from an aqueous methanol solution. *International journal of hydrogen energy*, 35(15), 7699-7705.
- Hwang, D. W., Kim, H. G., Kim, J., Cha, K. Y., Kim, Y. G., & Lee, J. S. (2000). Photocatalytic water splitting over highly donor-doped (110) layered perovskites. *Journal of catalysis*, 193(1), 40-48.
- Ismail, A. A., & Bahnemann, D. W. (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Solar energy materials and solar cells*, 128, 85-101.
- Jain, I. P. (2009). Hydrogen the fuel for 21st century. *international journal of hydrogen energy*, 34(17), 7368-7378.
- Jang, J. S., Kim, H. G., & Lee, J. S. (2012). Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. *Catalysis today*, 185(1), 270-277.
- Kainthla, R. C., Khan, S. U., & Bockris, J. M. (1987). The theory of electrode matching in photoelectrochemical cells for the production of hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 12(6), 381-392.
- Kamat, P. V. (2007). Meeting the clean energy demand: nanostructure architectures for solar energy conversion. *The journal of physical chemistry C*, 111(7), 2834-2860.
- Keav, S., Matam, S. K., Ferri, D., & Weidenkaff, A. (2014). Structured perovskite-based catalysts and their application as three-way catalytic converters. A review. *Catalysts*, 4(3), 226-255.
- Kelly, N. A., & Gibson, T. L. (2006). Desing and characterization of a robust photoelectrochemical device to generate hydrogen using solar water splitting. *International journal of hydrogen energy*, 31(12), 1658-1673.
- Kelly, N. A., & Gibson, T. L. (2008). Solar energy concentrating reactors for hydrogen production by photoelectrochemical water splitting. *International journal of hydrogen energy*, 33(22), 6420-6431.
- Khan, Z., & Qureshi, M. (2012). Tantalum doped BaZrO<sub>3</sub> for efficient photocatalytic hydrogen generation by water splitting. *Catalysis Communications*, 28, 82-85.
- Khaselev, O., Bansal, A., & Turner, J. A. (2001). High-efficiency integrated multijunction photovoltaic/electrolysis systems for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 26(2), 127-132.

- Krebs, F. C. (2009). Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar energy materials and solar cells*, 93(4), 394-412.
- Kudo, A., Kato, H., & Nakagawa, S. (2000). Water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on new Sr<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Nb and Ta) photocatalysts with layered perovskite structures: Factors affecting the photocatalytic activity. *The journal of physical chemistry B*, 104(3), 571-575.
- Labhasetwar, N., Saravanan, G., Megarajan, S. K., Manwar, N., Khobragade, R., Doggali, P., & Grasset, F. (2015). Perovskite-type catalytic materials for environmental applications. *Science and technology of advanced materials*, 16(3), 036002.
- Liao, C. H., Huang, C. W., & Wu, J. (2012). Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting. *Catalysts*, 2(4), 490-516.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms and selected results. *Chemical reviews*, 95(3), 735-758.
- Liu, J. W., Chen, G., Li, Z. H., & Zhang, Z. G. (2007). Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of ATaO<sub>3</sub> and ANbO<sub>3</sub> (A = Na and K). *International journal of hydrogen energy*, 32(13), 2269-2272.
- Liu, X., & Wang, X. (2007). Preparation and luminescence properties of BaZrO<sub>3</sub>:Eu phosphor powders. *Optical Materials*, 30(4), 626-629.
- Lo, C. C., Huang, C. W., Liao, C. H., & Wu, J. C. (2010). Novel twin reactor for separate evolution of hydrogen and oxygen in photocatalytic water splitting. *International journal hydrogen energy*, 35(4), 1523-1529.
- Lodhi, M. A. (1987). Hydrogen production from renewable sources of energy. *International journal of hydrogen energy*, 12(7), 461-468.
- Lodhi, M. A. (2004). Helio-hydro and helio-thermal production of hydrogen. *International journal of hydrogen energy*, 29(11), 1099-1113.
- Mata, A. G. (2018). Influencia del transporte de masa en la degradación de contaminantes orgánicos con nanotubos de TiO<sub>2</sub>. *Universidad Autónoma de del estado de Morelos*, 37-42.
- Miller, E. L., Paluselli, D., Marsen, B., & Rocheleau, R. E. (2005). Development of reactively sputtered metal oxide films for hydrogen-producing hybrid multijunction photoelectrodes. *Solar energy materials and solar cells*, 88(2), 131-144.
- Miller, E. L., Rocheleau, R. E., & Deng, X. M. (2003). Design considerations for a hybrid amorphous silicon/photoelectrochemical multijunction cell for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 28(6), 615-623.



- Minggu, L. J., Daud, W. R., & Kassim, M. B. (2010). An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. *International journal of hydrogen energy*, 35(11), 5233-5244.
- Mishra, P. R., Shukla, P. K., & Srivastava, O. N. (2007). Study of molecular PEC solar cells for photoelectrochemical splitting of water employing nanostructured TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. *International journal of hydrogen energy*, 32(12), 1680-1685.
- Murphy, A. B., Barnes, P. R., Randeniya, L. K., Plumb, I. C., Grey, I. E., Horne, M. D., & Glasscock, J. A. (2006). Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes. *International journal of hydrogen energy*, 31(14), 1999-2017.
- Navarro, R. M., Del Valle, F., V., D. I., Alvarez-Gálvan, M. C., Fierro, & G., J. L. (2009). Photocatalytic water splitting under visible light: concept and catalysts development. *Advances in chemical engineering*, 36, 111-143.
- Nguyen, V. N., Amal, R., & Beydoun, D. (2003). Effect of formate and methanol on photoreduction/removal of toxic cadmium ions using TiO<sub>2</sub> semiconductor as photocatalyst. *Chemical engineering science*, 58(19), 4429-4439.
- O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*, 353(6346), 737-740.
- Pan, H. (2016). Principles on desing and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting. *Renewable and sustainable energy reviews*, 57, 584-601.
- Parganiha, Y., Kaur, J., Dubey, V., Shrivastava, R., & Dhoble, S. J. (2015). Synthesis and luminescence study of BaZrO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor. *Superlattices and microstructures*, 88, 262-270.
- Peña, M. A., & Fierro, J. L. (2001). Chemical structures and performace of perovskite oxides. *Chemical Reviews*, 101(7), 1981-2018.
- Prastomo, N., binti Zakaria, N. H., Kawamura, G., Muto, H., Sakai, M., & Matsuda, A. (2011). High surface area BaZrO<sub>3</sub> photocatalyst prepared by base-hot-water treatment. *Journal of the european ceramic society*, 31(14), 2699-2705.
- Rozendal, R. A., Haqmelers, H. V., Molenkamp, R. J., & Buisman, C. J. (2007). Performance of single chamber biocatalyzed electrolyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water research*, 41(9), 1984-1994.
- Sharma, S., & Ghoshal, S. K. (2015). Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications. *Renewable and sustainable energy reviews*, 43, 1151-1158.
- Shi, J., & Guo, L. (2012). ABO<sub>3</sub>-based photocatalysts for water splitting. *Progress in natural science: Materials international*, 22(6), 592-615.
- Souza, E. C., & Muccillo, R. (2010). Properties and applications of perovskite proton conductors. *Materials research*, 13(3), 385-394.

- Sun, D., Li, D., Zhu, Z., Xiao, J., Tao, Z., & Liu, W. (2012). Photoluminescence properties of europium and titanium co-doped BaZrO<sub>3</sub> phosphors powders synthesized by the solid-state reaction method. *Optical materials*, 34(11), 1890-1896.
- Velázquez-Martínez, S. (2014). Desarrollo y fabricación de celdas solares de dióxido de Titanio nanoestructurado sensibilizadas con colorante de Rutenio. *Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas*, 43.
- Watanabe, R., Saito, Y., & Fukuhara, C. (2014). Dehydrogenation of ethylbenzene over zirconium-based perovskite-type catalysts of AZrO<sub>3</sub> (A: Ca, Sr, Ba). *Applied catalysis A: General*, 482, 344-351.
- Wei, M. (1999). Preparation, crystal structure and catalytic properties of ordered perovskite-type oxides containing tungsten and molybdenum. *NAOSITE: Nagasaki University's Academic Output SITE*, 2-3.
- Xin, Z., Qiu, Y., & Jin, C. (2008). XPS study surface absorbed oxygen of ABO<sub>3</sub> mixed oxides. *Journal of rare earths*, 26(4), 511-514.
- Yuan, Y., Zhang, X., Liu, L., Jiang, X., Lv, J., Li, Z., & Zou, Z. (2008). Synthesis and photocatalytic characterization of a new photocatalyst BaZrO<sub>3</sub>. *International journal of hydrogen energy*, 33(21), 5941-5946.

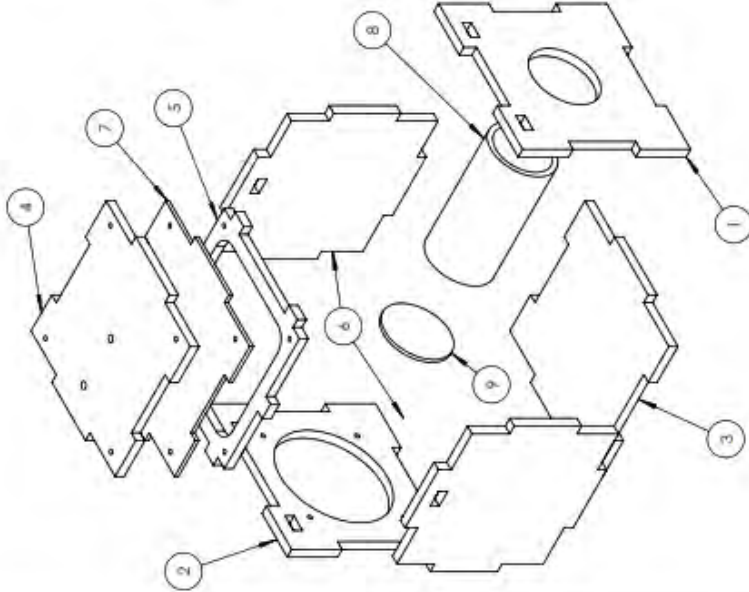
# Anexo A

N.º DE ELEMENTO	N.º DE PIEZA	DESCRIPCIÓN	CANTIDAD
1	DEPOSITO_1_FR	DEPOSITO 1 CON VENTANA DE LUZ	1
2	TUBO_CONECTOR_FR	BASE DE CONEXION ENTRE DEPOSITOS	1
3	DEPOSITO_2_FR	DEPOSITO 2	1

PROYECTO: <b>REACTOR FOTOELECTROCATALITICO</b>	
Número de pieza: REACTOR_FR	
Fecha de creación: 14/06/2018	Diseño: J.A. BAUTISTA Dibujo: J.A. BAUTISTA Aprobación: Maquinó:
Indicaciones Generales: Material: VARIOS Acabados: VARIOS	Indicaciones Particulares: Todas las cotas en mm a menos que se indique lo contrario. Tolerancia general: $\pm 0.04$
Sin Escala	Páginas: 1/10

N.º DE ELEMENTO	N.º DE PIEZA	DESCRIPCIÓN	CANTIDAD
1	FRO_BAC_DEP_FR	PARED FRONTAL DEL DEPOSITO CON VENTANA	1
2	FRO_BAC_DEP_FR	PARED POSTERIOR DEL DEPOSITO CON VENTANA Y TALADROS	1
3	TOP_DOW_DEP_FR	PARTE INFERIOR DEL DEPOSITO	1
4	TOP_DOW_DEP_FR	PARTE SUPERIOR DEL DEPOSITO CON PERFORACIONES	1
5	EMPAQUE_DEP_FR	EMPAQUE PARA DEPOSITO	1
6	LEF_RIG_DEP_FR	PARED IZQUIERDA/DERECHA DEL DEPOSITO	2
7	EMP_CAUCHO_DEP_FR	EMPAQUE DE CAUCHO PARA DEPOSITO	1
8	TUB_UNION_DEP_FR	TUBO PARA LA VENTANA DE LA FUENTE LUMINOSA	1
9	LIG_WINDOW_DEP_FR	VENTANA DE CUARZO PARA FUENTE DE LUZ	1



PROYECTO:

**REACTOR FOTOELECTROCATALITICO**

Número de pieza: DEPÓSITO\_1\_FR

Diseño: J.A. BAUTISTA

Dibujo: J.A. BAUTISTA

Aprobación:

Maquinó:

Fecha de creación:

14/06/2018



Indicaciones Generales:

Materia: VARIOS  
Acabado: VARIOS

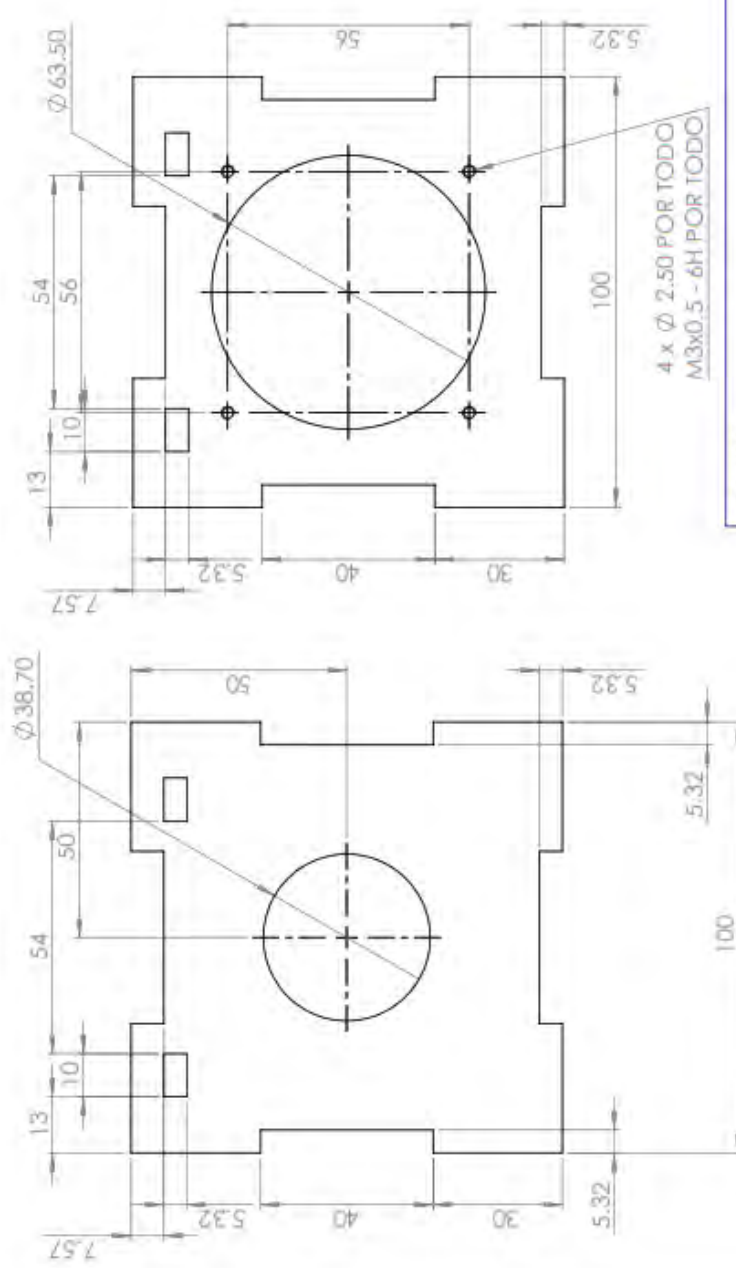
Indicaciones Particulares:

Todas las cotas en mm a menos que se indique lo contrario.  
Tolerancia general: ±0,04



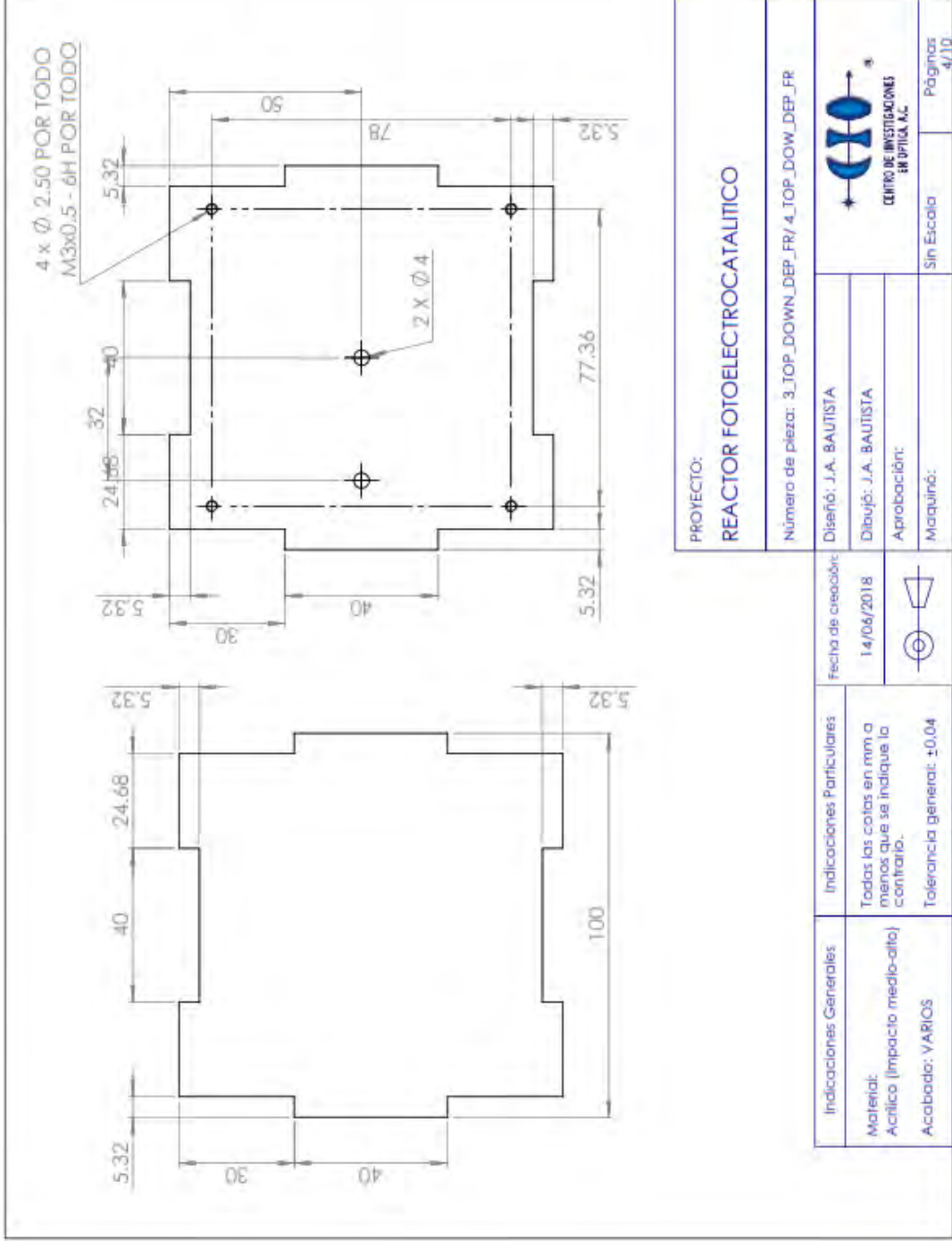
Sin Escala

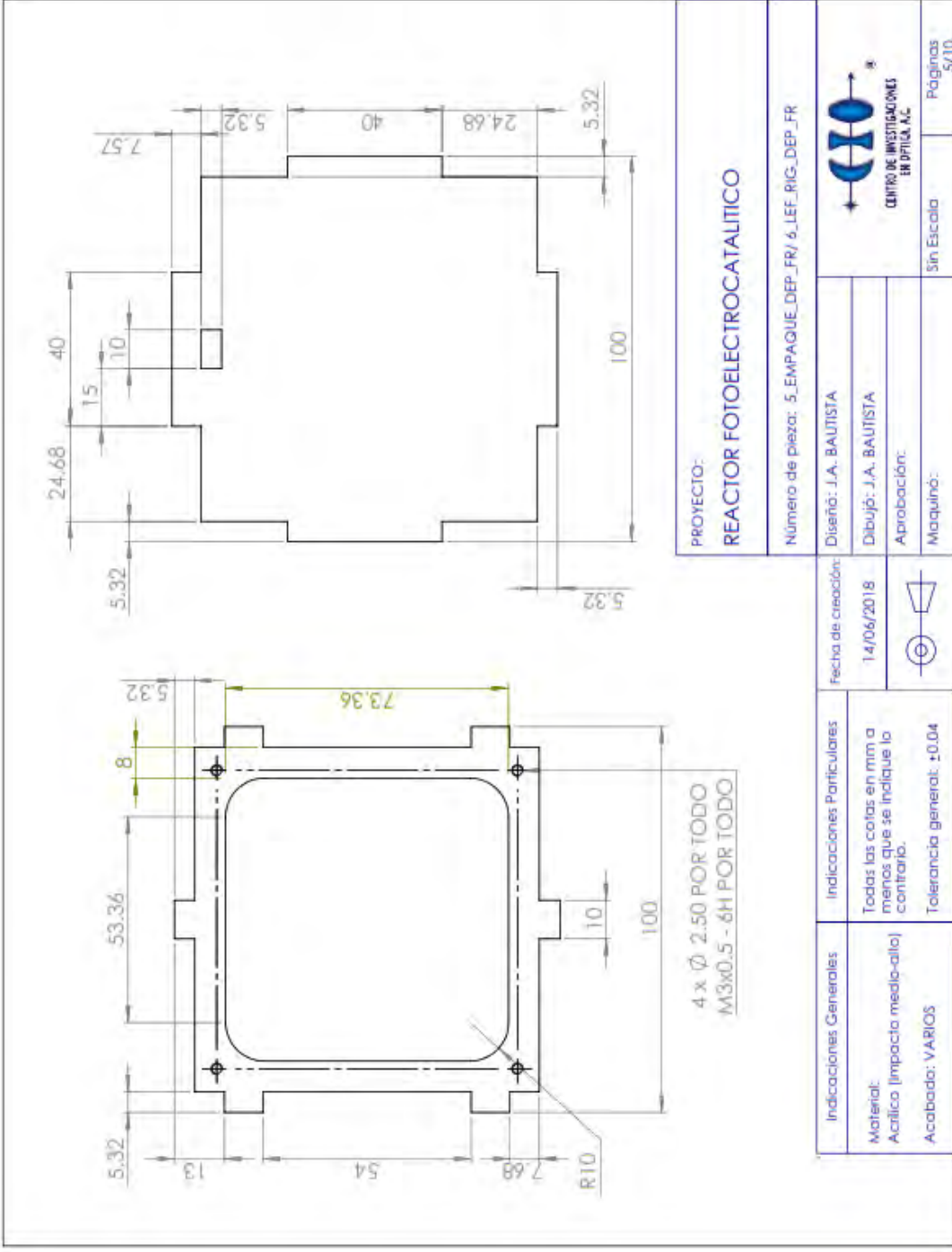
Páginas  
2/10

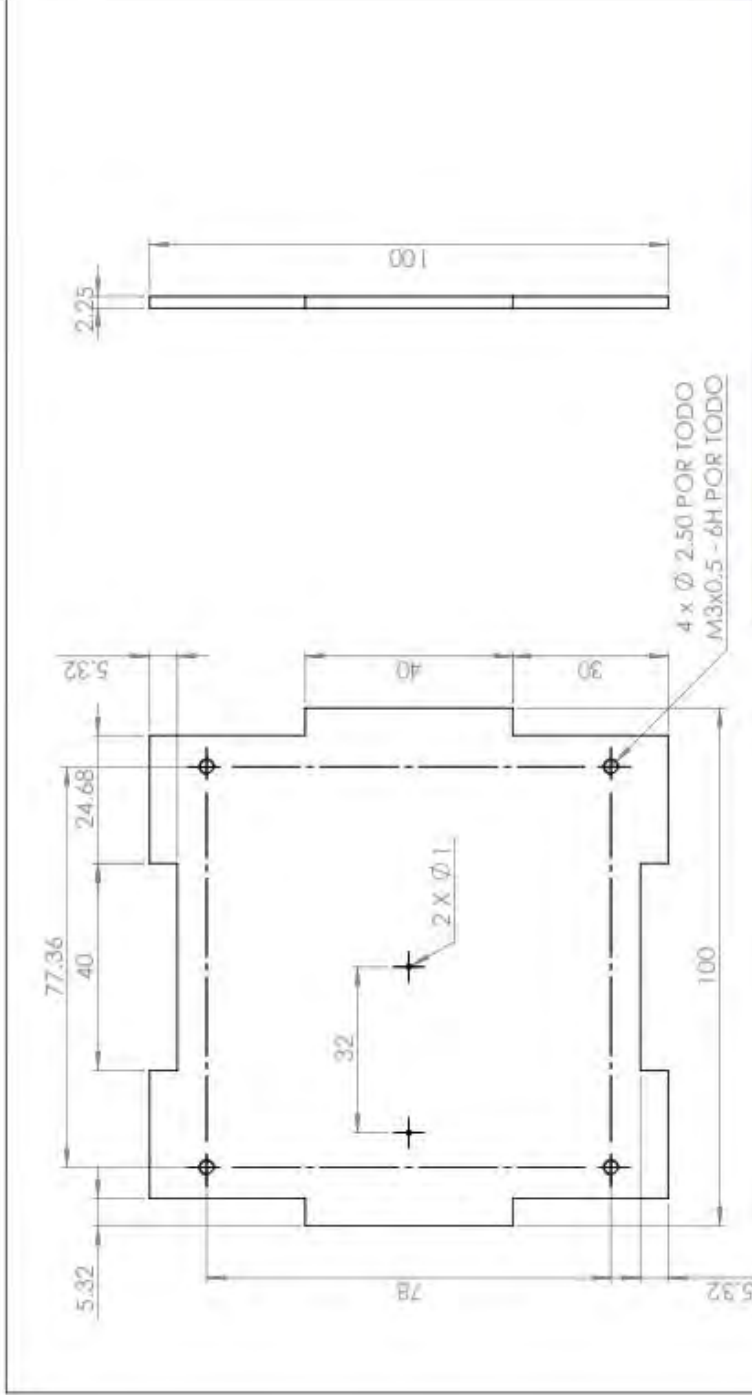


<p>PROYECTO: <b>REACTOR FOTOELECTROCATALITICO</b></p>		<p>Número de pieza: 1_FRO_BAC_DEP_FR/2_FRO_BAC_DEP_FR</p>	
<p>Indicaciones Generales</p>		<p>Indicaciones Particulares</p>	
<p>Materia: Acrílico (Impacto medio-difícil)</p>		<p>Todas las cotas en mm a menos que se indique lo contrario.</p>	
<p>Acabado: VARIOS</p>		<p>Tolerancia general: ±0,04</p>	
<p>Fecha de creación: 14/06/2018</p>		<p>Fecha de creación: 14/06/2018</p>	
<p>Diseño: J.A. BAUTISTA</p>		<p>Dibujó: J.A. BAUTISTA</p>	
<p>Aprobación:</p>		<p>Aprobación:</p>	
<p>Maquinó:</p>		<p>Maquinó:</p>	
<p>Sin Escala</p>		<p>Páginas 3/10</p>	



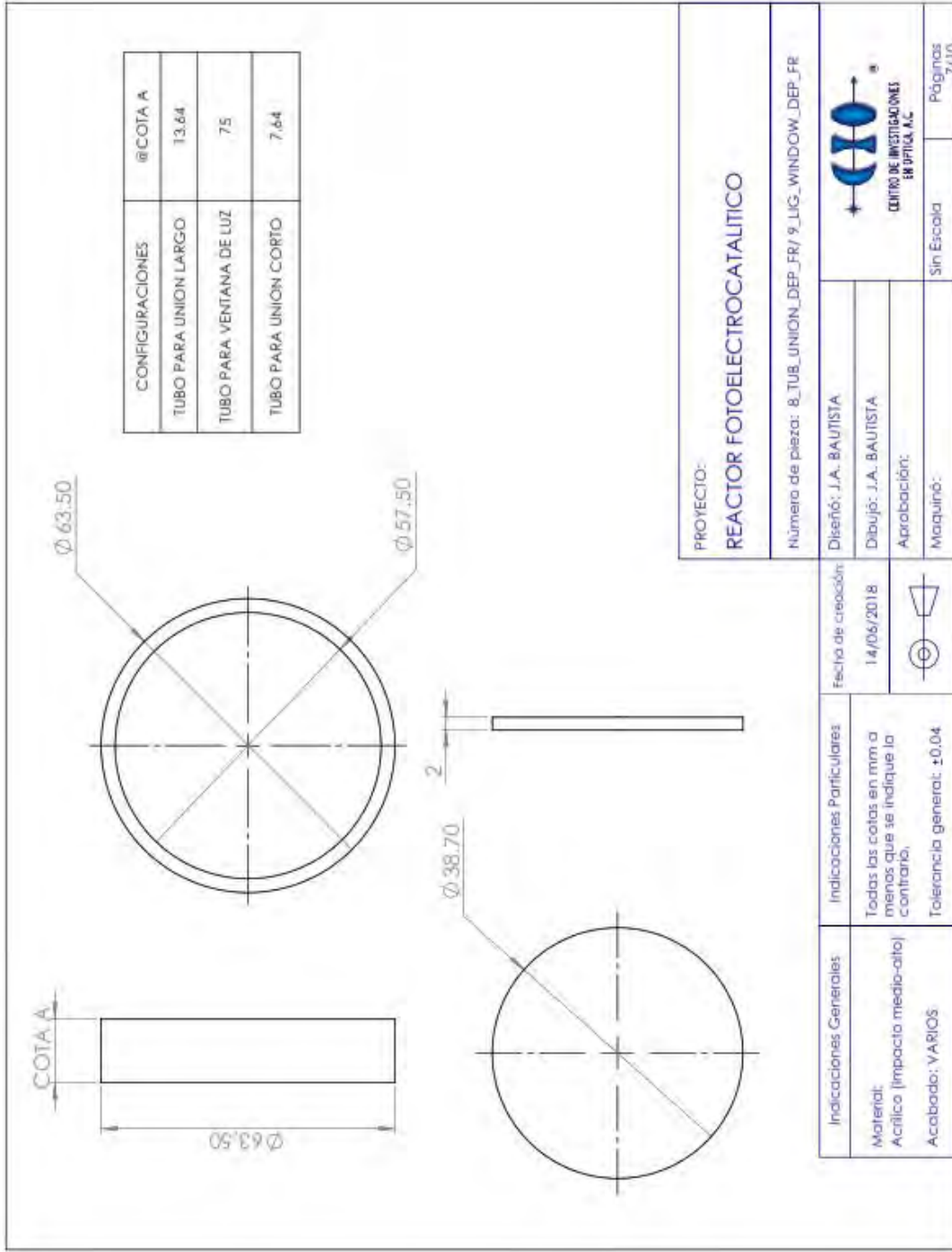






<b>PROYECTO:</b> <b>REACTOR FOTOELECTROCATALITICO</b>		<b>Número de pieza:</b> 7_EMP_CAUCHO_DEP_FR	
<b>Indicaciones Generales:</b> Material: Caucho Acabado: VARIOS		<b>Indicaciones Particulares:</b> Todas las cotas en mm a menos que se indique lo contrario. Tolerancia general: ±0.04	
<b>Fecha de creación:</b> 14/06/2018			
<b>Diseño:</b> J.A. BAUTISTA		<b>Dibujó:</b> J.A. BAUTISTA	
<b>Aprobación:</b>		<b>Maquinó:</b>	
		Sin Escala	
Páginas: 6/10			





PROYECTO:  
**REACTOR FOTOELECTROCATALITICO**

Número de pieza: 8\_TUB\_UNION\_DEP\_FR/ 9\_LIG\_WINDOW\_DEP\_FR

Diseño: J.A. BAUTISTA

Dibujo: J.A. BAUTISTA

Aprobación:

Maquinó:



Fecha de creación:  
14/06/2018

Indicaciones Particulares

Todas las cotas en mm a menos que se indique lo contrario.

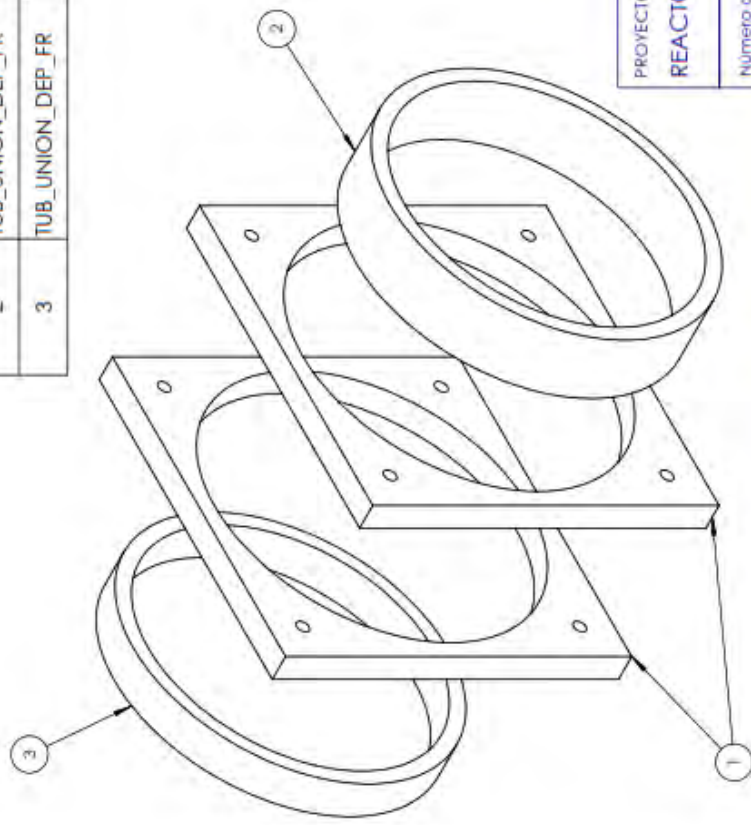
Tolerancia general:  $\pm 0.04$

Indicaciones Generales

Material:  
Acrílico (Impacto medio-alto)

Acabado: VARIOS

N.º DE ELEMENTO	N.º DE PIEZA	DESCRIPCIÓN	CANTIDAD
1	BASE_CONEC_DEP_FR	BASE PARA LA UNION DE LOS DEPOSITOS	2
2	TUB_UNION_DEP_FR	TUBO DE APOYO LARGO PARA UNION	1
3	TUB_UNION_DEP_FR	TUBO DE APOYO CORTO PARA UNION	1

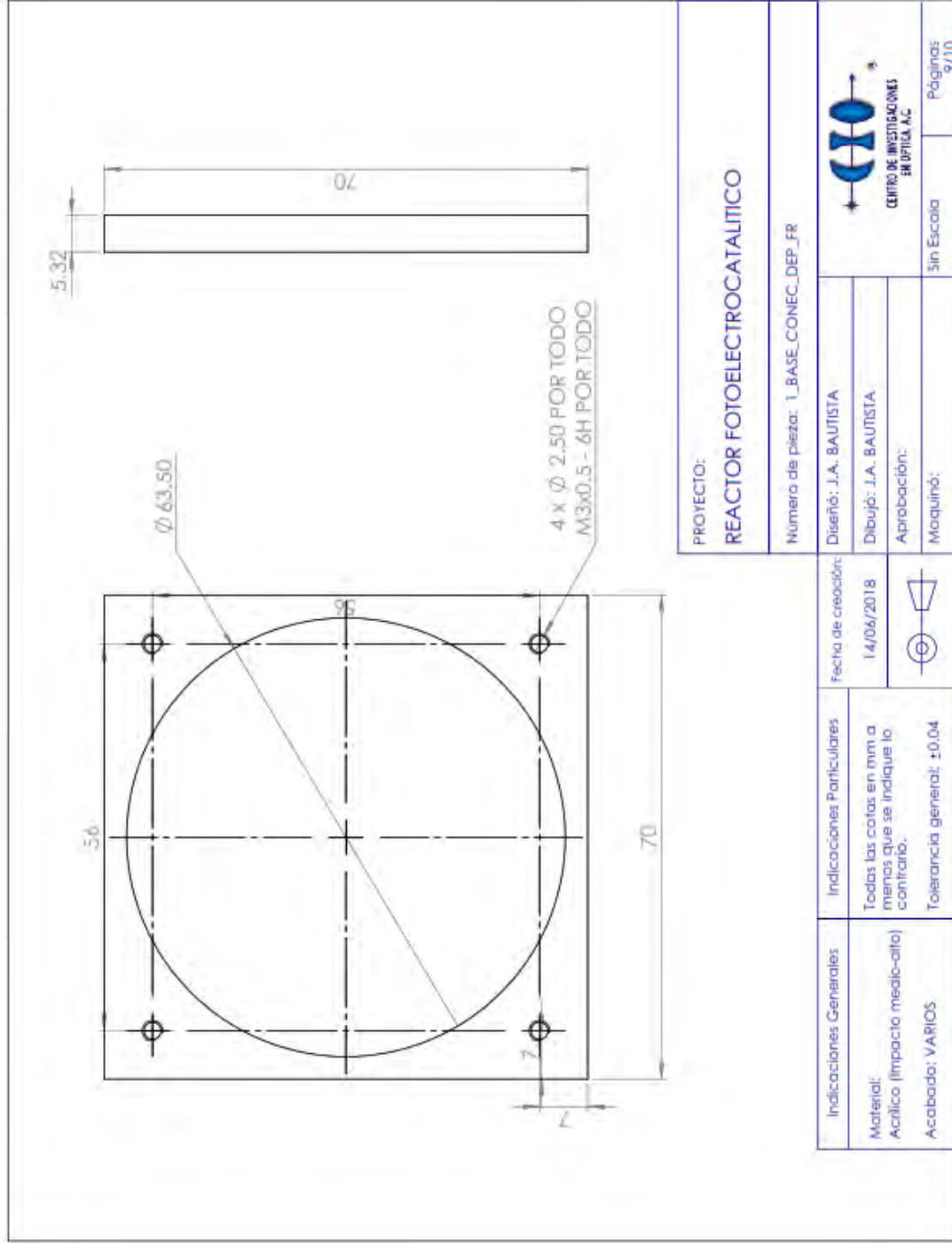


PROYECTO:  
**REACTOR FOTOELECTROCATALITICO**

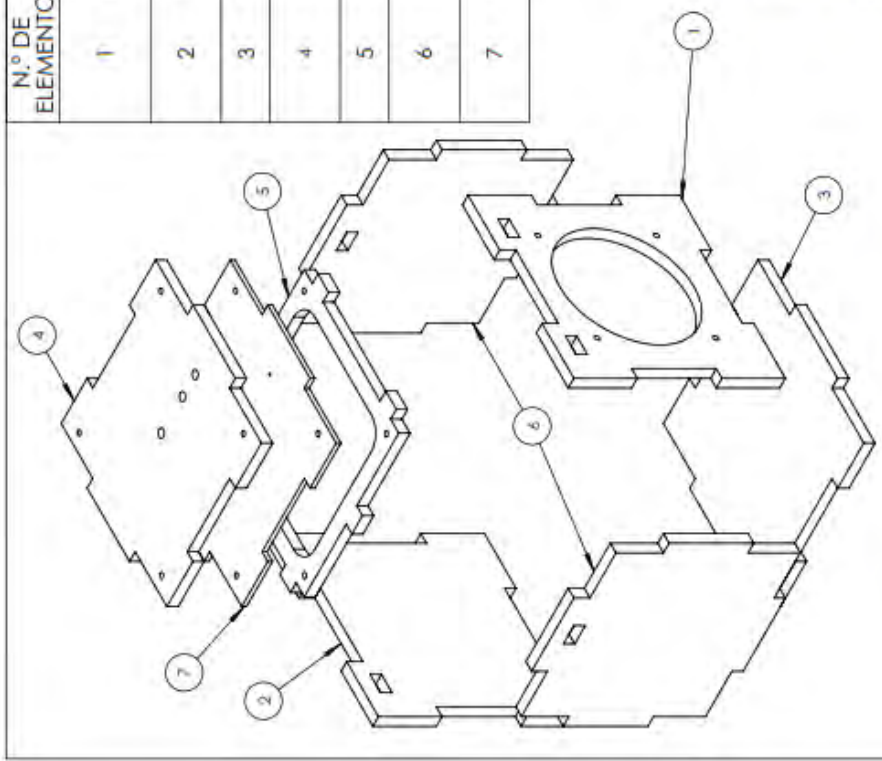
Número de pieza: TUBO\_CONECTOR\_FR

Indicaciones Generales Material: VARIOS Acabado: VARIOS	Indicaciones Particulares Todas las cotas en mm a menos que se indique lo contrario. Tolerancia generat: ±0.04	Fecha de creación: 14/06/2018	Diseño: J.A. BAUTISTA
			Dibujó: J.A. BAUTISTA
			Aprobación:
			Maquina:
			Sin Escala
			Paginas: 8/10





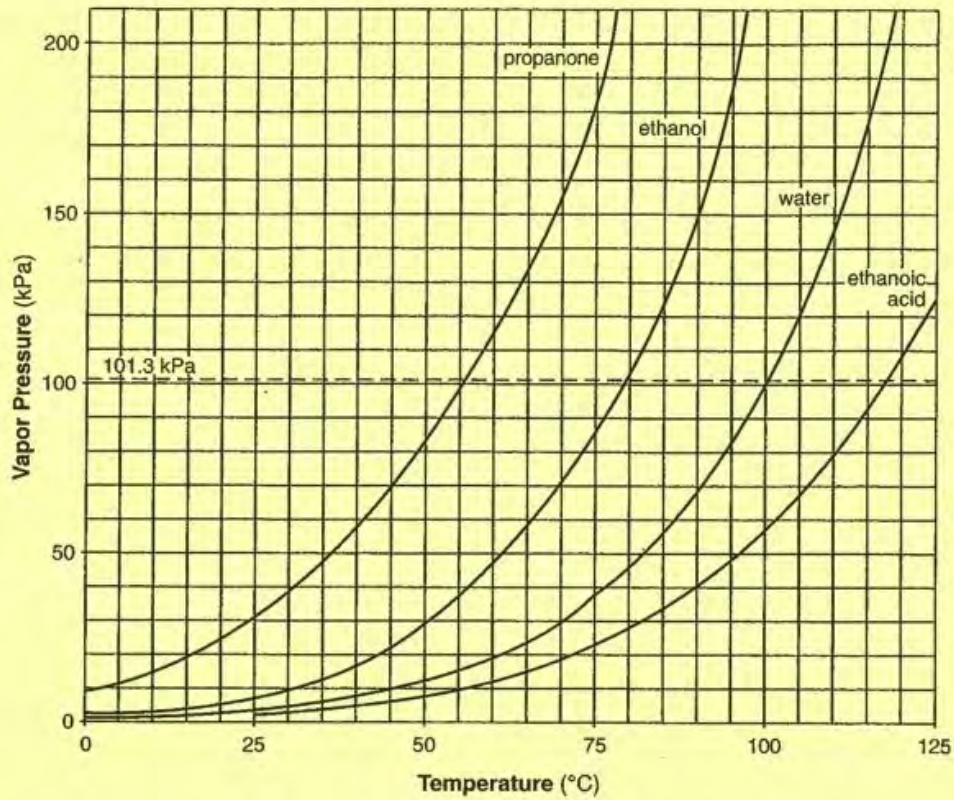
N.º DE ELEMENTO	N.º DE PIEZA	DESCRIPCIÓN	CANTIDAD
1	FRO_BAC_DEP_FR	PARED FRONTAL DEL DEPOSITO CON VENTANA Y TALADROS	1
2	FRO_BAC_DEP_FR	PARED POSTERIOR DEL DEPOSITO SIN VENTANA	1
3	TOP_DOW_DEP_FR	PARTE INFERIOR DEL DEPOSITO	1
4	TOP_DOW_DEP_FR	SUPERIOR DEL DEPOSITO CON PERFORACIONES Y REFERENCIA	1
5	EMPAQUE_DEP_FR	EMPAQUE PARA DEPOSITO	1
6	LEF_RIG_DEP_FR	PARED IZQUIERD/DERECHA DEL DEPOSITO	2
7	EMP_CAUCHO_DEP_FR	EMPAQUE DE CAUCHO PARA DEPOSITO	1



<b>PROYECTO:</b> <b>REACTOR FOTOELECTROCATALITICO</b>	
Numero de pieza: DEPOSITO_2_FR	
Diseño: J.A. BAUTISTA	 <b>CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA, A.C.</b>
Dibujo: J.A. BAUTISTA	
Aprobación: Maquinó:	
Sin Escala	
Páginas: 10/10	

Fecha de creación: 14/06/2018	Indicaciones Particulares Todos las cotas en mm a menos que se indique lo contrario. Tolerancia general: $\pm 0.04$
	Indicaciones Generales Material: VARIOS Acabado: VARIOS

**Table H** Vapor Pressure of Four Liquids



**Overview:**

A liquid is the form of matter that has definite volume but no definite shape. A liquid takes the shape of the container it is in. Above the surface of a liquid, there is always found the gaseous form of that liquid, called a vapor. The term vapor refers to the gas phase of a substance that is ordinarily a solid or liquid at that temperature. This vapor above the surface of a liquid exerts a characteristic pressure called vapor pressure.

**The Table:**

This table shows the vapor pressure, in kPa, of four liquids as a function of temperature. The graph shows that propanone has the greatest vapor pressure at any given temperature compared to the other three liquids, while ethanoic acid has the lowest vapor pressure at any given temperature compared to the other three liquids.

To determine the vapor pressure of a liquid at a specific temperature, move directly up from the given temperature until you reach the intersection point of the liquid's vapor pressure curve. Reading across to the vapor pressure axis gives the vapor pressure of that liquid at that temperature. The dotted horizontal line labeled 101.3 kPa is standard pressure (see Table A).

#### *Temperature vs. Vapor Pressure*

As the temperature increases, the vapor pressure increases. This is due to an increased amount of vapor and the greater average kinetic energy of the vapor particles. As the pressure on the surface of a liquid increases, the boiling point of the liquid increases. This is caused by the need to reach a higher vapor pressure to equal the increased pressure on the surface of the liquid.

#### *Boiling Point and Vapor Pressure*

The boiling point of a liquid is the temperature at which the vapor pressure is equal to the atmospheric pressure on the surface of the liquid. Therefore, when a liquid is boiling, the atmospheric pressure on the liquid can be read from the vapor pressure axis since they are equal to each other. When the atmospheric pressure is equal to standard pressure, the boiling point is called the normal boiling point. Reading from the graph at standard pressure (101.3 kPa), the normal boiling points of propanone, ethanol, water and ethanoic acid are 56°C, 79°C, 100°C and 117°C, respectively.

#### *Intermolecular Attraction*

A higher boiling point for a liquid indicates a greater attraction between the molecules of that liquid. The vapor pressure curves on Table H indicate that propanone has the weakest intermolecular attraction and ethanoic acid has the greatest intermolecular attraction.

#### *Additional information:*

- The vapor pressure depends only upon the nature of the liquid and the temperature. It does not depend upon the amount of liquid.
- If a temperature-pressure point lies on one of the vapor pressure curves, the liquid is boiling, changing from the liquid to the gas phase. If the intersection point of the temperature and atmospheric pressure (read from the vapor pressure axis) of the substance is to the left of its vapor pressure curve, that substance is a liquid. If the intersection point lies to the right of the vapor pressure curve, it is a gas. For example, at 25°C and 150 kPa pressure, propanone is in the liquid phase.

# Anexo C

```
clc; clear all;

blanco = importdata('BLANCO.txt');
blanco2 = blanco(1:2:end,:);
material = importdata('YB5.txt');
material2 = importdata('EU5.txt');
material3 = importdata('CE2.txt');
material4 = importdata('CE10.txt');
% (196:end-30) para datos con resolucio de 2 nm (eu, ce)
% (392:end-60) para datos con resolucio de 1 nm (blanco, yb)

% Eje de referencia
eje_x = 3:0.001:5.5;
eje_y = zeros(length(eje_x),1);

%Raz3n de reflectancia difusa
rate = material(392:end-37,2)./blanco(392:end-37,2);
rate2 = material2(196:end-27,2)./blanco2(196:end-27,2);
rate3 = material3(196:end-27,2)./blanco2(196:end-27,2);
rate4 = material4(196:end-27,2)./blanco2(196:end-27,2);

%Convirtiendo lambda a eV y calculadon alfa
blanco_eV = 1240./blanco(392:end-37,1);
blanco_eV2 = 1240./blanco2(196:end-27,1);

alfa = ((1 - rate).^2) ./ (2*(rate));
alfa2 = ((1 - rate2).^2) ./ (2*(rate2));
alfa3 = ((1 - rate3).^2) ./ (2*(rate3));
alfa4 = ((1 - rate4).^2) ./ (2*(rate4));

frec = 3e8./(1e-9*(blanco(392:end-37,1))); %frecuencia
frec2 = 3e8./(1e-9*(blanco2(196:end-27,1)));

h = 4.136e-15; %Const. de Planck en eV.s

kubelka = (alfa.*frec*h).^2; % Sin dopar
kubelka2 = (alfa2.*frec2*h).^2; % 0.5 EU
kubelka3 = (alfa3.*frec2*h).^2; % 0.2 CE
kubelka4 = (alfa4.*frec2*h).^2; % 1% CE

%Gr3ficas curvas de Band-gap de los materiales
figure(1),
plot(blanco_eV,kubelka,'k',blanco_eV2,kubelka2,'r',blanco_eV2,kubelka3,'b',blanco_eV2,kubelka4,'g', ...
'LineWidth',3), xlabel('h \nu (Ev)'), ylabel('(h \nu F(R_\infty))^2'), ...
hold on
plot(eje_x,eje_y,'k')
ylim([-5 130])
hold off
```

# Anexo D

00-006-0399

Jun 23, 2017 11:53 AM (S2-Ranger)

**Status** Primary **QM:** Star **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Ba Zr O3  
**Empirical Formula:** Ba O3 Zr **Weight %:** Ba49.66 O17.36 Zr32.99 **Atomic %:** Ba20.00 O60.00 Zr20.00  
**Compound Name:** Barium Zirconium Oxide

**Radiation:** CuK $\alpha$  : 1.5405Å **Filter:** Ni Beta **Intensity:** Diffractometer

**SYS:** Cubic **SPGR:** Pm-3m (221)  
**Author's Cell [ AuthCell a:** 4.193Å **AuthCell b:** 4.193Å **AuthCell c:** 4.193Å **AuthCell Z:** 1.00 **AuthCell MolVol:** 73.72 ]  
**Density [ Dcalc:** 6.229g/cm $^3$  ] **SS/FOM:** F(17) = 157.1(0.0047, 23) **Temp:** 299.000K (Author provided temperature)

**Space Group:** Pm-3m (221) **Molecular Weight:** 276.55  
**Crystal Data [ XtlCell a:** 4.193Å **XtlCell b:** 4.193Å **XtlCell c:** 4.193Å **XtlCell :** 90.00° **XtlCell :** 90.00°  
**XtlCell :** 90.00° **XtlCell Vol:** 73.72Å $^3$  **XtlCell Z:** 1.00 ] **Crystal Data Axial Ratio [ a/b:** 1.000 **c/b:** 1.000 ]  
**Reduced Cell [ RedCell a:** 4.193Å **RedCell b:** 4.193Å **RedCell c:** 4.193Å **RedCell :** 90.00°  
**RedCell :** 90.00° **RedCell :** 90.00° **RedCell Vol:** 73.72Å $^3$  ]

**Crystal (Symmetry Allowed):** Centrosymmetric

**Pearson:** cP5.00 **Prototype Structure:** Ca Ti O3 **Prototype Structure (Alpha Order):** Ca O3 Ti

**Subfile(s):** Primary Pattern, Ceramic (Perovskite), Inorganic, NBS Pattern, Common Phase, Superconducting Material (Superconductor Reaction Product), Educational Pattern

**Last Modification Date:** 01/11/2013

**Cross-Ref PDF #s:** 04-001-7276, 04-001-7472, 04-006-0174, 04-006-0973, 04-006-1832, 04-007-0060, 04-007-9922, 04-008-2209, 04-010-5429, 04-010-6391, 04-010-6392, 04-010-6393, 04-010-6394, 04-012-3398

**References:**

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Swanson et al. Natl. Bur. Stand. (U. S. ), Circ. 539 V, 8 (1955).

**Database Comments:** Analysis: Spectroscopic analysis: <1.0% Hf, Sn; <0.1% Al, Ca, Fe, Mg, Si; <0.001% Mn, Sr. Color: Colorless. Sample Preparation: Sample prepared by heating "Ba C O3" + "Zr O2" at 1550 C for an hour. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

**d-Spacings (17) - 00-006-0399 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å**

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
21.1663	4.194000	10	1	0	0		62.6131	1.482400	20	2	2	0		102.4112	0.988300	10	3	3	0	
30.1153	<b>2.985000</b>	100	1	1	0		71.0408	1.325800	18	3	1	0		110.4794	0.937600	8	4	2	0	
37.1041	2.421000	10	1	1	1		75.0851	1.264100	2	3	1	1		119.0176	0.893900	6	3	3	2	
43.1014	<b>2.097000</b>	35	2	0	0		79.0455	1.210400	6	2	2	2		128.3069	0.855900	6	4	2	2	
48.5122	1.875000	2	2	1	0		86.8464	1.120600	16	3	2	1		139.0217	0.822300	12	5	1	0	
53.4919	<b>1.711600</b>	40	2	1	1		94.5907	1.048200	4	4	0	0								



# Anexo E

01-075-9192

Jun 23, 2017 12:58 PM (S2-Ranger)

**Status** Primary **QM:** Star **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Ba ( Zr0.92 Yb0.08 ) O2.97  
**Empirical Formula:** Ba O2.97 Yb0.08 Zr0.92 **Weight %:** Ba48.59 O16.81 Yb4.90 Zr29.70  
**Atomic %:** Ba20.12 O59.76 Yb1.61 Zr18.51 **ANX:** ABX3 **Compound Name:** Barium Ytterbium Zirconium Oxide

**Radiation:** CuK $\alpha$  : 1.5406Å **d-Spacing:** Calculated **Intensity:** Calculated **I/c:** 15.92

**SYS:** Cubic **SPGR:** Pm-3m (221)  
**Author's Cell [ AuthCell a:** 4.1953(2)Å **AuthCell Vol:** 73.84Å<sup>3</sup> **AuthCell Z:** 1.00 **AuthCell MolVol:** 73.84 ]  
**Density [ Dcalc:** 6.356g/cm<sup>3</sup> **Dstruc:** 6.35g/cm<sup>3</sup> ] **SS/FOM:** F(24) = 999.9(0.0001, 24)  
**Temp:** 295.000K (Author provided temperature) **R-factor:** 0.029

**Space Group:** Pm-3m (221) **Molecular Weight:** 282.61  
**Crystal Data [ XtlCell a:** 4.195Å **XtlCell b:** 4.195Å **XtlCell c:** 4.195Å **XtlCell :** 90.00° **XtlCell :** 90.00°  
**XtlCell :** 90.00° **XtlCell Vol:** 73.84Å<sup>3</sup> **XtlCell Z:** 1.00 ] **Crystal Data Axial Ratio [ a/b:** 1.000 **c/b:** 1.000 ]  
**Reduced Cell [ RedCell a:** 4.195Å **RedCell b:** 4.195Å **RedCell c:** 4.195Å **RedCell :** 90.00°  
**RedCell :** 90.00° **RedCell :** 90.00° **RedCell Vol:** 73.84Å<sup>3</sup> ]

**Crystal (Symmetry Allowed):** Centrosymmetric

**Pearson:** cP4.97 **Prototype Structure:** Ca Ti O3 **Prototype Structure (Alpha Order):** Ca O3 Ti  
**Subfile(s):** ICSD Pattern, Primary Pattern, Inorganic **Entry Date:** 07/27/2010 **Last Modification Date:** 01/17/2013  
**Cross-Ref PDF #'s:** 04-014-8367 (Related Phase)

#### References:

Type	DOI	Reference
Primary Reference		Calculated from ICSD using POWD-12++
Structure		"Structural study and proton conductivity in Yb-doped Ba Zr O3". Ahmed, I., Eriksson, S.-G., Ahlberg, E., Knes, C.S., Goellind, H., Johansson, L.-G., Karlsson, M., Matic, A., Boerjesson, L. Solid State Ionics 176, 515 (2007).

**Database Comments:** ANX: ABX3. Analysis: Ba1 O2.97 Yb0.08 Zr0.92. Formula from original source: Ba (Zr0.92 Yb0.08) O2.97. ICSD Collection Code: 157138. Temperature of Data Collection: 295 K. Wyckoff Sequence: d b a (PM3-M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

#### d-Spacings (24) - 01-075-9192 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1.54056Å

2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*	2	d(Å)	I	h	k	l	*
21.1597	4.195300	12	1	0	0		70.9871	1.326670	138	3	1	0		106.3209	0.962468	5	3	3	1	
30.0984	<b>2.966530</b>	899	1	1	0		75.0273	1.264930	13	3	1	1		110.3918	0.938098	61	4	2	0	
37.0857	2.422160	57	1	1	1		78.9924	1.211080	46	2	2	2		114.5734	0.915490	3	4	2	1	
43.0874	<b>2.097650</b>	295	2	0	0		82.9047	1.163570	2	3	2	0		116.9000	0.894441	43	3	3	2	
48.4792	1.876200	8	2	1	0		86.7845	1.121240	147	3	2	1		128.1794	0.856362	55	4	2	2	
53.4541	<b>1.712720</b>	355	2	1	1		94.5162	1.048830	21	4	0	0		133.2787	0.839060	2	4	3	0	
62.5727	1.483260	158	2	2	0		98.4052	1.017510	3	4	1	0		138.8483	0.822766	123	4	3	1	
66.8463	1.398430	5	2	2	1		102.3331	0.988842	77	4	1	1		145.1240	0.807386	6	5	1	1	