

Actividades catalíticas del tantalato de sodio en la producción de hidrógeno por procesos fotoinducidos

LETICIA M. TORRES MARTÍNEZ*, CHRISTIAN GÓMEZ SOLÍS*, ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ*, JUAN CARLOS BALLESTEROS PACHECO*, DANIEL SÁNCHEZ MARTÍNEZ*



El desarrollo de fuentes renovables de energía amigables con el medio ambiente se ha convertido en un tema de atención prioritaria en los últimos cuarenta años.¹⁻³ A partir del trabajo reportado por Fujishima y Honda, en 1972, para la fotoconversión

del agua con el TiO_2 como fotoánodo, muchos investigadores han desarrollado diversos sistemas fotocatalíticos o fotoelectroquímicos que usen luz solar con la finalidad de producir hidrógeno de manera eficiente.^{4,5} Varios semiconductores se han empleado en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica, entre éstos se encuentran los tantalatos, los cuales consisten en aniones TaO_3^- y $\text{Ta}_2\text{O}_6^{2-}$ enlazados con cationes metálicos que serían metales alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición y otros metales de grupos principales, los cuales se sintetizan por diferentes métodos: estado sólido, sol-gel, hidrotermal y coprecipitación, entre otros. Su empleo como catalizadores para la producción de hidrógeno ha mostrado una alta actividad debido a su estructura tipo perovskita, que facilita la migración de los portadores de carga.⁶ A los tantalatos con estructura tipo perovskita de fórmula ATaO_3 (A = Li, Na, K) los forman octaedros unidos por las esquinas. Entre éstos, el NaTaO_3 , asistido con cocatalizadores como el NiO y el RuO_2 presenta la mayor actividad fotocatalítica hasta ahora reportada. Nuestro grupo de investigación ha estudiado el sistema $\text{RuO}_2/\text{NaTaO}_3$ en la reacción de producción de hidrógeno a partir de agua con alta actividad fotocatalítica.⁷ De acuerdo con los resultados, el material La:NaTaO_3 sintetizado por sol-gel y modificado con 1% de RuO_2 produjo alrededor de $4,108 \mu\text{moles h}^{-1} \text{g}^{-1}$ de H_2 , lo cual es mucho mayor que lo reportado previamente por Kudo *et al.*⁸ para este mismo material, pero sintetizado por reacción de estado sólido. Por otra parte, se han empleado estrategias para mejorar la actividad catalítica de los materiales para la producción de hidrógeno, como: a) diseñar el método de sín-

tesis; b) la incorporación de un cocatalizador, y c) a través de la incorporación de otro elemento como dopante. Por tal motivo, las investigaciones se orientan sobre el desarrollo de materiales semiconductores con diferentes rutas de síntesis de química suave para su preparación, con la finalidad de modificar la morfología del material y tener mayor área de superficie expuesta.⁹⁻¹⁵

En los últimos años se ha observado un gran interés en el desarrollo y optimización de los métodos de síntesis, entre ellos los de química suave como el sol-gel, solución-combustión, hidrotermal y precipitación asistida, ya que permiten principalmente la obtención de la fase de interés del fotocatalizador a menor temperatura y menor tiempo de reacción, en comparación con el método cerámico tradicional.¹⁶⁻¹⁹ En este sentido, la selección correcta del método de síntesis para la preparación de fotocatalizadores adecuados es una de las tareas más importantes en el campo de la fotocatalisis. La modificación de los semiconductores mediante el uso de cocatalizadores es una práctica que favorece de manera significativa la actividad fotocatalítica.²⁰⁻²³ La función principal del cocatalizador es promover la transferencia del par hueco/electrón hacia la superficie, con esto, no sólo se consigue incrementar la velocidad y la eficiencia de la reacción, sino que en algunos casos ayuda a estabilizar la estructura del fotocatalizador; también ayudan a reducir la energía de activación para producir el hidrógeno.

En este trabajo se presenta y discute el aumento significativo en la actividad fotocatalítica del NaTaO_3 para la producción de hidrógeno a partir de la conversión del agua, empleando para ello el material preparado a través de una nueva ruta de síntesis de química suave, llamada solvo-combustión, la cual es una modificación del método de solución-combustión. Además, con este método se busca que el producto presente un alto valor de área superficial y alto grado de cristalinidad, así como características estructurales y morfológicas específicas. Se busca que la sinergia de estas propiedades favorezca el incremento en la eficiencia de la reacción para la producción de hidrógeno a partir de la conversión de la molécula del agua.

* Universidad Autónoma de Nuevo León.
Contacto: lettorresg@yahoo.com

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Síntesis del óxido tipo perovskita NaTaO_3 mediante solvo-combustión

La síntesis se llevó a cabo utilizando como reactivos químicos el etóxido tántalo (V) (99.98% Aldrich) y acetato de sodio (98% DEQ). Primero, las cantidades estequiométricas de etóxido de tántalo y acetato de sodio se colocaron en un matraz y se disolvieron en acetilacetona y etanol. La mezcla se agitó y se calentó moderadamente a reflujo hasta que la temperatura alcanzó los 70°C . Después se añadió el HNO_3 y el matraz se colocó inmediatamente en una plancha de calentamiento a 180°C para provocar la combustión. Posteriormente, el producto obtenido se dividió en cuatro porciones, una se mantuvo tal cual (fresco) y las otras tres porciones se calcinaron a 400, 600 y 700°C durante dos horas.

Caracterización

Todos los materiales semiconductores se caracterizaron térmica, estructural, morfológica y ópticamente, a través de diversas técnicas como análisis térmico simultáneo (DTA/TGA), difracción de rayos-X en polvos (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), fisiorción de nitrógeno (N_2), energía de banda prohibida (E_g) y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Producción de hidrógeno a partir de la reacción de fotoconversión del agua en hidrógeno y oxígeno vía HPC y PEC

El NaTaO_3 sintetizado por la nueva ruta de solvo-combustión se empleó para la producción de hidrógeno. La actividad de producción de este material se evaluó y comparó bajo tres aspectos: el nuevo método de síntesis, producción en modo HPC, en modo PEC y la incorporación del cocatalizador RuO_2 .

Vía fotocatalítica

Las pruebas se efectuaron en un sistema de reacción de un dispositivo de vidrio adaptado a un cromatógrafo de gases marca Varian CP 3380, con un detector de conductividad térmica, para analizar los gases generados en la reacción de conversión del agua. La reacción de conversión del agua se efectuó en un reactor adaptado con una celda de inmersión de

cuarzo.²⁴ Como fuente de luz se utilizó una lámpara de mercurio de alta presión de 400 W, modelo HL400EH-5 de SEN Lights Corporation.²⁵

Vía fotoelectroquímica

Una vez sintetizados y caracterizados los materiales, fueron preparados como electrodos para las pruebas fotoelectroquímicas. La preparación de los electrodos se llevó a cabo mediante el método de electrodeposición. Las pruebas de actividad fotoelectroquímica se llevaron a cabo en una celda de cuarzo que consta de un sistema convencional de tres electrodos: un electrodo de platino, el electrodo de referencia de Ag/AgCl y el electrodo de trabajo que fue el material sintetizado. Los experimentos fueron monitoreados en un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis del NaTaO_3 por solvo-combustión

Con la finalidad de entender el proceso de solvo-combustión en el cual ocurre la reacción, se realizó el balance de energía teórico y se consideraron valores reportados en la bibliografía de entalpía de formación y capacidad calorífica de las especies químicas involucradas. Con base al principio de química de propulsión,²⁶ para reacciones redox estequiométricas entre un combustible y el agente oxidante nitrato, los gases principales involucrados en la reacción de combustión son N_2 , CO_2 y H_2O . La proporción nitratos/acetilacetona se varió en el rango 1-9. Para efectuar el cálculo de la temperatura adiabática, se tomaron datos termodinámicos de capacidad calorífica y entalpías de reacción reportados en la bibliografía.²⁷ A partir de éstos, fue posible calcular la entalpía de combustión utilizando la ecuación (1).

$$\Delta H^\circ = \left(\sum n\Delta H_f^\circ \right)_{\text{productos}} - \left(\sum n\Delta H_f^\circ \right)_{\text{reactivos}} \quad (1)$$

Los resultados de la entalpía liberada por el proceso de combustión, con los datos de entalpía de formación en la bibliografía y con la ecuación 2, revelaron que la temperatura adiabática fue de 1470°C .

$$\Delta H^\circ = \int_{453}^{T_{\text{ad}}} \left(\sum nC_p \right)_{\text{productos}} dT \quad (2)$$

Por otra parte, en la figura 1 se muestra el comportamiento térmico del polvo obtenido del proceso de solvo-combus-

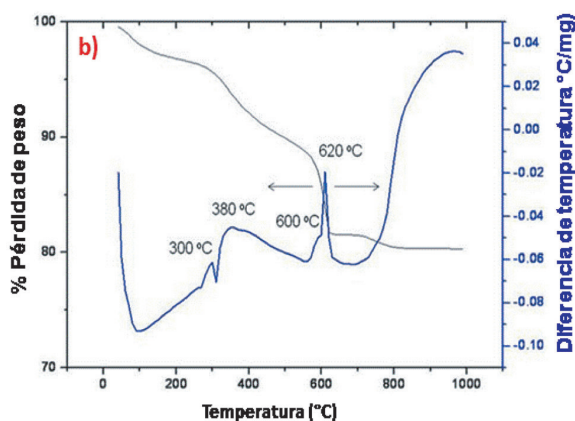


Fig. 1. Comportamiento térmico de la muestra fresca del NaTaO_3 en un rango de temperatura 30-1000°C.

ción. Se observa que la muestra tiene una pérdida en peso de aproximadamente 20% entre los 100 y 700°C, asociada a los picos endotérmicos, que corresponden al proceso de deshidratación y a la pérdida de la materia orgánica residual.

Además, se observa que por encima de los 600°C se presenta un pico exotérmico que corresponde a la recrystalización del NaTaO_3 y la presencia de la fase secundaria ($\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$), que también comienza a aparecer a esta temperatura. La presencia de esta fase secundaria se debe a que probablemente esté ocurriendo la volatilización del óxido de sodio durante el proceso de síntesis, como se ha reportado en otros procesos de síntesis.^{7,28}

Caracterización estructural, morfológica, óptica y electroquímica del NaTaO_3 obtenido por solvo-combustión

Difracción de rayos X

En la figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos X en polvos del NaTaO_3 , tanto para la muestra fresca como para los materiales tratados térmicamente a 400, 600 y 700°C.

Los difractogramas de la figura 2a corresponden al polvo obtenido directamente del proceso de solvo-combustión (180°C), y el polvo tratado térmicamente a 400°C, en ambos difractogramas se observa la presencia de la fase NaTaO_3 con aceptable cristalinidad. Los resultados indican que tanto la muestra fresca como la calcinada a 400°C presentan la fase del NaTaO_3 con una estructura cristalina monoclinica (PDF No. 01-074-2477). Importa resaltar que la síntesis del NaTaO_3 a 180°C es la temperatura más baja hasta ahora reportada para esta fase. Por otro lado, los difractogramas de la figura 2b muestran que los materiales calcinados a 600 y 700°C, presen-

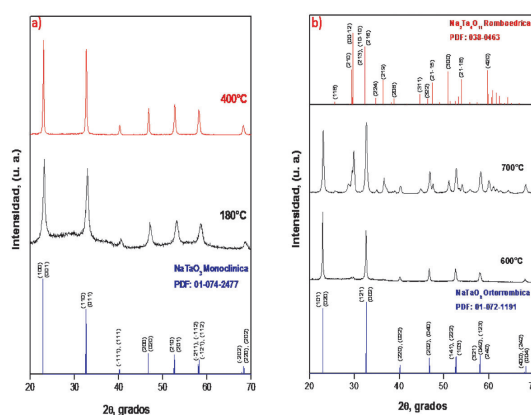


Fig. 2. Patrones de DRX del NaTaO_3 preparado por el método de solvo-combustión.

tan una mayor cristalinidad, y cristalizan en una estructura de simetría ortorrómbica (PDF No. 01-072-1191). Asimismo, se observaron algunos pequeños picos adicionales, los cuales corresponden a la fase secundaria $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, cuya presencia es alrededor de 5% (PDF No. 038-0463). En la muestra calcinada a 700°C se observó un incremento en más de 50% de la segunda fase. Como se mencionó anteriormente, la presencia de esta fase secundaria se debe a la volatilización parcial del Na_2O .

Análisis de la morfología

En las figuras 3a y 3b, se observa que las partículas del NaTaO_3 presentan un tamaño menor a una micra, y unidas forman una estructura tipo esponja; esta morfología se atribuye al método de síntesis de solvo-combustión, ya que durante el proceso de combustión ocurre la liberación de gases y se evita el crecimiento del tamaño de partícula del NaTaO_3 . Por otro lado, al analizar los materiales calcinados, no se observaron diferencias importantes en la morfología, y se mantuvieron las cavidades observadas en la muestra fresca.

Estos resultados muestran que la combustión de compuestos poliméricos provoca estructuras de morfología similar a una esponja con alta área superficial.

Asimismo, las micrografías obtenidas del análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET) del NaTaO_3 preparado por solvo-combustión muestran que las partículas del NaTaO_3 presentan una morfología de cubos con un tamaño menor a 100 nm (figura 3c). La nanoestructura de estas partículas obtenidas a 600°C se forma por partículas apiladas en forma de nanoscalones, los cuales son sitios con energía adecuada para la disminución de la energía libre de Gibbs de la reacción de manera que la reducción de protones se ve favorecida.

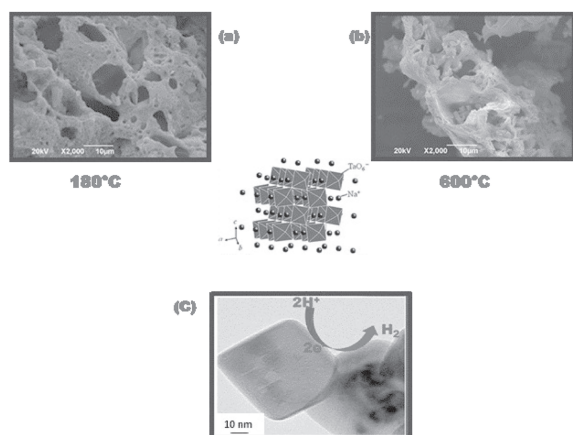


Fig. 3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del NaTaO_3 preparado por solvo-combustión: (a) 180°C y (b) 600°C. (c) Imagen TEM del NaTaO_3 obtenido a 600°C.

Valores de área superficial específica (S_{BET})

Los resultados de área superficial para el NaTaO_3 obtenido a 180, 400, 600 y 700°C fueron 118, 75, 41 y 35 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. Estos resultados indican que conforme se incrementa la temperatura, el área superficial disminuye como una consecuencia del proceso de sinterizado de las partículas de NaTaO_3 obtenidas por solvo-combustión a 180°C.

Un análisis comparativo de estos resultados con los reportados en la bibliografía para NaTaO_3 , sintetizado por estado sólido (0.6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, estructura ortorrómbica) y sol-gel (23 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, estructura ortorrómbica y monoclinica) indica que en este trabajo el nuevo método de solvo-combustión permitió obtener un valor de área superficial 68 veces superior para el caso de NaTaO_3 con estructura ortorrómbica (600°C) y el doble, con respecto a la fase ortorrómbica obtenida por sol-gel.

Desempeño del NaTaO_3 en la producción de hidrógeno

Sistema de fotocatalisis heterogénea usando NaTaO_3 y $\text{NaTaO}_3\text{-RuO}_2$

La actividad del NaTaO_3 como fotocatalizador para la producción de hidrógeno se determinó a partir de la conversión de agua, con un sistema de fotocatalisis heterogénea (HPC) irradiado con luz UV.

En la figura 4 se muestran los resultados de la evolución de hidrógeno de las muestras de NaTaO_3 preparadas: la fresca y las tratadas térmicamente a 400, 600 y 700°C. En este caso,

la tendencia en la producción de hidrógeno fue la siguiente: $\text{NaTaO}_3\text{-600} > \text{NaTaO}_3\text{-Fresca (180}^\circ\text{C)} > \text{NaTaO}_3\text{-400} > \text{NaTaO}_3\text{-700}$.

De acuerdo a los resultados, la fase con estructura ortorrómbica (NaTaO_3 calcinado a 600°C) presentó la mayor actividad fotocatalítica, aun y cuando en la bibliografía está

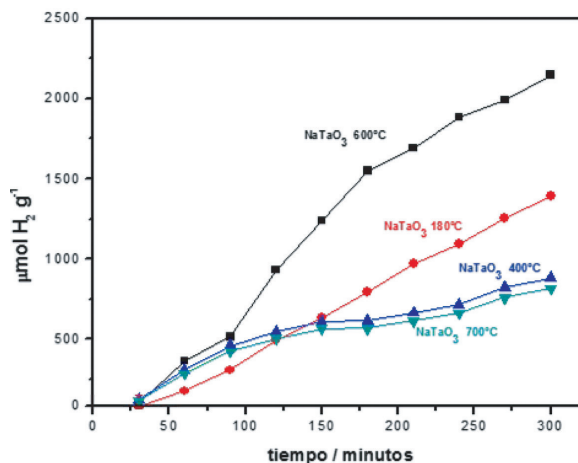


Fig. 4. Producción de H_2 a partir de la conversión de agua con como fotocatalizador el NaTaO_3 preparado por el método de solvo-combustión.

reportado que la fase monoclinica debería ser la más activa por el ángulo de enlace Ta-O-Ta cercano a 180° , que le permite una mayor deslocalización de los portadores de carga fotogenerados, los cuales incrementan su movilidad para alcanzar la superficie en menor tiempo y evitar la recombinación.

La producción de hidrógeno alcanzada por el NaTaO_3 calcinado a 600°C fue de 430 $\mu\text{mol h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, resultado cuatro veces superior a los reportados en la bibliografía para este óxido, los cuales son 166 y 110 $\mu\text{mol h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ con NaTaO_3 obtenido por sol-gel y estado sólido, respectivamente,^{7,8} este último con metanol como agente de sacrificio.

La actividad presentada por el NaTaO_3 se atribuye a la morfología en forma de nanoescalones, la cual favoreció la presencia de sitios activos para la reacción de evolución de hidrógeno y oxígeno, así como una alta área superficial (41 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), la cual genera una mayor cantidad de los mismos en la superficie donde ocurren las reacciones redox. Asimismo, la presencia de la fase secundaria ($\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$), la cual contribuye al incremento de la actividad al actuar como un cocatalizador, captura los electrones y retarda la recombinación de par hueco-electrón.

El NaTaO_3 tratado térmicamente a 600°C se seleccionó para impregnarlo con RuO_2 al evaluar la producción de H_2 bajo irradiación solar. En este caso, la muestra de NaTaO_3 al contener 0.5% de RuO_2 , incrementó ligeramente la cantidad de H_2 producido en comparación con el NaTaO_3 solo. Por otro lado, los resultados obtenidos indican que la muestra con 1% en peso de RuO_2 presentó la mayor actividad fotocatalítica. Después de cinco horas de reacción, se produjeron cerca de 50,000 micromoles de hidrógeno por gramo, esto es 25 veces más que la cantidad obtenida con solo el NaTaO_3 . Cuando se incorpora 1.5% de RuO_2 sobre el NaTaO_3 , produce menos de 25,000 micromoles por gramo. Esta disminución se atribuye a la aglomeración del RuO_2 en la superficie del NaTaO_3 , que limita la absorción de luz en la superficie del material y, por lo tanto, disminuye la generación del par hueco-electrón en el NaTaO_3 . La cantidad de hidrógeno obtenido ($9,800 \mu\text{mol h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) con el NaTaO_3 preparado por el método de solvo-combustión, calcinado a 600°C e impregnado con RuO_2 , fue dos veces más grande en este trabajo en comparación con otros reportados para este mismo óxido ($4,108$ y $147 \mu\text{mol h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), preparado por sol-gel⁷ y estado sólido,²⁹ respectivamente, este último con incluso metanol como agente de sacrificio.

En este caso, se asume que la morfología en forma de nanoescalones que presenta la fase ortorrómbica del NaTaO_3 obtenida por el método de solvo-combustión influye considerablemente en el incremento de la actividad, debido a que en los nanoescalones formados se deposita el RuO_2 y genera más sitios activos para la evolución de hidrógeno. Asimismo, se presenta un efecto sinérgico entre la fase secundaria y el cocatalizador RuO_2 , al actuar ambos como colectores de electrones, y favorece la actividad fotocatalítica al retardar la recombinación del par hueco-electrón.

Sistema fotoelectroquímico usando NaTaO_3 y $\text{NaTaO}_3\text{-RuO}_2$

Para la evaluación de la producción de hidrógeno fotoelectroquímico, el polvo de NaTaO_3 se preparó en forma de película, a partir de la metodología empleada por nuestro grupo de investigación,³⁰ en el que como sustrato conductor se utilizó una cinta adhesiva de cobre (marca 3M), y sobre ella se colocaron 0.1 mg de NaTaO_3 , de manera que la superficie de cobre quede completamente cubierta y adherida con el polvo NaTaO_3 . Para la incorporación de RuO_2 se utilizó esta película de NaTaO_3 como electrodo de trabajo por la técnica de electrodeposición a partir de una solución 0.1 M

$\text{RuCl}_3 + 1.0 \text{ M HNO}_3$, previamente reportada en la bibliografía³¹

La figura 5a muestra el espectro de DRX de la película de NaTaO_3 después de la electrodeposición de RuO_2 , en donde se identifican las señales correspondientes a la cinta de cobre, NaTaO_3 y RuO_2 . La figura 5b muestra la imagen MEB correspondiente con la película $\text{Cu-NaTaO}_3\text{-RuO}_2$, se observa la presencia de granos semiesféricos agrupados en forma de racimo, así como la morfología característica del NaTaO_3 obtenida en este trabajo. La composición elemental de la película $\text{Cu-NaTaO}_3\text{-RuO}_2$ se obtuvo por análisis EDS (figura 5c), en el espectro se observa la presencia de cobre, tantalato, rutenio y oxígeno. El análisis químico indicó que existe 2.2% de rutenio.

La producción fotoelectroquímica de hidrógeno sobre Cu-NaTaO_3 y $\text{Cu-NaTaO}_3\text{-RuO}_2$ se llevó bajo irradiación durante 1 h a un valor de -0.5 V . La cantidad de hidrógeno y oxígeno se midió en un cromatógrafo de gases. La figura 6 muestra la comparación de los cromatogramas relacionados con la producción de hidrógeno y oxígeno para ambos fotoelectrodos, los cuales corresponden con una cantidad de 4,300 y 15,700 $\mu\text{mol g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para Cu-NaTaO_3 y $\text{Cu-NaTaO}_3\text{-RuO}_2$, respectivamente. La comparación de estos resultados con los obtenidos en el proceso fotocatalítico indican que en el sistema PEC es diez y dos veces mayor la cantidad de hidrógeno producido para el NaTaO_3 y $\text{NaTaO}_3\text{-RuO}_2$, respectivamente.

Propuesta del mecanismo de transferencia de carga

Con la finalidad de dar una explicación a los resultados de producción de hidrógeno con NaTaO_3 obtenido por solvo-

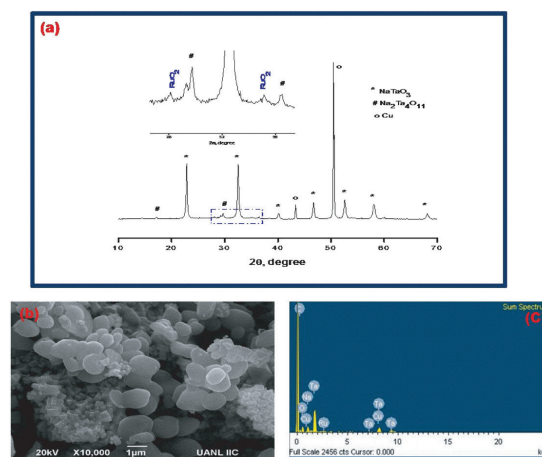


Fig. 5. (a) DRX de la película de NaTaO_3 después de la electrodeposición de Ru , (b) micrografía de MEB y (c) análisis de EDS de la película $\text{Cu-NaTaO}_3\text{-RuO}_2$.

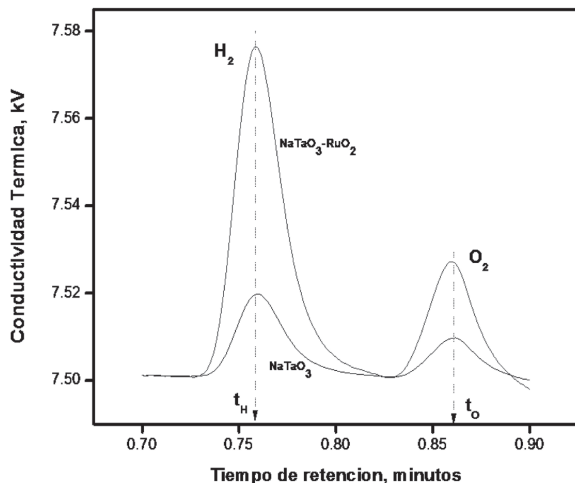


Fig. 6. Cromatogramas de la producción fotoelectroquímica de H₂.

combustión, diagramas de banda fueron construidos para este fin. La figura 7 corresponde con el diagrama de bandas con la incorporación de RuO₂, el cual presenta una banda de conducción más positiva que el Na₂Ta₄O₁₁, lo que provoca que actúe como un colector de electrones.

Estos resultados muestran la efectividad de acoplar materiales semiconductores para lograr un mayor aprovechamiento de las cargas fotogeneradas. De tal forma que la probabilidad de recombinación se vea disminuida, debido a que el RuO₂ y la fase Na₂Ta₄O₁₁ proporcionan nuevos niveles de energía permitidos para que los electrones no regresen a su estado basal.

La figura 8 muestra un comparativo de los mejores resultados de producción de hidrógeno en el sistema HPC y PEC presentados en este trabajo. A partir de estos resultados, es

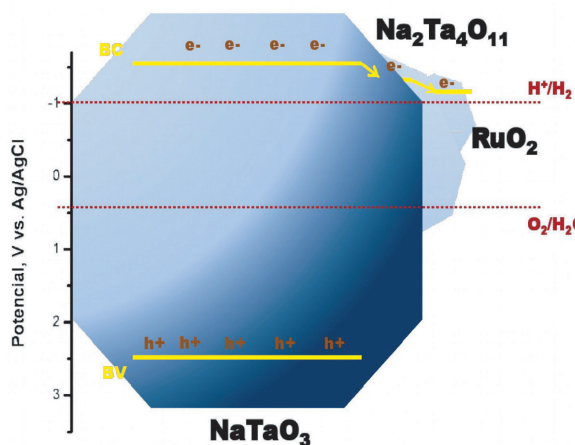


Fig. 7. Transferencia de carga en el sistema fotocatalítico.

claro observar que la cantidad de hidrógeno producido es mayor en el sistema PEC. Adicionalmente, podemos afirmar que estos resultados son superiores a los reportados hasta ahora en la bibliografía para este material. Estas altas actividades las hemos atribuido a este nuevo método de síntesis al que le hemos nombrado solvo-combustión, el cual confiere propiedades morfológicas, estructurales y químicas al NaTaO₃, las cuales tienen un efecto sinérgico capaz de incrementar la tasa de producción de hidrógeno.

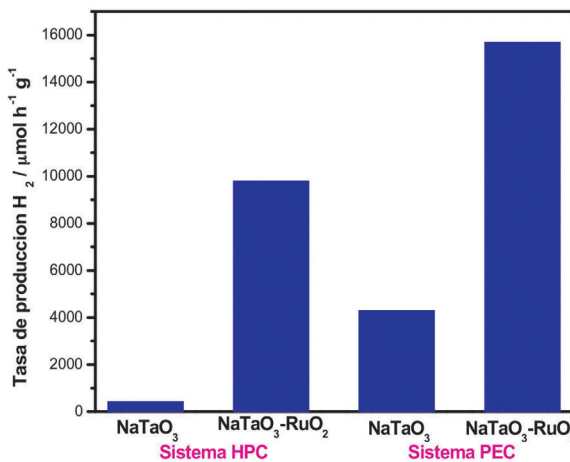


Fig. 8. Resultados comparativos de producción de hidrógeno del NaTaO₃ en los sistemas HPC y PEC.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un innovador método termoquímico (solvo-combustión) de síntesis a través del cual se obtuvo por vez primera la fase del tantalato de sodio (NaTaO₃) a la temperatura más baja (180°C) hasta ahora reportada y en un tiempo muy corto (10 minutos).

El método de solvo-combustión permite obtener partículas con una morfología en forma de cubos enlazados por nanoescalones, al favorecer la actividad catalítica del NaTaO₃ en la producción de hidrógeno en los procesos fotoinducidos, debido a que se generan sitios activos para la evolución del hidrógeno.

El NaTaO₃ con estructura cristalina ortorrómbica presentó una mayor actividad fotocatalítica, comparada con los resultados de la fase monoclinica, lo cual contradice a lo reportado en la bibliografía. Este resultado se asocia con la presencia de la fase secundaria Na₂Ta₄O₁₁ que cristaliza a una temperatura de 600°C, la cual actúa como un colector de electro-

nes que ayuda a evitar la recombinación del par hueco-electrón.

Se encontró en este trabajo que la alta actividad de la fase ortorrómbica del NaTaO_3 obtenida se asocia con la sinergia de la elevada área superficial, la presencia de los nanoescalones en las partículas del NaTaO_3 y la presencia de la segunda fase $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ en bajas concentraciones. Además, el acoplamiento de las bandas energéticas.

El uso de RuO_2 como cocatalizador incrementa la actividad catalítica del NaTaO_3 en procesos fotoinducidos en la producción de hidrógeno, y logra obtener $9,800 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, lo cual es 23 veces más grande que la cantidad obtenida con sólo el NaTaO_3 reportado en bibliografía y sin emplear metanol como agente de sacrificio. Se asume que el incremento en la actividad se debe a que en los nanoescalones formados se deposita el RuO_2 y genera más sitios activos para la evolución de hidrógeno; además, actúa como un colector de electrones y junto con la segunda fase $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ retarda la recombinación del par hueco-electrón.

La producción fotoelectroquímica de H_2 por el NaTaO_3 se incrementó por efecto del potencial interfacial controlado que disminuye la velocidad de recombinación del par hueco-electrón, de manera que un mayor número de electrones llegan a la superficie para la reducción de protones.

La transferencia de electrones en el sistema electroquímico se aceleró al mantener el sistema bajo irradiación, ya que se disminuyó la recombinación del par hueco-electrón. Además, la presencia de RuO_2 aumentó la cantidad de cargas fotogeneradas y provocó un incremento en la reducción de H^+ para generar mayor cantidad de H_2 .

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Paicyt-UANL 2011-2012, Conacyt FOINS 75/2012, Conacyt CNPq México-Brasil 2012-174247, y Conacyt-CB168730, por el apoyo financiero otorgado para la realización de este proyecto.

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta una nueva ruta de síntesis termoquímica de la perovskita NaTaO_3 , a la cual se le evaluó el desempeño fotocatalítico en la producción de hidrógeno, sin agente de sacrificio. La fotoproducción de hidrógeno se llevó a cabo en un reactor fotocatalítico y fotoelectroquímico, respectivamente, bajo irradiación de luz UV-vis. Los resultados de producción de hidrógeno en el sistema fotocatalítico fueron 430 y $9,800 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ sin y con RuO_2 , respectiva-

mente; en el caso del sistema fotoelectroquímico se obtuvieron $4,300$ y $15,700 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ sin y con RuO_2 , que indican que el NaTaO_3 es diez y 1.6 veces más fotoactivo en el sistema fotoelectroquímico. La alta actividad se atribuye a las características morfológicas, ópticas, estructurales y químicas del NaTaO_3 , obtenidas por la nueva ruta de síntesis. La temperatura de ignición de la mezcla comburente fue de 180°C ; no obstante, los cálculos termoquímicos arrojaron una temperatura adiabática máxima de 1470°C . Los resultados de DRX indicaron que el NaTaO_3 obtenido a 180°C presenta una buena cristalinidad, pero ésta aumenta cuando el polvo se somete a tratamiento térmico entre 400 - 700°C . Además, dos fases cristalinas fueron encontradas en función de la temperatura; entre 180 - 400°C se obtuvo la monoclinica y entre 600 - 700°C la ortorrómbica.

Palabras clave: Tantalato de sodio, Solvo-combustión, Hidrógeno, Fotocatálisis, Fotoelectroquímica.

ABSTRACT

In the present work a novel thermochemical synthesis route for NaTaO_3 , which was evaluated in the water splitting reaction without sacrificial agent, is reported. Hydrogen production tests were conducted in photocatalytic and photoelectrochemistry reactors under UV light irradiation. Results showed that the amount of hydrogen produced in the photocatalytic systems was 430 and $9,800 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ with and without RuO_2 , respectively; while in the photoelectrochemical systems the amount of hydrogen produced was $4,300$ and $15,700 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ with and without RuO_2 , indicating that NaTaO_3 is 10 and 1.6 times more photoactive in the photoelectrochemical system. This activity is attributed to the morphological, optical, structural, and chemical characteristics of NaTaO_3 obtained by the novel synthesis route. The ignition temperature was 180°C , nevertheless the thermochemical calculations indicated a maximum adiabatic temperature of 1470°C ; which reduces in more than 55% the energy consumption used for the synthesis of NaTaO_3 by solid-state reaction. XRD results indicated that NaTaO_3 obtained at 180°C shows a good crystallinity, which increases when the powder is thermally treated from 400 to 700°C . Also 2 crystalline phases were detected as a function of the temperature; the monoclinic phase was obtained between 180 - 400°C and the orthorhombic phase was obtained between 600 - 700°C .

Keywords: Sodium tantalate, Solvo-combustion, hydrogen, Photocatalysis, Photoelectrochemical.

REFERENCIAS

- J.R. Bartels, M.B. Pate, N.K. Olson. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 8371-8384.
- S. Verhelst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 2014, 1071-1085.
- C.J. Winter. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) S1-S52.
- R. Abe, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11 (2010) 179-209.
- A. Fujishima, K. Honda. *Nature* 238 (1972) 37-38.
- J. Gong et al. *Chem Soc Rev.* 43, 4271-4896 (2014).
- L.M. Torres-Martínez, R. Gómez, O. Vázquez-Cuchillo, I. Juárez-Ramírez, A. Cruz-López, F.J. Alejandre-Sandoval. *Catal Commun* 12 (2010) 268-272.
- H. Kato, A. Kudo, *Chem. Phys. Lett.* 295 (1998) 487-492.
- F.E. Osterloh. *Chemistry of Materials.* 20 (2008) 35-54.
- W. Yao, C. Huang, J. Ye. *Chemistry of Materials* 22 (2010) 1107-1113.
- R.J. Braham and A.T. Harris. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 48 (2009) 8890-8905.
- W.J. Youngblood, S.H. Anna-Lee, K. Maeda, T.E. Mallouk. *Accounts of Chemical Research* 42 (2009) 1966-1973.
- X. Hu, G. Li, and J.C. Yu. *Langmuir* 26 (2010) 3031-3039.
- M. Nan-Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. Sain. *Water Research* 44 (2010) 2997-3027.
- A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253-278.
- C.C. Tsai, H.S. Teng, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 2080-2085.
- X. Li and J. Zang, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 19411-19418.
- L.M. Torres-Martínez, M. A. Ruiz-Gómez, M.Z. Figueroa-Torres, I. Juárez-Ramírez, E. Moctezuma, E. López Cuellar. *Materials Chemistry and Physics* 133 (2012) 839-844.
- L.M. Torres-Martínez, M.A. Ruiz-Gómez, M.Z. Figueroa-Torres, I. Juárez-Ramírez, E. Moctezuma. *International Journal of Photoenergy*, Article ID 939608 (2012) 7 pages.
- A. Kudo, H. Kato, I. Tsuji. *Chemistry Letters* 33 (2004) 1534.
- K. Maeda. *Journal of Photochemistry and Photobiology C* 12 (2011) 237.
- X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao. *Chemical Reviews* 110 (2010) 6503.
- A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253-278.
- J.C. Luna Urzúa. Tesis de Maestría. FCQ-UANL. 2005.
- <http://www.senlights.com/lamp/lplamp/lamp.htm>
- S.R. Jain, K. C. Adiga, V.R. Pai Verneker, *Combust. Flame* 40 (1981) 71.
- Fisicoquímica*, Gilbert W. Castellan, Pearson (1987).
- L.M. Torres-Martínez, A. Cruz-López, I. Juárez-Ramírez, Ma. E. Meza-de la Rosa. *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 774-779.
- H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 4285-4292.
- I. Juárez-Ramírez, L.M. Torres-Martínez, C. Gómez-Solis and J.C. Ballesteros, *J. Electrochem. Soc.* (2015) 162, H287-H293.
- K.M. Kim, J.H. Kim, Y.Y. Lee, K.Y. Kim. *Int. J. Hydrogen Energy* 37(2012) 1653.

Recibido: 23/09/15

Aceptado: 23/10/15