

**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE CERIO POR EL MÉTODO  
HIDROTÉRMICO ASISTIDO POR MICROONDAS Y SU EVALUACIÓN EN LA  
PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO**

**SANDRA LORENA CLAVIJO CHAPARRO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

**SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE CERIO POR EL MÉTODO  
HIDROTÉRMICO ASISTIDO POR MICROONDAS Y SU EVALUACIÓN EN LA  
PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO**

**SANDRA LORENA CLAVIJO CHAPARRO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:  
Ingeniera Química**

**Directores:**

**Vicente Rodríguez González, Dr.**

**Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT**

**Julio Andrés Pedraza Avella, Dr.**

**Escuela de Ingeniería Química UIS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

*A Dios por tantas bendiciones,*

*A mi madre, por su amor puro y sincero.*

*Por mostrarme la vida con una sonrisa.*

*A mi padre, por hacer de mí una mujer fuerte y perseverante.*

*A ellos, quienes con su apoyo y sacrificio han permitido que esto sea posible.*

*A mi hermano Diego Andrés, quien me hace reír con sus ocurrencias,*

*y a mi hermana Jenny Andrea por ser mi amiga y confidente.*

*A mi familia, por su incondicional apoyo,*

*quienes de una u otra manera han sido partícipes de este logro.*

*A todas las personas que me han hecho crecer personal y profesionalmente.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis asesores. Al Dr. Vicente Rodríguez, por permitirme hacer parte de su grupo de estudiantes, por su asesoría y orientación durante la realización del proyecto. Al Dr. Julio A. Pedraza, por confiar en mí y brindarme la oportunidad de realizar este proyecto bajo su dirección.

Al Dr. Agileo Hernández, por su valiosa colaboración y orientación.

A los técnicos del Laboratorio Nacional de Investigaciones de Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), Gladis Labrada, Beatriz Rivera y Héctor Silva por su apoyo con las técnicas de caracterización.

A mis compañeros del laboratorio de nuevos materiales y catálisis heterogénea por su afectuosa acogida y acompañamiento durante mi estancia en el IPICyT.

Al CONACYT por su aval para el apoyo económico a través de la beca N° 20758.

A la Escuela de Ingeniería Química UIS, por su consentimiento y aprobación del intercambio académico.

A los profesores de la Escuela de Ingeniería Química, por sembrar en mí pasión hacia el conocimiento a través de sus cátedras, asesorías y enseñanzas.

A todas las personas que conocí durante mi estadía en México, en especial al Dr. Luis Zárate, por su cordialidad y simpatía.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	16
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	20
1.1. SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CeO <sub>2</sub> POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO ASISTIDO POR MICROONDAS.....	20
1.1.1. Procedimiento.....	20
1.1.2. Mejoramiento de la síntesis de nanoestructuras de CeO <sub>2</sub> .....	20
1.2. FOTODEPOSICIÓN DE Cu <sub>x</sub> O <sub>y</sub> EN LA SUPERFICIE DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CeO <sub>2</sub> .....	21
1.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	22
1.3.1. Difracción de rayos X.....	22
1.3.2. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución.	22
1.3.3. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa.....	22
1.3.4. Fisisorción de nitrógeno.....	23
1.4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL CeO <sub>2</sub> .....	23
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
2.1. MEJORAMIENTO DE LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CeO <sub>2</sub> .....	25
2.1.1. Efecto del tiempo de reacción.....	26
2.1.2. Efecto de la temperatura de reacción.....	30

2.1.3. Efecto de la concentración del medio de reacción.....	32
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CeO <sub>2</sub> SIN Y CON DEPÓSITOS DE Cu <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .....	35
2.2.1. Difracción de rayos X.....	35
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución.	36
2.2.3. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa.....	40
2.2.4. Fisisorción de nitrógeno.....	42
2.3. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	44
3. CONCLUSIONES.....	47
4. RECOMENDACIONES.....	48
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
BIBLIOGRAFÍA.....	53
ANEXOS.....	53

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Estructura cúbica fluorita del CeO <sub>2</sub> .....	17
<b>Figura 2.</b> Representación esquemática de la polarización de iones libres y moléculas polares en presencia de un campo electromagnético.....	18
<b>Figura 3.</b> Transferencia electrónica por un óxido metálico depositado en la superficie de CeO <sub>2</sub> .....	19
<b>Figura 4.</b> Representación esquemática de la evolución morfológica de las nanoestructuras de CeO <sub>2</sub> mediante calentamiento hidrotérmico por microondas.....	26
<b>Figura 5.</b> Micrografías electrónicas de las nanoestructuras de CeO <sub>2</sub> sintetizadas a diferentes tiempos de reacción.....	27
<b>Figura 6.</b> Micrografías electrónicas de las nanoestructuras de CeO <sub>2</sub> sintetizadas a diferente temperatura de reacción.....	31
<b>Figura 7.</b> Micrografías electrónicas de las nanoestructuras de CeO <sub>2</sub> sintetizadas a diferente concentración del medio de reacción.....	33
<b>Figura 8.</b> Difractogramas de rayos X de las nanoestructuras de CeO <sub>2</sub> .....	36

<b>Figura 9.</b> Distribución del tamaño de las nanoestructuras de CeO <sub>2</sub> . <b>a)</b> Longitud de MNB, <b>b)</b> Diámetro de MNB, <b>c)</b> Tamaño de lado de MNC. Población 100 nanoestructuras.....	37
<b>Figura 10.</b> Micrografías electrónicas de HRTEM con sus respectivos diagramas de electrones para las nanoestructuras de CeO <sub>2</sub> . <b>a)</b> MNB y <b>b)</b> MNC.....	39
<b>Figura 11.</b> Perfiles elementales de los análisis EDS correspondientes a las imágenes indexadas de las nanoestructuras de CeO <sub>2</sub> . <b>a)</b> MNB y <b>b)</b> MNC.....	40
<b>Figura 12.</b> Representación gráfica del modelo Tauc para MNB y MNC.....	41
<b>Figura 13.</b> <b>a)</b> Esquema de la banda prohibida del CeO <sub>2</sub> con alta concentración de iones Ce(III). <b>b)</b> Espectros UV-Vis de absorción de los materiales MNB y MNC.....	42
<b>Figura 14.</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> y distribuciones de tamaño de poro de los materiales <b>a)</b> MNB y <b>b)</b> MNC.....	43
<b>Figura 15.</b> <b>a)</b> Producción de H <sub>2</sub> (μmol) durante 8,0 h de reacción con las nanoestructuras de CeO <sub>2</sub> . <b>b)</b> Producción de H <sub>2</sub> (μmol/g*h) de Cu/MNB y Cu/MNC.....	44
<b>Figura 16.</b> Estabilidad fotocatalítica de las Cu/MNB durante 24 h de reacción.....	46
<b>Figura 17.</b> <b>a)</b> Representación esquemática del proceso de fotodescomposición de H <sub>2</sub> O en la superficie de un material semiconductor.	

**b)** Configuración termodinámicamente favorable de los niveles de energía del fotocatalizador..... 57

**Figura 18.** Representación gráfica del modelo Tauc para Cu/MNB y Cu/MNC..... 59

## LISTA DE TABLAS

Pág.

**Tabla 1.** Condiciones de reacción seleccionadas para las síntesis de nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> por el método hidrotérmico asistido por microondas...35

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo A.</b> Proceso de fotodescomposición de agua ( <i>water splitting</i> ).....	57
<b>Anexo B.</b> Metodología para el mejoramiento de la ruta de síntesis de nanoestructuras de CeO <sub>2</sub> por medio del MHAM.....	58
<b>Anexo C.</b> Cálculo de la energía de banda prohibida.....	59
<b>Anexo D.</b> Modelo BET y BJH.....	60

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE CERIO POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO ASISTIDO POR MICROONDAS Y SU EVALUACIÓN EN LA PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO\*

**AUTOR:** SANDRA LORENA CLAVIJO CHAPARRO\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Fotocatálisis, propiedades fisicoquímicas, método hidrotérmico asistido por microondas, actividad fotocatalítica, fotodescomposición de agua.

### DESCRIPCIÓN:

Los altos niveles de contaminación causantes del calentamiento global y el deterioro del medio ambiente, han llevado al desarrollo de tecnologías como la fotocatalisis que permitan atenuar o contrarrestar los daños causados. La gran mayoría de investigaciones se han centrado en el estudio del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como fotocatalizador; sin embargo otros semiconductores también han sido evaluados. Entre ellos se destaca el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) debido a sus interesantes propiedades de óxido-reducción. No obstante, la baja eficiencia de las rutas de síntesis que se emplean para su producción a escala nanométrica dificultan el total aprovechamiento del material.

En el presente trabajo se realizó el mejoramiento de la síntesis de nanobarras y nanocubos de  $\text{CeO}_2$  por el método hidrotérmico asistido por microondas (MHAM). Se estudió el efecto del tiempo, la temperatura y la concentración del medio de reacción sobre las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas del material. Las propiedades fisicoquímicas se analizaron por medio de difracción de rayos X (XRD), espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis DRS), espectrometría infrarroja (FTIR), fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La fotoactividad de estos materiales se evaluó en la producción fotocatalítica de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) en un sistema de hidracina/agua y potencializada con la fotodeposición superficial de nanopartículas de  $\text{Cu}_x\text{O}_y$ .

Las nanobarras y los nanocubos de  $\text{CeO}_2$  presentan una actividad fotocatalítica similar. La deposición de  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  permitió aumentar la producción de  $\text{H}_2$  y diferenciar la fotoactividad de las nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$ . Las nanobarras de  $\text{CeO}_2$  modificadas con Cu al 1,0% p/p (Cu/MNB) presentaron la mayor actividad fotocatalítica (22,6  $\mu\text{mol/h}$ ). Sin embargo, todos los materiales sintetizados presentaron una desactivación gradual durante el tiempo de prueba. La desactivación de Cu/MNB se alcanzó a las 16 h de reacción.

---

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Ph.D. Vicente Rodríguez González. Ph.D. Julio Andrés Pedraza Avella.

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CERIUM OXIDE (CeO<sub>2</sub>) NANOSTRUCTURES VIA MICROWAVE-ASSISTED HYDROTHERMAL METHOD AND ITS PHOTOCATALYTIC EVALUATION IN H<sub>2</sub> PRODUCTION\*

**AUTHOR:** SANDRA LORENA CLAVIJO CHAPARRO\*\*

**KEYWORD:** Photocatalysis, physicochemical properties, microwave-assisted hydrothermal method, photocatalytic activity, water splitting.

### DESCRIPTION:

The high levels of pollution that cause global warming and environmental deterioration have led to the development of technologies such as photocatalysis that allows to mitigate or counteract the damage. A great deal of research has focused on the study of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) as a photocatalyst, however other semiconductors have also been evaluated. One of those is cerium oxide (CeO<sub>2</sub>), which shows interesting redox properties. However, the low efficiency of the employed synthetic routes for its nanoscale production does not allow to take full advantage of this material.

In this work is reported an improvement of the synthesis of CeO<sub>2</sub> nanorods and nanocubes by microwave-assisted hydrothermal method (MHAM). The effect of reaction time, reaction temperature and concentration of the reaction medium on the physicochemical and photocatalytic material properties were investigated. The physicochemical properties were analyzed by X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS), infrared spectrometry (FTIR), nitrogen physisorption, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The photoactivity of this material was evaluated in the photocatalytic production of hydrogen (H<sub>2</sub>) using a hydrazine/water system and achieved an improvement with the surface photodeposition of Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanoparticles.

The CeO<sub>2</sub> nanorods and nanocubes showed a similar photocatalytic activity. Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> deposition allowed to improve the photoactivity of CeO<sub>2</sub> nanostructures increasing H<sub>2</sub> production. CeO<sub>2</sub> nanorods modified with 1.0% wt of Cu (Cu/MNB) showed the highest photocatalytic activity (22.6 μmol/h). However, all synthesized materials showed a gradual deactivation during the test time. The deactivation of Cu/MNB photocatalyst was reached in 16 h of reaction.

---

\*Degree work

\*\*Physics-Chemistry Engineering Faculty, Chemical Engineering School. Advisors: Ph.D. Vicente Rodríguez González. Ph.D. Julio Andrés Pedraza Avella.

## INTRODUCCIÓN

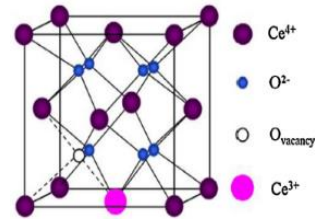
La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada (POA) en el que dos o más reacciones se llevan a cabo en la superficie de un material semiconductor gracias a la generación de un par electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) por la irradiación con una longitud de onda adecuada [1]. Esta tecnología se ha explorado durante los últimos años como una opción para afrontar los problemas energéticos y de contaminación ambiental que enfrenta el mundo moderno. En este sentido, el proceso de fotodescomposición de agua (*water splitting*) para la producción de  $H_2$ , ha sido ampliamente investigado para la producción de energía renovable y amigable con el medio ambiente (ver Anexo A) [2].

El material empleado como fotocatalizador es determinante en el rendimiento de los sistemas fotocatalíticos. Los materiales más empleados son óxidos y sulfuros metálicos del tipo semiconductor [3] como, por ejemplo, óxido de titanio(IV) ( $TiO_2$ ) y sulfuro de zinc(II) ( $ZnS$ ). El óxido de cerio(IV) ( $CeO_2$ ) es un semiconductor comúnmente utilizado como catalizador debido a su habilidad para promover reacciones de óxido-reducción, a causa de las vacancias de oxígeno que normalmente manifiesta su estructura cristalina (transformación de iones  $Ce^{4+}$  a iones  $Ce^{3+}$ ) y que le confieren un alto poder reductor (ver Figura 1) [4-7]. La formación de sitios redox superficiales hace que este material presente alta capacidad de almacenamiento de oxígeno (OSC, *Oxygen Storage Capacity*) y ciclos reversibles de oxigenación y desoxigenación [6-7]. Adicionalmente, cabe señalar que  $CeO_2$  posee una banda prohibida ( $E_g$ ) en el rango de 2,7-3,4 eV, lo cual posibilita la producción de pares  $e^-/h^+$  al ser iluminado con radiación con longitud de onda en el espectro UV-Vis [8].

Por otra parte, la utilización de nanoestructuras es deseable en aplicaciones fotocatalíticas y el desempeño de estos materiales está fuertemente ligado a la morfología, el área superficial específica, los planos cristalográficos expuestos, la composición química, entre otros [9-11]. El método de síntesis juega un papel muy

importante en la obtención de las propiedades fisicoquímicas anteriormente descritas.

**Figura 1.** Estructura cúbica fluorita del CeO<sub>2</sub>



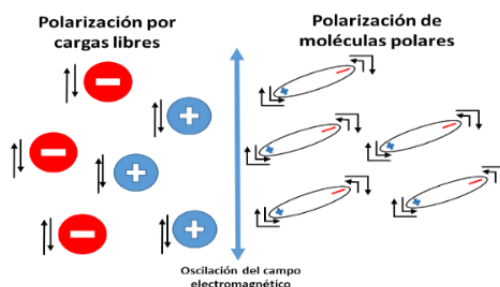
**Fuente:** Wang et al. [12].

La baja eficiencia de las técnicas que frecuentemente se aplican para la síntesis de CeO<sub>2</sub>, impiden un máximo aprovechamiento del material: Los métodos sol-gel e hidrotérmico requieren de extensos tiempos de reacción que van desde 10 h hasta incluso días [13-14]. Con los métodos que involucran el sistema de templado, el producto se expone a tener remanentes del agente templante, lo que deteriora las propiedades catalíticas del material [15]. El tratamiento de precipitación homogénea además de tener un bajo rendimiento, imposibilita el control morfológico de las nanoestructuras [16].

Por el contrario, el método hidrotérmico asistido por microondas (MHAM) es reconocido por su efectividad en la obtención de nanoestructuras morfológicamente controladas y de alta pureza. El MHAM nace del acoplamiento entre el método hidrotérmico convencional y la radiación microondas como fuente de energía térmica. El “efecto microondas” envuelve sólo principios cinéticos, sin alteración alguna de la estructura molecular de los compuestos [17-18]. El uso de este tipo de radiación, permite incrementar rápidamente la temperatura de la solución en todo su volumen a partir de la rotación de las moléculas polares y acelerar la difusión iónica, lo cual se traduce en menores tiempos de reacción, mayores velocidades de producción y altos rendimientos químicos [18-20]. Además, cuando la solución reaccionante posee iones libres, éstos se mueven impulsados por la fuerza del campo, aportando al calentamiento por conducción iónica (ver Figura 2) [18].

En este trabajo se eligió el MHAM como ruta de síntesis para lograr la obtención controlada de nanocubos (NC) y nanobarras (NB) de  $\text{CeO}_2$  y se examinaron las condiciones de tiempo de reacción ( $t_r$ ), temperatura de reacción (T) y concentración del medio de reacción ( $[\text{NaOH}]$ ) en busca de la morfología deseada. Se estudió la dependencia morfológica y dimensional de los nanocristales y se propuso un mecanismo de nucleación y crecimiento, con base en las técnicas de XRD, SEM y TEM y en los recursos bibliográficos.

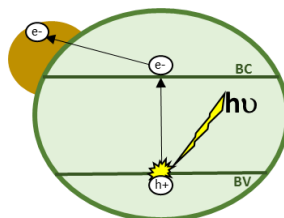
**Figura 2.** Representación esquemática de la polarización de iones libres y moléculas polares en presencia de un campo electromagnético.



$\text{CeO}_2$  comúnmente es modificado por dopaje o deposición superficial de metales para mejorar sus propiedades fotocatalíticas [21-22]. Elementos como La, Zr, Al y Cu [16], benefician el control de las vacancias de oxígeno y permiten evitar la recombinación de los pares  $e^-/h^+$ . Los iones metálicos se comportan como trampas que retienen los electrones transferidos desde la banda de valencia (BV) hasta la banda de conducción (BC), brindando así el tiempo necesario para que el fotocatalizador interactúe con el medio y se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción (ver Figura 3) [1].

En este trabajo se exploró el depósito de Cu (1,0% p/p) para formar nanopartículas (NPs) de  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  en la superficie del  $\text{CeO}_2$ , buscando mejorar su actividad fotocatalítica.

**Figura 3.** Transferencia electrónica por un óxido metálico depositado en la superficie de  $\text{CeO}_2$



En la caracterización de los fotocatalizadores, las fases cristalinas se identificaron por medio del análisis de XRD, el valor de  $E_g$  se estimó por espectroscopía UV-Vis, el área superficial específica y la distribución del tamaño de poro se determinaron por la técnica de fisisorción de nitrógeno y la identificación de los grupos funcionales se realizó por espectrometría FTIR.

El efecto de los depósitos de  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  sobre la actividad fotocatalítica del  $\text{CeO}_2$ , se analizó en la producción de  $\text{H}_2$  por fotodescomposición de agua usando un sistema agua/hidracina. El  $\text{H}_2$  se cuantificó en línea con un cromatógrafo de gases equipado con un detector de conductividad térmica (GC-TCD).

Finalmente, la estabilidad del fotocatalizador que presentó mayor actividad se estudió durante 3 ciclos de 8,0 h.

## 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 1.1. SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE $\text{CeO}_2$ POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO ASISTIDO POR MICROONDAS.

**1.1.1. Procedimiento** Para la síntesis de las nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$  se emplearon como precursores  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, 99%) y  $\text{NaOH}$  (MacronChemicals, 97%). Se añadieron 19,8 g de  $\text{NaOH}$  a 70 mL de agua desionizada y 2,34 g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 10 mL de agua desionizada. Ambas soluciones se mezclaron y se agitaron magnéticamente durante 30 min. La mezcla se traspasó a un recipiente de teflón de 150 mL de capacidad y se introdujo en un horno microondas (Eyela MWO-1000 Wave Magic). El horno se fijó a una potencia máxima de 200 W durante un tiempo de reacción ( $t_r$ ) de 10 h. Durante el proceso hidrotérmico la solución se mantuvo con agitación magnética de 700 rpm a una temperatura de reacción (T) constante: 180 °C para la formación de NC y 125 °C para la formación de NB. Estas condiciones se seleccionaron con base en el artículo de Torrente et al. [23] y la tesis de maestría de Lozano [24].

Posteriormente, el producto se dejó enfriar a temperatura ambiente y se procedió a centrifugar a 4000 rpm para retirar el líquido remanente. Los sólidos se lavaron con agua desionizada y etanol, con el fin de eliminar el exceso de iones sodio. Finalmente, la suspensión se filtró al vacío empleando una membrana microporosa (Pall, GH polypro, 0,2  $\mu\text{m}$ ) y el sólido se secó a 80 °C durante 12 h.

Las condiciones de síntesis anteriormente descritas, se tomaron como punto de partida para el posterior mejoramiento del proceso.

**1.1.2. Mejoramiento de la síntesis de nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$**  Inicialmente, se investigó el tiempo de reacción mínimo en el cual se forman las nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$ . Con este fin, se evaluaron adicionalmente  $t_r$  de 6,0 y 4,0 h y se analizaron los

cambios en el tamaño y la morfología de los materiales. Además, se realizaron síntesis a  $t_r$  menores (2,0, 0,5 y 0,0 h), para analizar el mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras y observar si era posible disminuir aun más dicho parámetro.

Seguidamente, la temperatura de reacción se modificó empleando valores inferiores a 125 °C para las NB y 180 °C para los NC, con el propósito de encontrar la T que implique menores gastos energéticos. También se estudió la dependencia del tamaño y la morfología de los nanocristales con base en este parámetro.

Por último, se examinó la concentración del medio de reacción ([NaOH]) por debajo del valor de referencia (6,9 M), para ver el efecto de la variación de la concentración de iones OH<sup>-</sup>, ya que estos son determinantes en el proceso de disolución/recristalización para la formación de NEs de CeO<sub>2</sub> bajo condiciones hidrotérmicas [25].

Todas las series de materiales se efectuaron a una potencia máxima de 200 W para garantizar pulsos de calentamiento idénticos en un rango de 0 a 200 W.

Para hacer referencia a las NEs seleccionadas, se abrevió MNB para las mejores nanobarras y MNC para los mejores nanocubos. La metodología implementada para lograr el mejoramiento de la síntesis de las NB y los NC de CeO<sub>2</sub> por medio de MHAM se presenta esquemáticamente en el Anexo B.

## **1.2. FOTODEPOSICIÓN DE Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> EN LA SUPERFICIE DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CeO<sub>2</sub>**

Nanopartículas de Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> fueron depositadas en la superficie de las NEs seleccionadas de CeO<sub>2</sub> usando como precursor Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, 98%). El proceso consistió en la preparación de 60 mL de una solución (2,7·10<sup>-3</sup> M) del precursor de Cu en etanol (Sigma Aldrich, 98%). A la solución anterior se añadió 50 mg de CeO<sub>2</sub>, buscando un porcentaje nominal de Cu 1,0% p/p en la superficie de las NEs de CeO<sub>2</sub>. La mezcla se mantuvo en agitación magnética durante 5 min y luego se sometió a agitación ultrasónica durante 5 min. Posteriormente, la mezcla se mantuvo en la oscuridad durante 1,0 h a 500 rpm para garantizar la adsorción de

los iones Cu en la superficie del CeO<sub>2</sub>. Finalmente, la fotodeposición de NPs de Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub> se realizó irradiando la mezcla con energía UV (Lámpara TecnoLite G15T8, 17 W, 214 nm) por un tiempo de 1,0 h. Los sólidos se recuperaron por filtración al vacío, usando una membrana microporosa (Pall, GH polypro, 0,2 μm), y se secaron a 80 °C durante 12 h. Los materiales obtenidos con MNB se rotularon como Cu/MNB y aquellos obtenidos con MNC como Cu/MNC.

### **1.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CeO<sub>2</sub> SIN Y CON DEPÓSITO SUPERFICIAL DE Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>**

**1.3.1. Difracción de rayos X.** Las fases cristalinas presentes en los materiales se identificaron por XRD (*X-ray diffraction*), empleando la base de datos PDF4+ del 2013 del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD). Se empleó un difractómetro Bruker Advance D8, usando radiación CuKα de  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , operado a 35 kV y 25 mA. Los difractogramas se tomaron en el rango  $2\theta$  de 20° a 90°, empleando un tiempo de 1,0 s en cada paso y un tamaño de paso de 0,02°.

**1.3.2. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución.** Los análisis elemental semicuantitativo, morfológico, granulométrico y superficial de MNB y MNC se realizaron en un microscopio electrónico de barrido FEI Helios NanoLab 600i con un haz doble y un detector de electrones secundarios operado a 5 kV y un microscopio electrónico de transmisión FEI TECNAI F30 equipado con un cañón de emisión de tungsteno operado a 300 keV.

**1.3.3. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.** El valor de  $E_g$  de los materiales fue estimado a partir de los espectros UV-Vis DRS, los cuales fueron obtenidos en un espectrofotómetro equipado con una esfera integradora (Agilent, Cary 5000), empleando la ecuación de Kubelka-Munk y el método de Tauc (ver Anexo C).

**1.3.4. Fisisorción de nitrógeno** Esta técnica se empleó para conocer la distribución del tamaño de poro, el tipo de porosidad y el área superficial específica de los semiconductores. Los datos de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidos en un equipo Quantachrome Autosorb-3B, se utilizaron para el cálculo del área superficial específica del material y el diámetro promedio de poro por los métodos BET multipunto y BJH respectivamente (ver Anexo D).

#### **1.4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL CeO<sub>2</sub>**

La fotodescomposición de agua se realizó en un reactor cilíndrico de vidrio, en cuyo interior se ubicó un tubo de cuarzo con una lámpara de mercurio Pen Ray que emite radiación con longitud de onda de 254 nm y presenta una intensidad de 4400  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  a 2,5 cm de distancia. El reactor se conectó en línea a un cromatógrafo de gases GC-TCD (Thermo Scientific, TRACE GC Ultra) equipado con una columna empacada TG-BOND Msieve 5A, que permitió la cuantificación del H<sub>2</sub> utilizando N<sub>2</sub> como gas de arrastre.

En los experimentos, se agregaron 30 mg de CeO<sub>2</sub> a 200 mL de una solución acuosa 0,1 M de hidracina (Fluka, 26%) ubicada en el reactor y la mezcla se agitó magnéticamente a 700 rpm. La cantidad de fotocatalizador se estableció con experimentos preliminares de producción de H<sub>2</sub>, empleando cantidades de 20, 30 y 50 mg de MNC. La hidracina se empleó como agente de sacrificio para el consumo de los huecos generados, lo cual ocasiona una mayor concentración de electrones en la superficie del fotocatalizador y, por ende, un incremento en el rendimiento de la producción de H<sub>2</sub> [26]. La concentración de hidracina se estableció con base en estudios previos realizados con ZnS [27], el cual presenta una reconocida fotoactividad en sistemas redox [28-29].

Seguidamente, se inyectó N<sub>2</sub> al reactor con el fin de garantizar una atmósfera inerte y purgar la línea que lo comunica al CG-TCD. Después de que se comprobó con la señal obtenida en el CG-TCD que el sistema estuviese totalmente libre de remanentes de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>, se detuvo la alimentación de N<sub>2</sub>, se despresurizó el sistema

y se procedió a encender la lámpara UV. El avance de la producción de  $H_2$  se registró cada hora mediante inyecciones al CG-TCD de los gases provenientes del reactor. Los resultados obtenidos se compararon con la producción de  $H_2$  por fotólisis, es decir, el mismo sistema en ausencia del fotocatalizador.

La estabilidad fotocatalítica del mejor material se determinó por medio de tres ciclos experimentales. En el primer ciclo, el sistema se acondicionó de la misma forma en que se describió previamente. Para el segundo ciclo, la lámpara UV se apagó, el sistema se abrió a la atmósfera y gas  $N_2$  se inyectó al reactor para liberar el  $H_2$  y el  $O_2$  producido en el primer ciclo. Una vez purgado el sistema, se encendió la lámpara UV. Nuevamente la producción de  $H_2$  se monitoreó cada hora por un lapso de 8,0 h. Dicho procedimiento se repitió una vez más hasta completar el tercer ciclo.

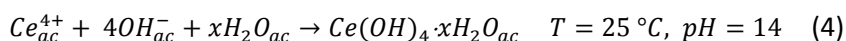
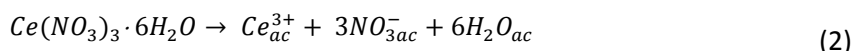
Todas las pruebas experimentales se evaluaron por triplicado con el propósito de garantizar la reproducibilidad de los resultados.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

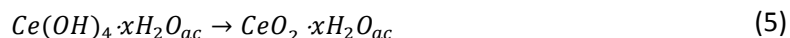
### 2.1. MEJORAMIENTO DE LA SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CeO<sub>2</sub>

De acuerdo a lo observado en los patrones de difracción de XRD y a comparaciones bibliográficas [10,30], se puede afirmar que en el proceso de síntesis de CeO<sub>2</sub> vía MHAM se llevan a cabo prioritariamente las siguientes reacciones químicas:

Fase I. Mezcla de soluciones:



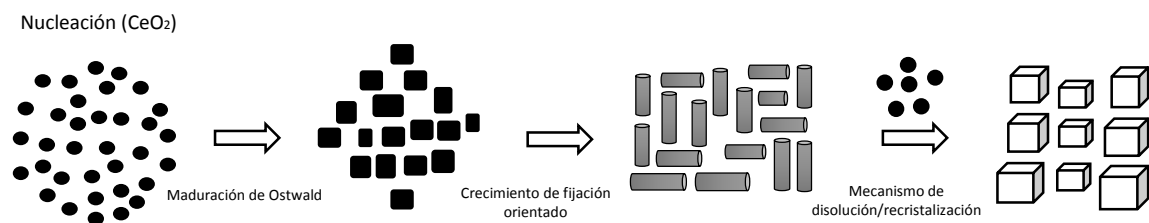
Fase II. Tratamiento hidrotérmico



Al disolverse el Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, los iones cerio(III) se oxidan para formar hidróxido de cerio(IV) amorfo (Ce(OH)<sub>4</sub>), a través de la reacción con los grupos hidroxilo provenientes de la disociación del medio (NaOH) (Ec. 1-4). En condiciones hidrotérmicas, el Ce(OH)<sub>4</sub> se transforma en núcleos de CeO<sub>2</sub> (Ec. 5).

En la Figura 4 se describe el mecanismo de nucleación y crecimiento de las NEs de CeO<sub>2</sub>, con base en referencias bibliográficas [9,31] y a lo observado en los análisis de XRD, SEM y TEM.

**Figura 4.** Representación esquemática de la evolución morfológica de las nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> mediante calentamiento hidrotérmico por microondas.



La evolución morfológica de los núcleos de CeO<sub>2</sub> es una combinación de mecanismos de fijación orientada y fenómenos de disolución-recristalización. La reorganización estructural depende del tiempo, la temperatura y la concentración del medio de reacción. Inicialmente, los núcleos sufren un crecimiento por maduración de Ostwald dirigido por los iones OH<sup>-</sup>, para conformar nanopartículas de mayor tamaño. Si la temperatura se conserva alrededor de 125 °C, las nanopartículas crecen en direcciones preferenciales mediante un mecanismo de fijación orientada para rápidamente (0,5-2,0 h) transformarse en NB. Pero si la temperatura incrementa (160-180 °C), las NB se disuelven en el medio acuoso y cristalizan en NC, cuyas dimensiones aumentan a altas temperaturas (180 °C), altos tiempos de reacción (10 h) y alta concentración de NaOH (15 M) [9,31].

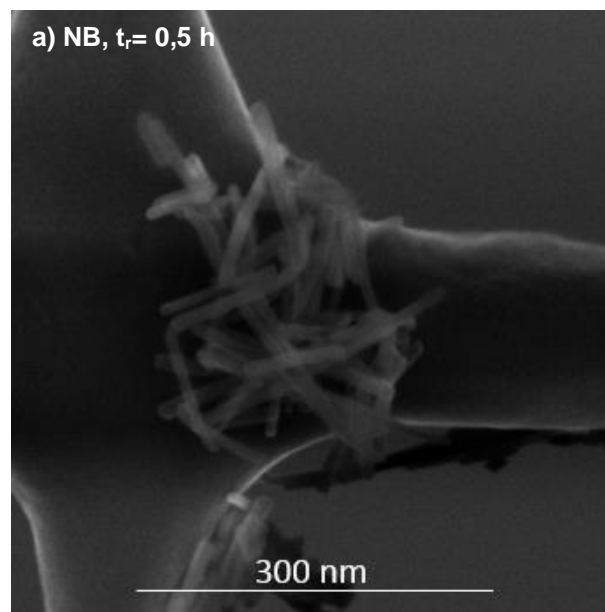
**2.1.1. Efecto del tiempo de reacción** Los mejores tiempos de reacción para la obtención de NB y NC de CeO<sub>2</sub> se seleccionaron a partir de las observaciones realizadas por SEM. Las condiciones de temperatura y concentración del medio de reacción se mantuvieron fijas (NB: T= 125 °C y [NaOH]= 6,9 M. NC: T= 180 °C y [NaOH]= 6,9 M).

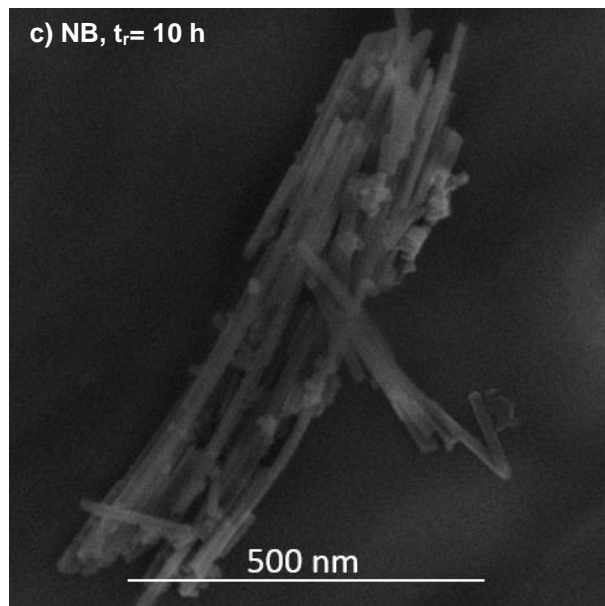
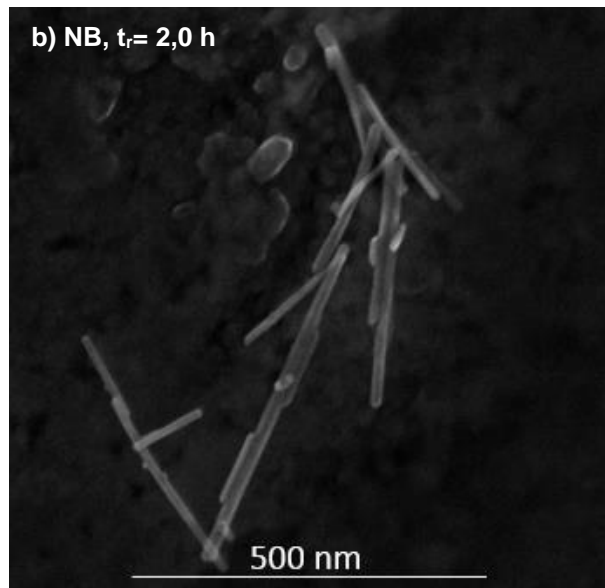
En el caso de las NB, se percibieron nanoestructuras bien formadas a tan solo 0,5 h de reacción. Cuando el t<sub>r</sub> se prolongó a 2,0 h las NB aumentaron su longitud, pero a mayores t<sub>r</sub>, en el rango de 4,0 a 10 h, se evidenció la aparición de nanopartículas, probablemente como consecuencia de la disolución parcial de las NB, ver Figura 5 (a, b y c).

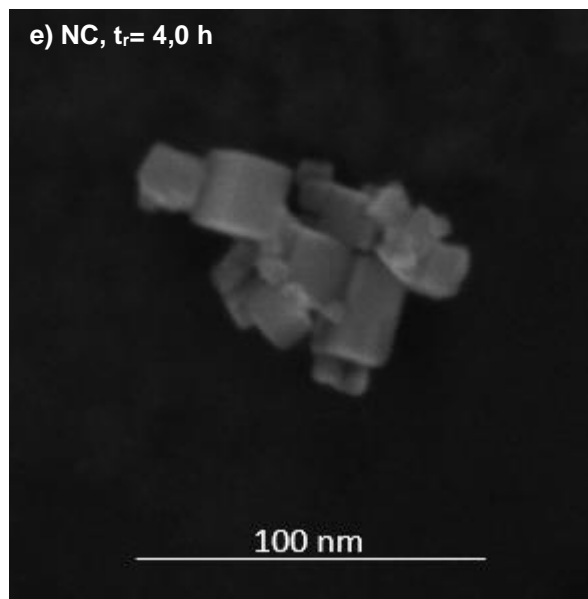
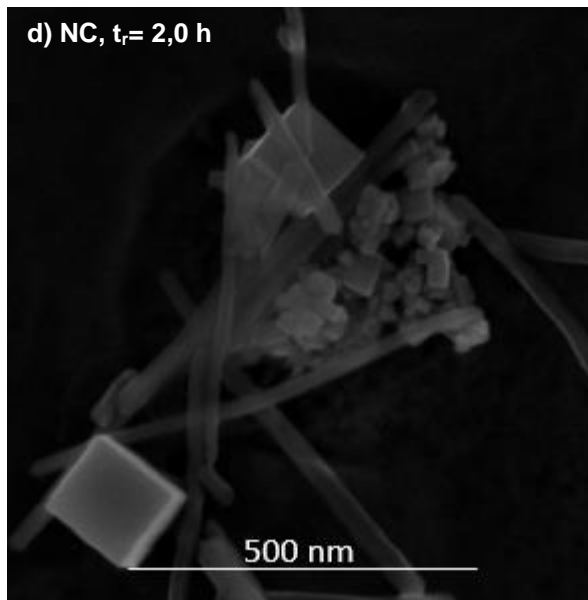
Los NC se empezaron a formar a partir de las 2,0 h de reacción, tiempo en el cual se apreciaron en el sistema las dos morfologías de interés. Sin embargo, a medida que  $t_r$  aumentó en el intervalo de 4,0 a 10 h, las NB desaparecieron y la mayor parte del sólido lo conformaron NC. Cabe señalar que pequeñas nanopartículas se observaron en todos los tiempos de reacción estudiados. A los mayores tiempos de reacción (10 h), los nanocubos aumentaron de tamaño y sus esquinas resultaron más definidas, ver Figura 5 (d, e y f).

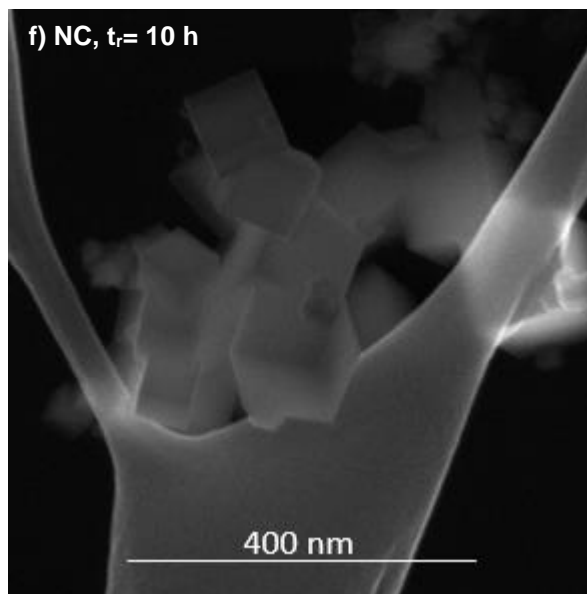
Por tanto, se seleccionaron como tiempos de reacción de 0,5 y 4,0 h para la formación de NB y NC respectivamente.

**Figura 5.** Micrografías electrónicas de las nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$  sintetizadas a diferentes tiempos de reacción.



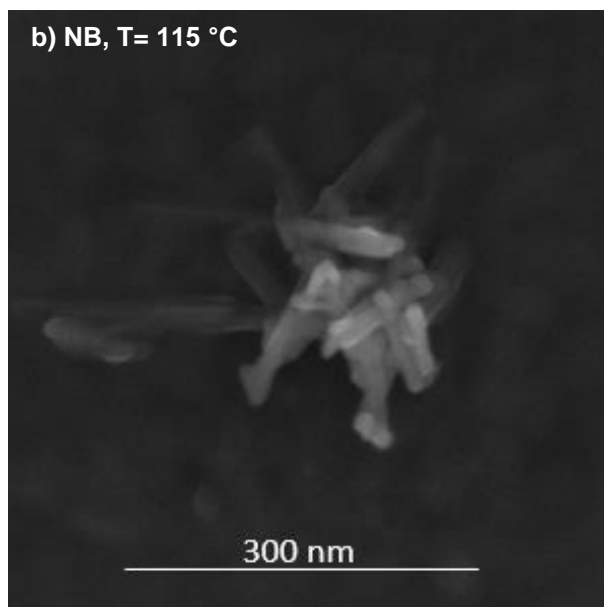
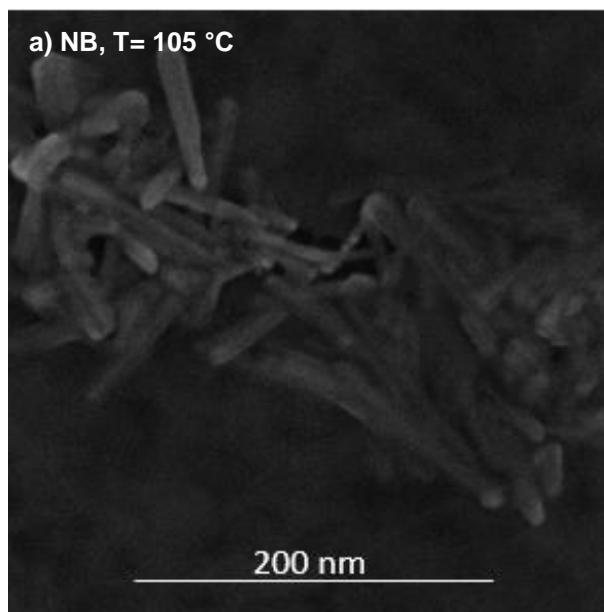


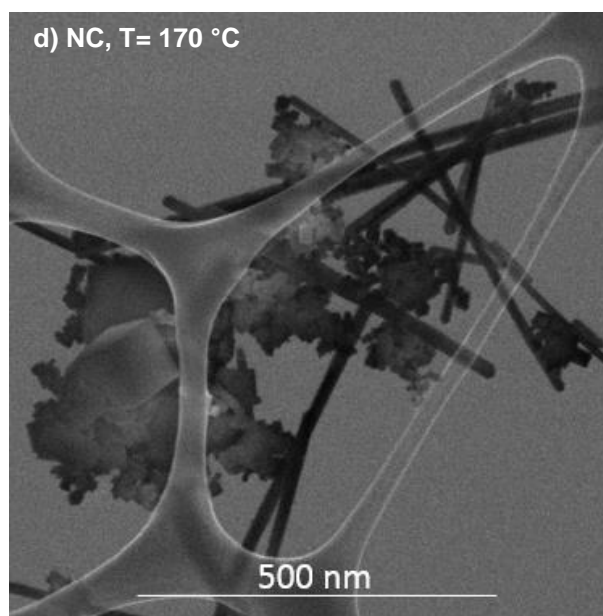
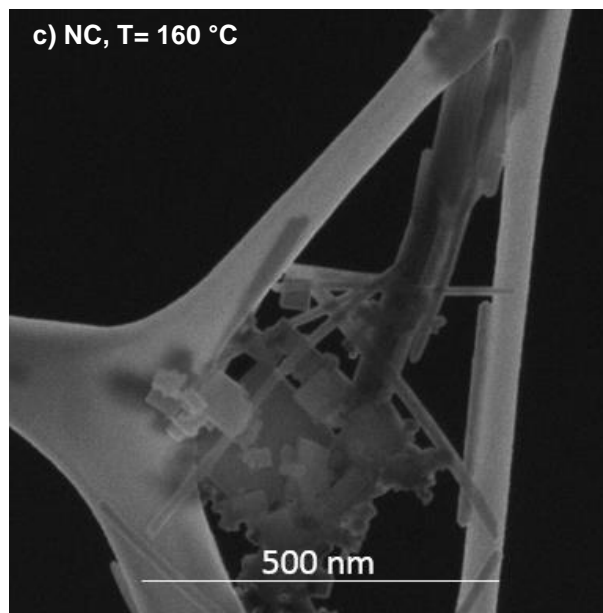




**2.1.2. Efecto de la temperatura de reacción** En condiciones constantes de tiempo y concentración del medio de reacción (NB:  $t_r = 0,5$  h y  $[\text{NaOH}] = 6,9$  M. NC:  $t_r = 4,0$  h y  $[\text{NaOH}] = 6,9$  M), no se logró obtener una temperatura de síntesis por debajo del valor de referencia (NB:  $125^\circ\text{C}$  y NC:  $180^\circ\text{C}$ ) para conseguir nanoestructuras con la morfología deseada. Para las nanobarras, la disminución de la T impidió una colisión efectiva entre los planos involucrados en el crecimiento de fijación orientada (ver Figura 6 a y b), mientras que para los nanocubos la disminución de la temperatura implicó una menor velocidad de disolución/recristalización y por tanto coexisten las dos morfologías de interés (ver Figura 6 c y d).

**Figura 6.** Micrografías electrónicas de las nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$  sintetizadas a diferente temperatura de reacción.

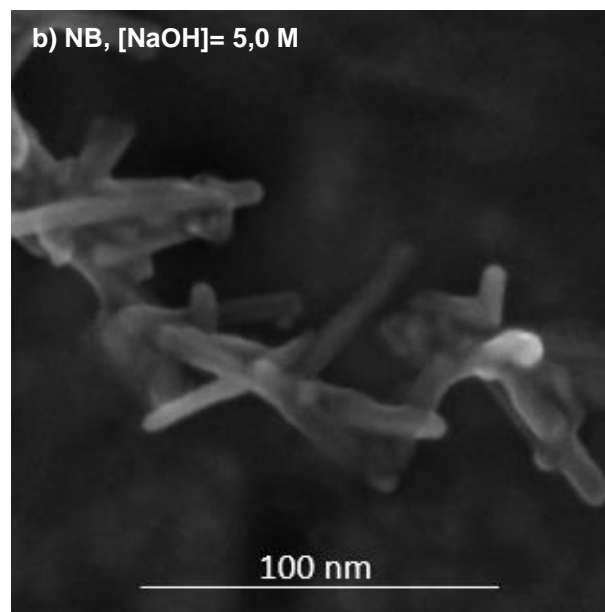
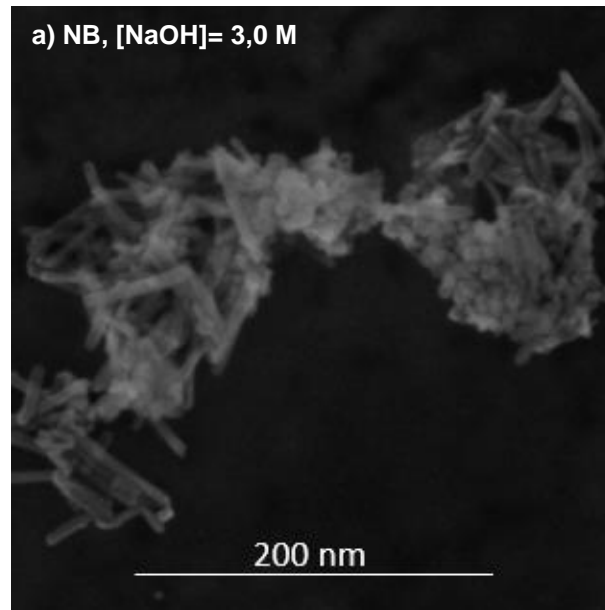


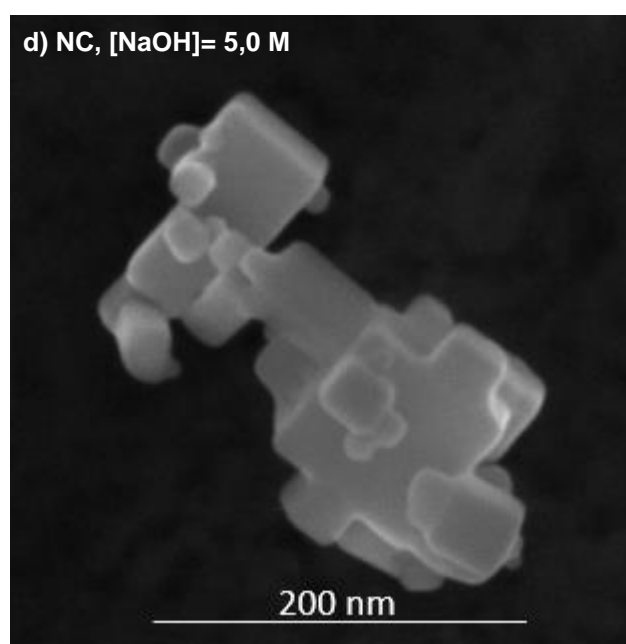
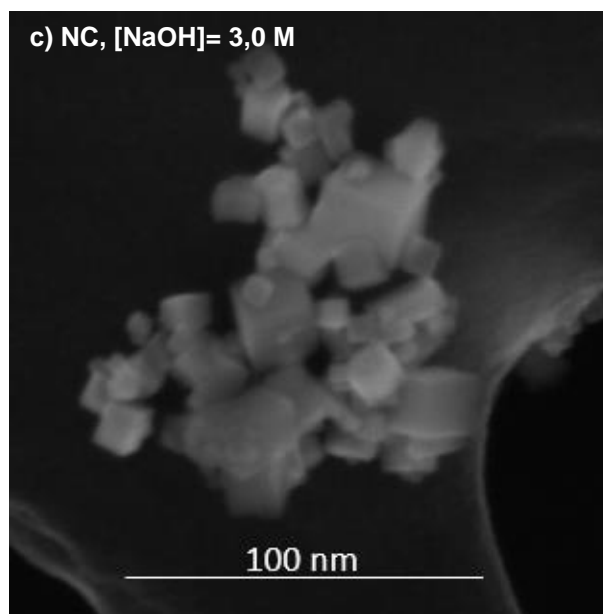


**2.1.3. Efecto de la concentración del medio de reacción** Concentraciones de NaOH menores a la concentración de referencia (6,9 M) impidieron que el proceso de disolución/recristalización se llevara a cabo de manera idónea. Las muestras de NB ( $t_r= 0,5$  h y  $T= 125$  °C) y NC ( $t_r= 4,0$  h y  $T= 180$  °C) preparadas a 3,0 y 5,0 M, estaban compuestas en su mayoría por nanopartículas sin morfología definida (ver Figura 7). Una vez que los reactivos son mezclados y puestos a condiciones

hidrotérmicas, es indispensable mantener un alto potencial químico que favorezca el crecimiento de los núcleos [25]. Cuando la concentración de iones  $\text{OH}^-$  es baja, la razón de crecimiento se hace lenta, lo que dificulta la obtención de nanoestructuras deseadas.

**Figura 7.** Micrografías electrónicas de las nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$  sintetizadas a diferente concentración del medio de reacción.





En la Tabla 1, se resumen las mejores condiciones de síntesis halladas para ambas nanoestructuras.

**Tabla 1.** Condiciones de reacción seleccionadas para las síntesis de nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> por el método hidrotérmico asistido por microondas.

Parámetro	MNB	MNC
Tiempo de reacción (h)	0,5	4,0
Temperatura de reacción(°C)	125	180
Concentración del medio de reacción (M)	6,9	6,9

Con el MHAM se logró disminuir en un 95% el tiempo de reacción para la formación de nanobarras y en un 60% para la formación de nanocubos, en relación al método hidrotérmico convencional reportado en la literatura [23]. Esto conduce a ahorros energéticos significativos. Además, con el MHAM no fue necesaria la utilización de agentes surfactantes como la hexametildiamina para asistir el control morfológico de las nanoestructuras, como frecuentemente lo requiere el método hidrotérmico convencional, el cual implica prolongados tiempos de reacción (3 días), altas concentraciones de NaOH (15 M) y tratamientos térmicos a altas temperaturas (550°C, 3,0 h) para retirar los remanentes del agente surfactante [6]. La posibilidad de formar materiales con morfologías deseadas a menor concentración de NaOH, permite la formación de nanoestructuras de menor tamaño y consecuentemente de mayor área superficial específica [32].

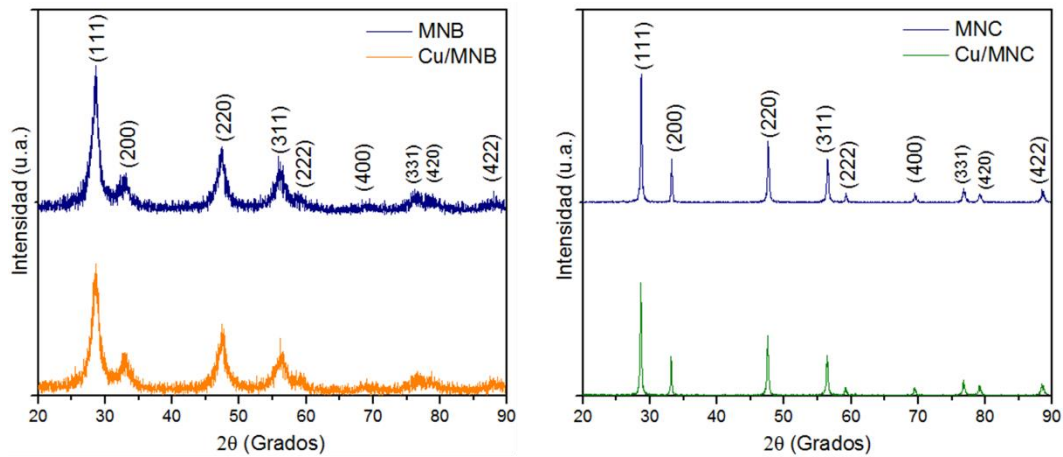
## **2.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE CeO<sub>2</sub> SIN Y CON DEPÓSITO SUPERFICIAL DE Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>**

**2.2.1. Difracción de rayos X** Las dos NEs exhiben difractogramas únicamente con los picos de difracción pertenecientes a la fase cúbica centrada en las caras del CeO<sub>2</sub> con estructura tipo fluorita (ICDD 00-043-1002). La diferencia entre los materiales reside en el ancho de los picos registrados. En la Figura 8, las reflexiones del material MNB presentan un ensanchamiento atribuido al tamaño nanométrico, la mono-dimensionalidad (1D) y su distribución de tamaño, mientras que las

reflexiones del material MNC se observan muy definidas, como consecuencia de la simetría cúbica de estas nanoestructuras tridimensionales (3D).

Los materiales Cu/MNB y Cu/MNC mostraron difractogramas idénticos a los de las NEs sin depósito. No se pudieron identificar los picos correspondientes de las fases de los óxidos de cobre anclados a la superficie de los materiales, debido a que su carga es de tan solo el 1,0% p/p.

**Figura 8.** Difractogramas de rayos X de las nanoestructuras de CeO<sub>2</sub>



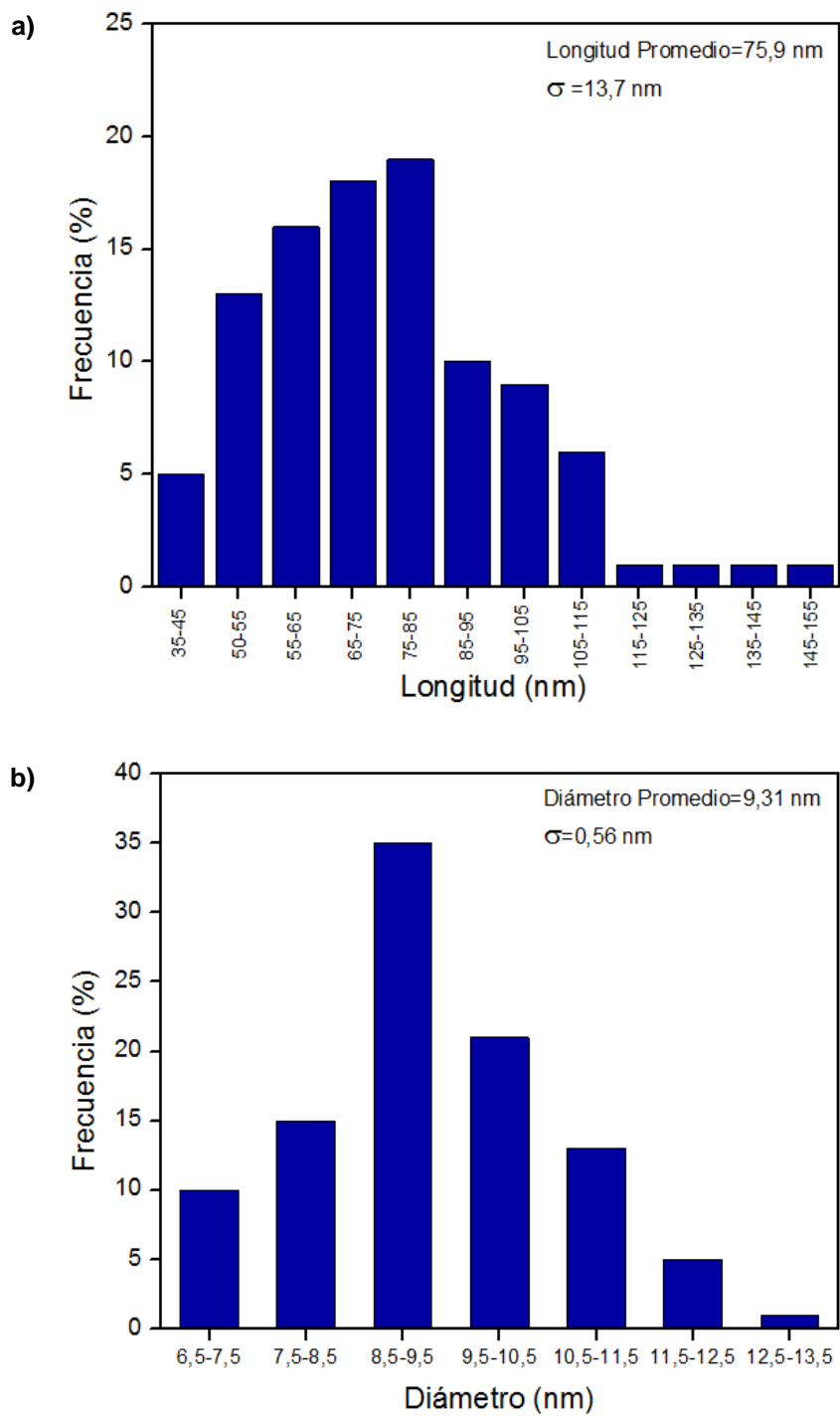
### 2.2.2. Microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución.

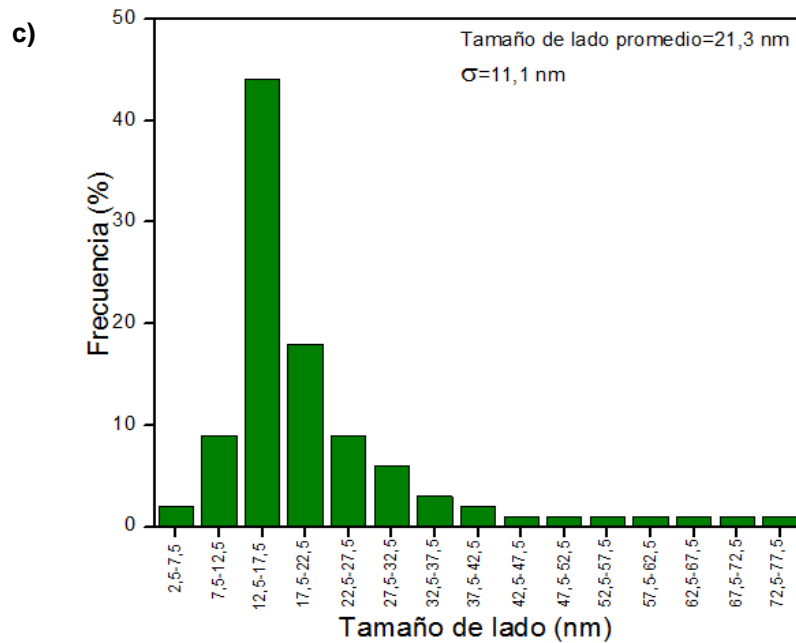
Con las imágenes obtenidas de las microfotografías SEM se calculó el tamaño promedio y la distribución de grano de MNB y MNC. El tamaño promedio de cada parámetro se calculó por medio de la fórmula:  $x_{promedio} = \sum n_i x_i / \sum n_i$  donde  $n_i$  es el número de nanoestructuras del parámetro  $x_i$ . Mientras que la desviación estándar ( $\sigma$ ) de las distribuciones de tamaño se determinó por medio de la ecuación:

$$\sigma = [\sum (x_i - x_{promedio})^2 / \sum n_i]^{1/2} \quad [33].$$

La longitud y el diámetro promedio de las nanobarras son de 75,9 nm y 9,31 nm respectivamente (ver Figura 9 a y b), mientras que el tamaño de lado promedio de los nanocubos es de 21,3 nm (ver Figura 9 c).

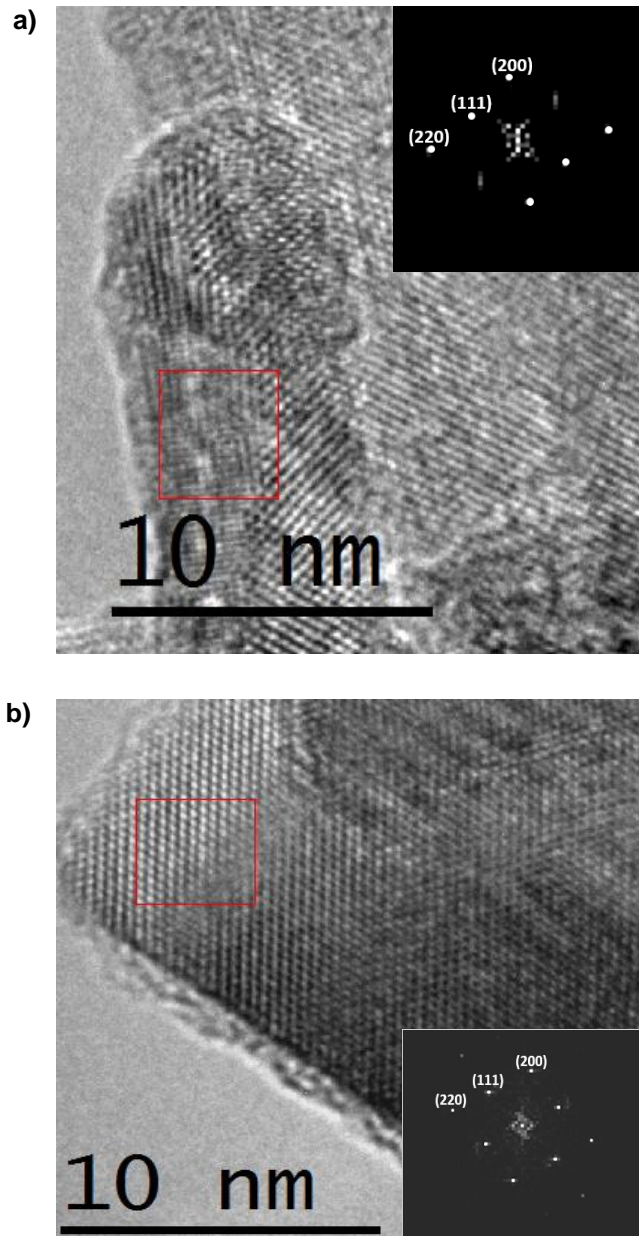
**Figura 9.** Distribución del tamaño de las nanoestructuras de CeO<sub>2</sub>. **a)** Longitud de MNB, **b)** Diámetro de MNB, **c)** Tamaño de lado de MNC. Población 100 nanoestructuras.





En la Figura 10, se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) junto con los diagramas de electrones, calculados por medio de la transformada rápida de Fourier (FFT, *Fast Fourier Transform*), de los recuadros señalados para MNB y MNC. El cálculo de FFT se realizó con el software Digital MicrographTM. Con base en los resultados y las referencias bibliográficas [25], se identificaron los planos (111), (200) y (220) para ambas nanoestructuras. De las tres familias de planos de índice bajo ( $\{100\}$ ,  $\{110\}$  y  $\{111\}$ ) que presenta la estructura fluorita del  $\text{CeO}_2$ , la familia  $\{111\}$  es considerada la menos activa fotocatalíticamente [34].

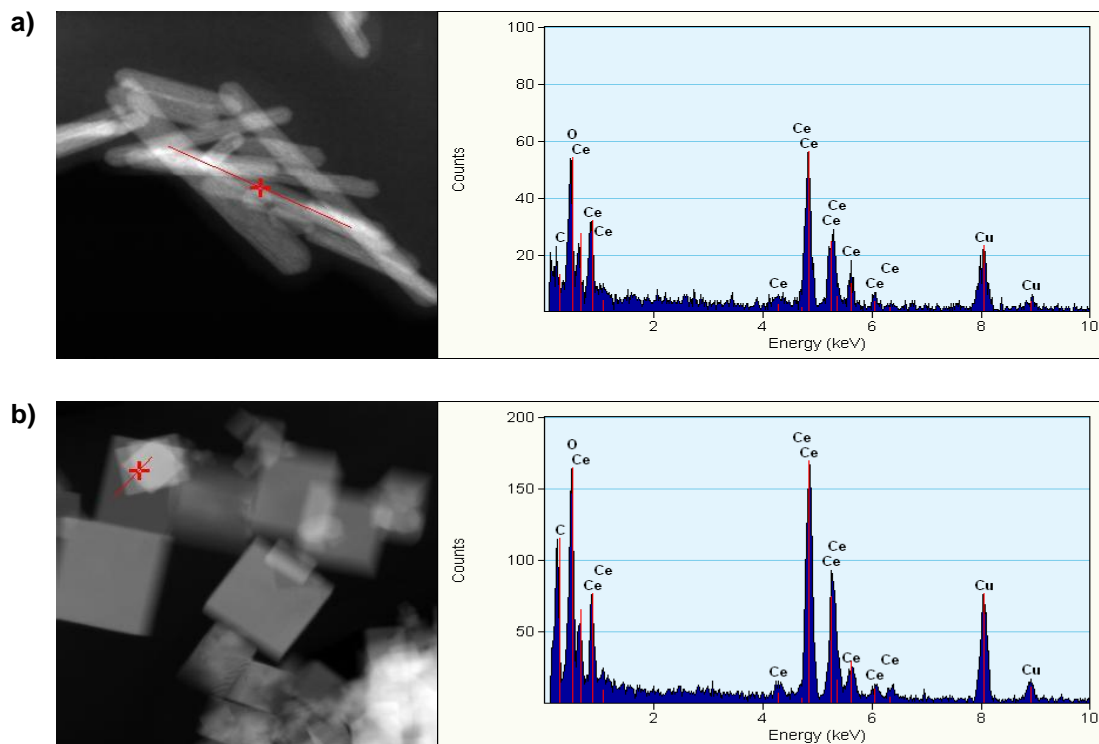
**Figura 10.** Micrografías electrónicas de HRTEM con sus respectivos diagramas de electrones para las nanoestructuras de CeO<sub>2</sub>. **a)** MNB y **b)** MNC.



La distribución semicuantitativa de elementos superficiales en las NEs (MNB, MNC, Cu/MNB y Cu/MNC) se realizó por espectroscopía de energía dispersiva (EDS, *Energy Dispersive Spectroscopy*) acoplada al TEM. Aunque se pudo identificar el Cu en la superficie de las nanoestructuras, éste no se pudo cuantificar convenientemente debido a que la señal se superpone con la señal del Cu de las

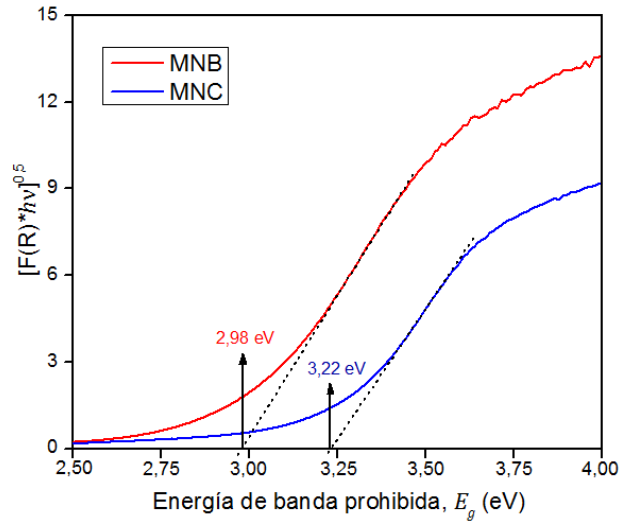
rejillas en las cuales se prepararon las muestras. Presumiblemente, los depósitos de  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  presentan una alta dispersión y son opacados debido al mayor número atómico del Ce respecto al Cu. En la Figura 11 se enseñan los perfiles elementales obtenidos de los análisis EDS para MNB y MNC de un punto de las imágenes indexadas.

**Figura 11.** Perfiles elementales de los análisis de EDS correspondientes a las imágenes indexadas de las nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$  a) MNB y b) MNC.



**2.2.3. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.** En la Figura 12 se indican los valores de  $E_g$  para MNB (2,98 eV) y para MNC (3,22 eV). Esta diferencia se atribuyó al reordenamiento electrónico, debido a la mayor presencia de iones Ce(III), en el material MNB. Los resultados indican que el material MNB se encuentra en el límite de excitación visible mientras que el material MNC requiere radiación UV para su excitación.

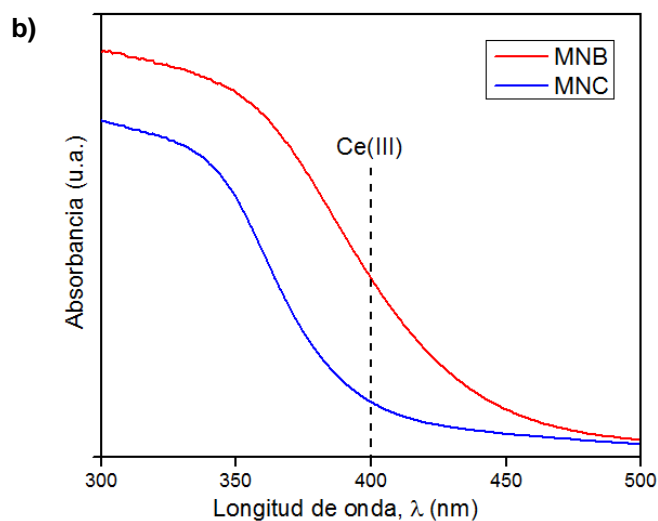
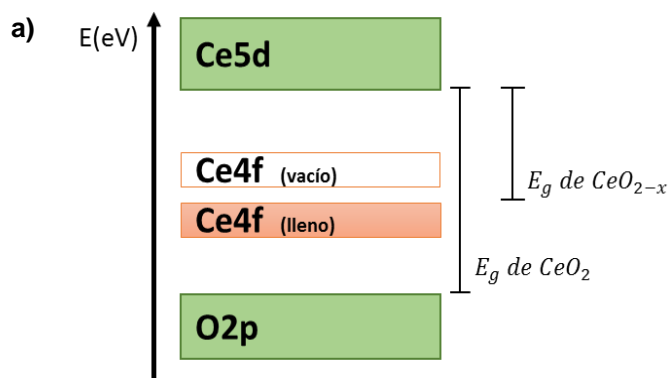
**Figura 12.** Representación gráfica del modelo Tauc para MNB y MNC.



La banda prohibida del  $\text{CeO}_2$  corresponde a la separación de los niveles energéticos  $\text{O}_{2p}$  y  $\text{Ce}_{5d}$ . Sin embargo la presencia de  $\text{Ce(III)}$ , debido a las vacancias de oxígeno que presenta la red cristalina de  $\text{CeO}_2$ , modifican la organización electrónica del material y permiten la transición  $4f^1$  a  $5d^0$ . La modificación de la organización electrónica de  $\text{CeO}_2$  permite la creación de los pares  $e^-/h^+$  con la absorción de fotones de menor energía (ver Figura 13 a) [35].

El nivel energético en el que se ubica el ión  $\text{Ce(III)}$ , equivale a una energía de aproximadamente  $3,0 \text{ eV}$ . Por tanto, si se compara la absorbancia de ambos materiales a la longitud de onda que corresponde dicha energía ( $400 \text{ nm}$ ), es posible tener una referencia cualitativa de la diferencia de concentración de iones  $\text{Ce(III)}$  en la red cristalina de los fotocatalizadores. Como se puede observar en la Figura 13 b, el MNB absorbe con mayor intensidad a la longitud de onda de  $400 \text{ nm}$ , sugiriendo una mayor presencia de iones  $\text{Ce(III)}$ .

**Figura 13. a)** Esquema de la banda prohibida del CeO<sub>2</sub> con alta concentración de iones Ce(III). **b)** Espectros UV-Vis de absorción de los materiales MNB y MNC.

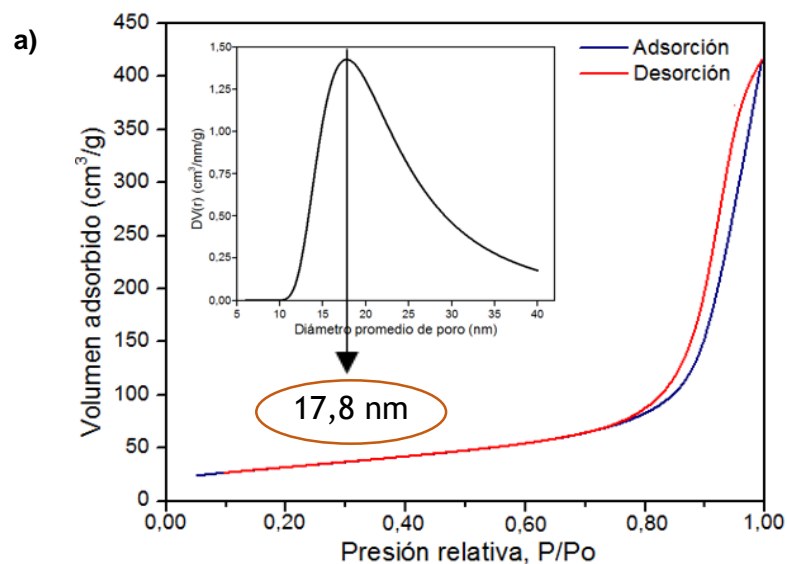


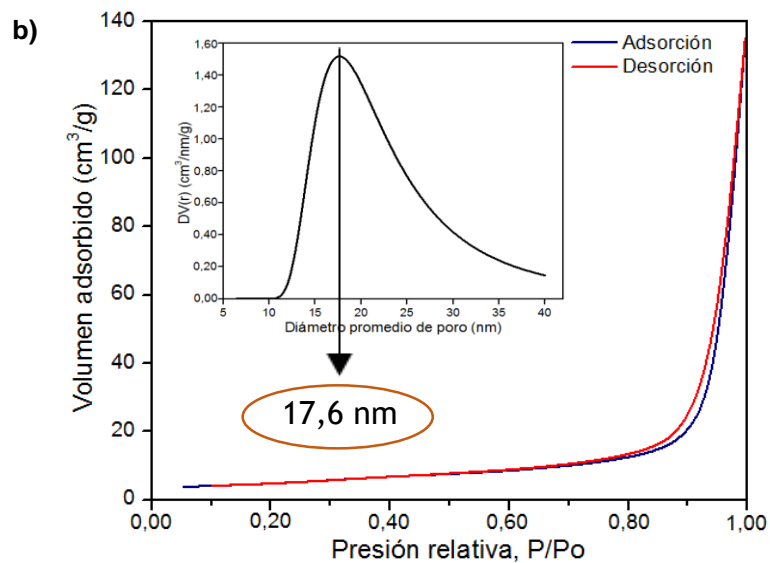
Cabe señalar que en los espectros UV-Vis de reflectancia difusa para los materiales Cu/MNB y Cu/MNC no presentaron diferencias significativas con respecto a las NEs sin depósito de Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Cu/MNB y Cu/MNC presentaron valores de  $E_g$  de 2,92 y 3,20 eV respectivamente.

**2.2.4. Fisisorción de nitrógeno.** Los resultados de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> establecen que ambos materiales poseen una mezcla de isothermas tipo II y tipo IV, debido a que la adsorción en multicapas se presenta a altas presiones (como las

isotermas tipo II) pero se observa además un ciclo de histéresis (como las isotermas tipo IV). El ciclo de histéresis de MNB corresponde a la clase H1, perteneciente a poros aproximadamente cilíndricos entre aglomerados (no consolidados), mientras que MNC presenta un débil ciclo de histéresis, similar a la clase H3, característica de poros con morfología de cuña o rendija a causa del acomodo entre los nanocubos [36]. Ambos materiales se aglomeran formando estructuras porosas de diámetro promedio de poro de aproximadamente 18 nm, por lo tanto se clasifican como materiales mesoporosos (ver Figura 14). El área superficial específica de MNB es de 115 m<sup>2</sup>/g, mientras que el área superficial específica de MNC es de 17,6 m<sup>2</sup>/g. Esta gran diferencia puede atribuirse a que el contacto entre MNB se hace a través de puntos o bordes mientras que el contacto entre MNC se hace mayoritariamente a través de las caras, conduciendo a un decrecimiento del área superficial específica expuesta.

**Figura 14.** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribuciones de poro entre los materiales **a)** MNB y **b)** MNC.

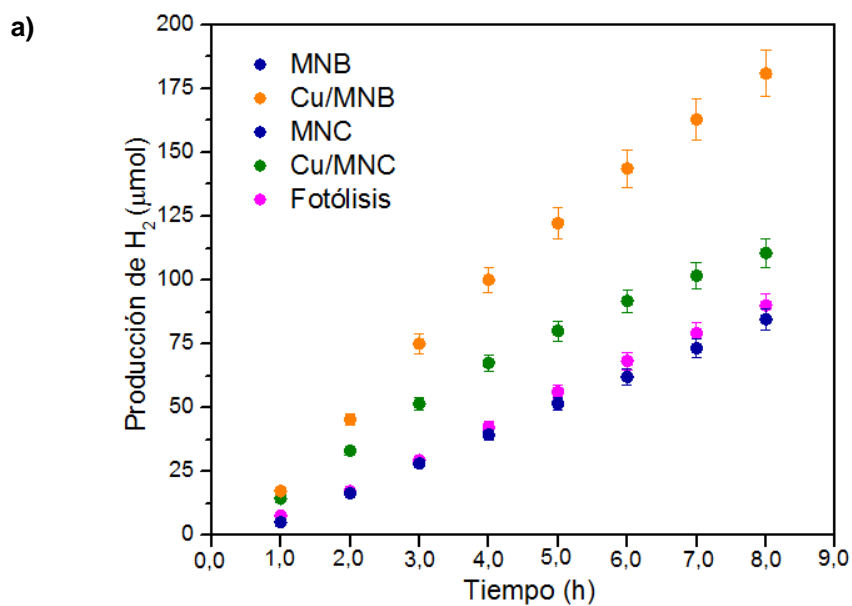


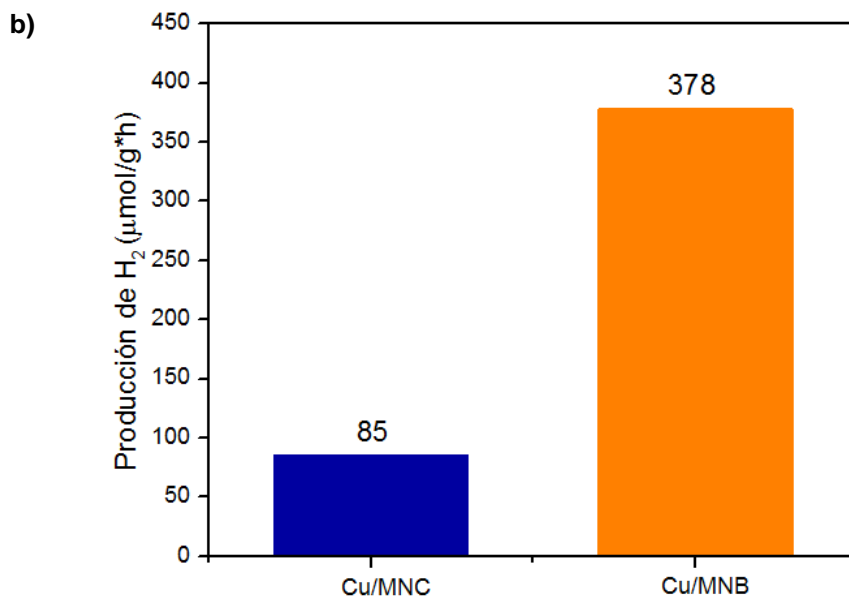


### 2.3. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

Los resultados obtenidos en la evaluación fotocatalítica se presentan a continuación en la Figura 15.

**Figura 15. a)** Producción de  $\text{H}_2$  ( $\mu\text{mol}$ ) durante 8,0 h de reacción con las nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$ . **b)** Producción de  $\text{H}_2$  ( $\mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{h}$ ) de Cu/MNB y Cu/MNC.





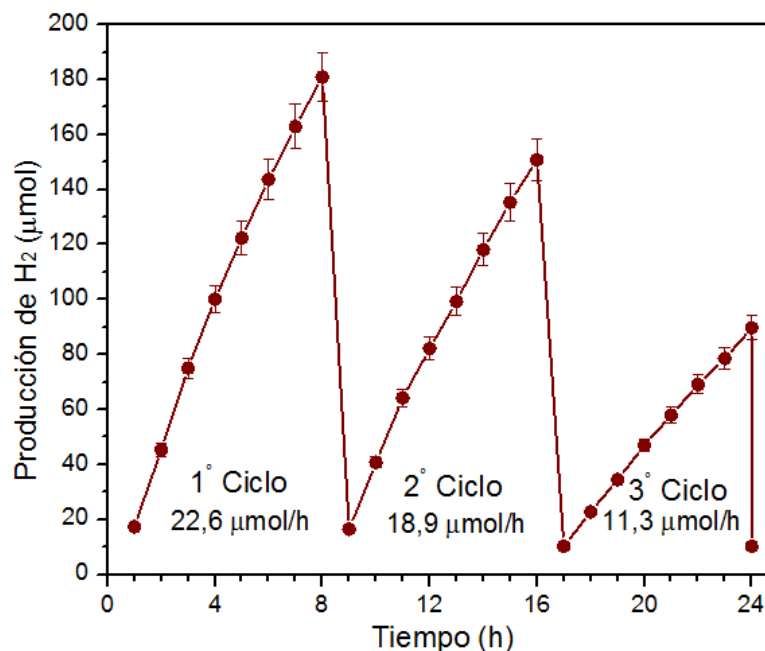
En la Figura 15 a, se puede observar que la cantidad de hidrógeno producido ( $\mu\text{mol}$ ) cada hora (durante 8,0 h de reacción) empleando los materiales sintetizados MNB y MNC resultó equivalente a la que se obtuvo por fotólisis ( $11,3 \mu\text{mol/h}$ ). Sin embargo, empleando Cu/MNB, la producción de  $\text{H}_2$  alcanzó un valor de  $22,6 \mu\text{mol/h}$ , es decir 2 veces más que la fotólisis, mientras que con Cu/MNC solo se alcanzó una producción de  $13,8 \mu\text{mol/h}$ , es decir 1,22 veces más que la fotólisis. Estos resultados muestran que el  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  contribuye positivamente al aumento del rendimiento fotocatalítico. Es pertinente indicar que para la fotólisis la relación de producción de  $\text{H}_2$  con el tiempo es lineal, mientras que con el uso de los fotocatalizadores se observó un leve decaimiento a prolongados tiempos de reacción. Dicha disminución es más notoria con los Cu/MNC y parece estar relacionada a la desactivación de los fotocatalizadores.

En la Figura 15 b, se puede observar que la cantidad específica de  $\text{H}_2$  producido por gramo de fotocatalizador al cabo de las 8,0 h de reacción ( $\mu\text{mol/g}\cdot\text{h}$ ), descontando la contribución de la fotólisis, empleando Cu/MNB es 4,45 veces mayor a la obtenida empleando Cu/MNC. La gran diferencia en el rendimiento fotocatalítico se puede atribuir a las discrepancias en el área superficial específica, a la

interacción Cu-fotocatalizador y a la mayor concentración de iones Ce(III) en la red cristalina del material MNB, el cual permite la formación de sitios redox superficiales.

Los resultados obtenidos en las pruebas de estabilidad para Cu/MNB se presentan a continuación en la Figura 16.

**Figura 16.** Estabilidad fotocatalítica de Cu/MNB durante 24 h de reacción.



En la Figura 16, es posible apreciar que en el primer ciclo se logró la mayor producción de H<sub>2</sub>, en el segundo ciclo el rendimiento del fotocatalizador disminuyó un 16,4% y finalmente en el tercer ciclo la producción de H<sub>2</sub> se debió netamente a la fotólisis. Estos resultados indican que el fotocatalizador se desactivó a las 16 h de reacción. La causa de la rápida desactivación podría atribuirse a una disminución de la transferencia de electrones por efecto de la disminución de los sitios activos del Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Para comprobar lo anterior se tiene como perspectiva estudiar a futuro mezclas físicas de las NEs CeO<sub>2</sub> y nanopartículas de Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, así como evaluar fotocatalíticamente las nanopartículas de Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

### 3. CONCLUSIONES

La síntesis de nanobarras y nanocubos de  $\text{CeO}_2$  fue posible mediante un método hidrotérmico asistido por microondas que empleó un menor tiempo de reacción (0,5 y 4,0 h, respectivamente) en comparación al método hidrotérmico convencional (10 h) y no requirió el uso de agentes direccionantes (templantes) ni tratamientos de calcinación.

Los análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido permitieron establecer que la estructura cristalina de los materiales era cúbica del tipo fluorita y distinguir claramente las morfologías de nanobarras y nanocubos. Asimismo permitieron proponer un mecanismo de nucleación y crecimiento que incluye fenómenos de crecimiento de fijación orientada (para las nanobarras) y disolución/recristalización (para los nanocubos).

La banda prohibida de las nanobarras y los nanocubos de  $\text{CeO}_2$  se estimó por espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa en 2,98 y 3,22 eV, respectivamente. El menor valor encontrado para las nanobarras se atribuyó a la mayor concentración de iones  $\text{Ce(III)}$ , los cuales mejoran la actividad fotocatalítica del material al formar sitios redox superficiales.

El área superficial específica estimada por fisisorción de nitrógeno fue mayor para las nanobarras (115  $\text{m}^2/\text{g}$ ) que para los nanocubos (17,6  $\text{m}^2/\text{g}$ ), como consecuencia de la morfología y el tipo de aglomeración de las nanoestructuras.

Las nanobarras y los nanocubos de  $\text{CeO}_2$  mostraron una baja producción de hidrógeno, comparable a la obtenida por fotólisis (11,3  $\mu\text{mol}/\text{h}$ ). Sin embargo, la deposición superficial de nanopartículas de  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  logró que la actividad de las nanobarras se duplicara (22,6  $\mu\text{mol}/\text{h}$ ) y se diferenciara claramente de la actividad de los nanocubos (13,8  $\mu\text{mol}/\text{h}$ ), haciendo evidente las diferencias encontradas en la banda prohibida y el área superficial específica para estos dos materiales.

#### **4. RECOMENDACIONES**

Las causas de la desactivación de las nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> deben ser estudiadas, pues los materiales preparados con las nanobarras mostraron una desactivación en tan sólo 16 h de reacción.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Molinari, R., Marino, T. y Argurio, P., Photocatalytic membrane reactors for hydrogen production from water. *Inter. J. Hydrogen Energ.*, 2014. **39**(14): p. 7247-7261.
2. Serrano, D., et al., Enhanced photocatalytic hydrogen production by improving the Pt dispersion over mesostructured TiO<sub>2</sub>. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2014. **39**(10): p. 4812-4819.
3. Fujishima, A., Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2007. **32**(14): p. 2664-2672.
4. Lin, K-S. y Chowdhury, S., Synthesis, Characterization, and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review. *Int. J. Mol. Sci.*, 2010. **11**(9): p. 3226-3251.
5. Chen, X., et al., Effects of morphology and structure of titanate supports on the performance of ceria in selective catalytic reduction of NO. *Catal. Commun.*, 2012. **26**(): p. 178-182.
6. Nguyen, T-D., et al., Controlled synthesis of ceria nanoparticles for the design of nanohybrids. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2013. **394**(): p. 100-107.
7. Bumajdad, A., Eastoe, J. y Mathew, A., Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Adv. Colloid. Interfac.*, 2009. **147**(): p. 56-66.
8. Qian, J., et al., Improved visible-light-driven photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub> microspheres obtained by using lotus flower pollen as biotemplate. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2014. **25**(): p. 27-33.
9. Araújo, V., et al., CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. *CrystEngComm*, 2012. **14**(3): p. 1150-1154.
10. Tao, Y., et al., Microwave-assisted preparation of cerium dioxide nanocubes. *Mater. Chem. Phys.*, 2008. **112**(3): p. 973-976.

11. Snell, R., et al., Catalysis with ceria nanocrystals: Bio-oil model compound ketonization. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2013. **464**(): p.288-295.
12. Wang, L., et al., Characterization and optical properties of pole-like nano-CeO<sub>2</sub> synthesized by a facile hydrothermal method. *Appl. Surf. Sci.*, 2013. **286**(): p. 269-274.
13. Zhang, C., Meng, F. y Wang, L., Controlled synthesis and magnetic properties of bowknot-like CeO<sub>2</sub> microstructures by a CTAB-assisted hydrothermal method. *Mater. Lett.*, 2014. **119**(): p. 1-3.
14. Özer., N. Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2001. **68**(3-4): p. 391-400.
15. Chen, Y., et al., Facile synthesis of ceria nanospheres by Ce(OH)CO<sub>3</sub> precursors. *Mater. Lett.*, 2014. **122**(): p. 90-93.
16. Slostowski, C., et al., Synthesis of cerium oxide-based nanostructures in near- and supercritical fluids. *J. of Supercrit. Fluid.*, 2013. **84**(): p. 89-97.
17. Ravichandran, S. y Karthikeyan, E., Microwave Synthesis - A Potential Tool for Green Chemistry. *Int. J. ChemTech Res.*, 2011. **3**(1): p. 466-470.
18. Hayes, B., *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*. CEM Publishing: Matthews NC, 2002. p.11.
19. Miao, X., et al., Optimal microwave assisted hydrothermal synthesis of nanosized xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·(1-x)LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode materials for lithium ion battery. *J. Power Sources*, 2014. **247**(): p. 219-227.
20. Liang, S., et al., Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property. *Ultrason. Sonochem.*, 2014. **21**(4): p. 1335-1342.
21. Xu, S., et al., Fabrication of Cu-doped cerium oxide nanofibers via electrospinning for preferential CO oxidation. *Catal. Commun.*, 2011. **12**(6): p. 514-518.
22. Kominami, H., Tanaka, A. y Hashimoto K., Gold nanoparticles supported on cerium(IV) oxide powder for mineralization of organic acids in aqueous

- suspensions under irradiation of visible light of  $\lambda = 530\text{nm}$ . *Appl. Catal A-Gen.*, 2011. **397**(1-2): p. 121-126.
23. Torrente, L. et al., Shape-dependency activity of nanostructured  $\text{CeO}_2$  in the total oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Appl. Catal. b-Environ.*, 2013. **132-133**(): p. 116-122.
24. Lozano, Luis. Síntesis rápida y aplicación fotocatalítica de prismas rectangulares de perovskita  $\text{CaTiO}_3$ . San Luis Potosí, 2013, 68 p. Tesis (Maestro en nanociencias y materiales). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT.
25. Yuan, Q., et al., Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2009. **335**(2): p. 151-167.
26. Fei, A., et al., Growth of  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles impregnation: photocatalysts for hydrogen production. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2010. **21**(7): p. 1359-1365.
27. Hinojosa, M., et al. Photocatalytic hydrogen production from water dosed with hydrazine using  $\text{Au/TiO}_2$  and  $\text{Au/TiO}_2\text{-Ni}$  as catalyst. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2014. (En prensa).
28. Fang, X., ZnS nanostructures: From synthesis to applications. *Prog. Mater. Sci.*, 2011. **56**(2): p. 175-287.
29. Chen, F., Cao, Y. y Jia. D., A facile route for the synthesis of ZnS rods with excellent photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.*, 2013. **234**(): p. 223-231.
30. Dos Santos, M., et al., Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method. *Mater. Lett.*, 2008. **62**(30): p. 4509-4511.
31. Tao, Y., et al., Preparation of shape-controlled  $\text{CeO}_2$  nanocrystals via microwave-assisted method. *Mater. Chem. Phys.*, 2010. **124**(1): p. 541-546.
32. Bonamartini, A., Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave-hydrothermal method. *Mater. Res. Bull.*, 2006, **41**(1): p. 38-44.
33. Zanella, R. y Louis, C., Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in  $\text{Au/TiO}_2$  samples. *Catal. Today.*, 2005. **107-108**(): p. 768-777

34. Zhou, K., et al., Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *J. Catal.*, 2005. **229**(1): p. 206-212.
35. Clinton, Jamie. *Colloidal Cerium Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization Techniques*. Blacksburg, 2008, 81 p. Tesis (Maestro en ciencias). Virginia Polytechnic Institute and State University.
36. Leofanti, G., et al., Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today*, 1998. **41**(1-3): p. 207-219.
37. Palmisano, G., et al., Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. *Chem. Comm.*, 2007. **33**(): p. 3425-3437.
38. Banerjee, T., Mukherjee, A., Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation Using Nanoparticulate RuO<sub>2</sub> Loaded Cu<sub>2</sub>O Powder as Photocatalyst. *Ener. Proc.*, 2014. **54**(): p. 221-227.
39. Abe, R., Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *J. Photoch. Photobio. C.*, 2010. **11**(4): p. 179-209.
40. Wei. C-H., et al., Preparation, characterization and photocatalytic activities of boron- and cerium-codoped TiO<sub>2</sub>. *J. Environ. Sci. (China)*, 2007. **19**(1): p. 90-96.
41. De Santiago, C., La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. [en línea] [Consultado: 2 oct. 2014] Disponible en: [https://es.scribd.com/doc/86917380/61/ Interpretacion -de-la-Isoterma-de-adsorcion](https://es.scribd.com/doc/86917380/61/Interpretacion-de-la-Isoterma-de-adsorcion).

## BIBLIOGRAFÍA

Abe, R., Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *J. Photoch. Photobiol. C.*, 2010. **11**(4): p. 179-209.

Araújo, V., et al., CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. *CrystEngComm*, 2012. **14**(3): p. 1150-1154.

Banerjee, T., Mukherjee, A., Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation Using Nanoparticulate RuO<sub>2</sub> Loaded Cu<sub>2</sub>O Powder as Photocatalyst. *Ener. Proc.*, 2014. **54**(): p. 221-227.

Bonamartini, A., Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave-hydrothermal method. *Mater. Res. Bull.*, 2006, **41**(1): p. 38-44.

Bumajdad, A., Eastoe, J. y Mathew, A., Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Adv. Colloid. Interfac.*, 2009. **147**(): p. 56-66.

Chen, F., Cao, Y. y Jia. D., A facile route for the synthesis of ZnS rods with excellent photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.*, 2013. **234**(): p. 223-231.

Chen, X., et al., Effects of morphology and structure of titanate supports on the performance of ceria in selective catalytic reduction of NO. *Catal. Commun.*, 2012. **26**(): p. 178-182.

Chen, Y., et al., Facile synthesis of ceria nanospheres by Ce(OH)CO<sub>3</sub> precursors. *Mater. Lett.*, 2014. **122**(): p. 90-93.

Clinton, Jamie. Colloidal Cerium Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization Techniques. Blacksburg, 2008, 81 p. Tesis (Maestro en ciencias). Virginia Polytechnic Institute and State University.

De Santiago, C., La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. [en línea] [Consultado: 2 oct. 2014] Disponible en: <https://es.scribd.com/doc/86917380/61/Interpretacion-de-la-Isoterma-de-adsorcion>.

Dos Santos, M., et al., Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method. *Mater. Lett.*, 2008. **62**(30): p. 4509-4511.

Fang, X., ZnS nanostructures: From synthesis to applications. Prog. Mater. Sci., 2011. **56**(2): p. 175-287.

Fei, A., et al., Growth of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles impregnation: photocatalysts for hydrogen production. J. Braz. Chem. Soc., 2010. **21**(7): p. 1359-1365.

Fujishima, A., Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. Int. J. Hydrogen Energ., 2007. **32**(14): p. 2664-2672.

Hayes, B., Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light. CEM Publishing: Matthews NC, 2002. p.11.

Hinojosa, M., et al. Photocatalytic hydrogen production from water dosed with hydrazine using Au/TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub>-Ni as catalyst. Int. J. Hydrogen Energ., 2014. (En prensa).

Kominami, H., Tanaka, A. y Hashimoto K., Gold nanoparticles supported on cerium(IV) oxide powder for mineralization of organic acids in aqueous suspensions under irradiation of visible light of  $\lambda = 530\text{nm}$ . Appl. Catal A-Gen., 2011. **397**(1-2): p. 121-126.

Leofanti, G., et al., Surface area and pore texture of catalysts. Catal. Today, 1998. **41**(1-3): p. 207-219.

Liang, S., et al., Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing property. Ultrason. Sonochem., 2014. **21**(4): p. 1335-1342.

Lin, K-S. y Chowdhury, S., Synthesis, Characterization, and Application of 1-D Cerium Oxide Nanomaterials: A Review. Int. J. Mol. Sci., 2010. **11**(9): p. 3226-3251.

Lozano, Luis. Síntesis rápida y aplicación fotocatalítica de prismas rectangulares de perovskita CaTiO<sub>3</sub>. San Luis Potosí, 2013, 68 p. Tesis (Maestro en nanociencias y materiales). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT.

Miao, X., et al., Optimal microwave assisted hydrothermal synthesis of nanosized  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion battery. J. Power Sources, 2014. **247**(): p. 219-227.

Molinari, R., Marino, T. y Argurio, P., Photocatalytic membrane reactors for hydrogen production from water. *Inter. J. Hydrogen Energ.*, 2014. **39**(14): p. 7247-7261.

Nguyen, T-D., et al., Controlled synthesis of ceria nanoparticles for the design of nanohybrids. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2013. **394**(): p. 100-107.

Özer., N. Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 2001. **68**(3-4): p. 391-400.

Palmisano, G., et al., Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. *Chem. Comm.*, 2007. **33**(): p. 3425-3437.

Qian, J., et al., Improved visible-light-driven photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub> microspheres obtained by using lotus flower pollen as biotemplate. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2014. **25**(): p. 27-33.

Ravichandran, S. y Karthikeyan, E., Microwave Synthesis - A Potential Tool for Green Chemistry. *Int. J. ChemTech Res.*, 2011. **3**(1): p. 466-470.

Serrano, D., et al., Enhanced photocatalytic hydrogen production by improving the Pt dispersion over mesostructured TiO<sub>2</sub>. *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2014. **39**(10): p. 4812-4819.

Slostowski, C., et al., Synthesis of cerium oxide-based nanostructures in near- and supercritical fluids. *J. of Supercrit. Fluid.*, 2013. **84**(): p. 89-97.

Snell, R., et al., Catalysis with ceria nanocrystals: Bio-oil model compound ketonization. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2013. **464**(): p.288-295.

Tao, Y., et al., Microwave-assisted preparation of cerium dioxide nanocubes. *Mater. Chem. Phys.*, 2008. **112**(3): p. 973-976.

Tao, Y., et al., Preparation of shape-controlled CeO<sub>2</sub> nanocrystals via microwave-assisted method. *Mater. Chem. Phys.*, 2010. **124**(1): p. 541-546.

Torrente, L. et al., Shape-dependency activity of nanostructured CeO<sub>2</sub> in the total oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Appl. Catal. b-Environ.*, 2013. **132-133**(): p. 116-122.

Wang, L., et al., Characterization and optical properties of pole-like nano-CeO<sub>2</sub> synthesized by a facile hydrothermal method. *Appl. Surf. Sci.*, 2013. **286**(): p. 269-274.

Wei, C-H., et al., Preparation, characterization and photocatalytic activities of boron- and cerium-codoped TiO<sub>2</sub>. *J. Environ. Sci. (China)*, 2007. **19**(1): p. 90-96.

Xu, S., et al., Fabrication of Cu-doped cerium oxide nanofibers via electrospinning for preferential CO oxidation. *Catal. Commun.*, 2011. **12**(6): p. 514-518.

Yuan, Q., et al., Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 2009. **335**(2): p. 151-167.

Zanella, R. y Louis, C., Influence of the conditions of thermal treatments and of storage on the size of the gold particles in Au/TiO<sub>2</sub> samples. *Catal. Today.*, 2005. **107-108**(): p. 768-777

Zhang, C., Meng, F. y Wang, L., Controlled synthesis and magnetic properties of bowknot-like CeO<sub>2</sub> microstructures by a CTAB-assisted hydrothermal method. *Mater. Lett.*, 2014. **119**(): p. 1-3.

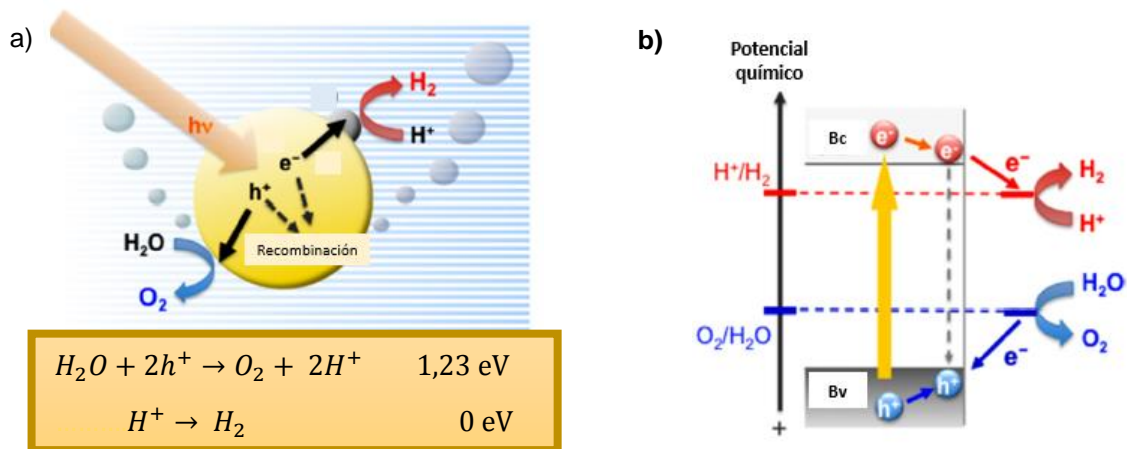
Zhou, K., et al., Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *J. Catal.*, 2005. **229**(1): p. 206-212.

## ANEXO A. PROCESO DE FOTODESCOMPOSICIÓN DE AGUA (*Water splitting*)

El proceso fotocatalítico de descomposición de agua, consiste en la generación de  $H_2$  y  $O_2$  en la superficie de un material semiconductor suspendido en una solución acuosa. El proceso inicia con la formación del par  $e^-/h^+$  debido a la absorción de fotones de energía ( $h\nu$ ) mayor a la banda prohibida del material. Seguidamente, el par  $e^-/h^+$  migra a la superficie del fotocatalizador para llevar a cabo la generación de  $O_2$  y  $H_2$  a partir del agua y los iones  $H^+$  adsorbidos en el semiconductor. Por último, los productos son desorbidos al ambiente acuoso. A menudo, los pares  $e^-/h^+$  se recombinan sin interferir en las reacciones redox (ver Figura 17 a) [37].

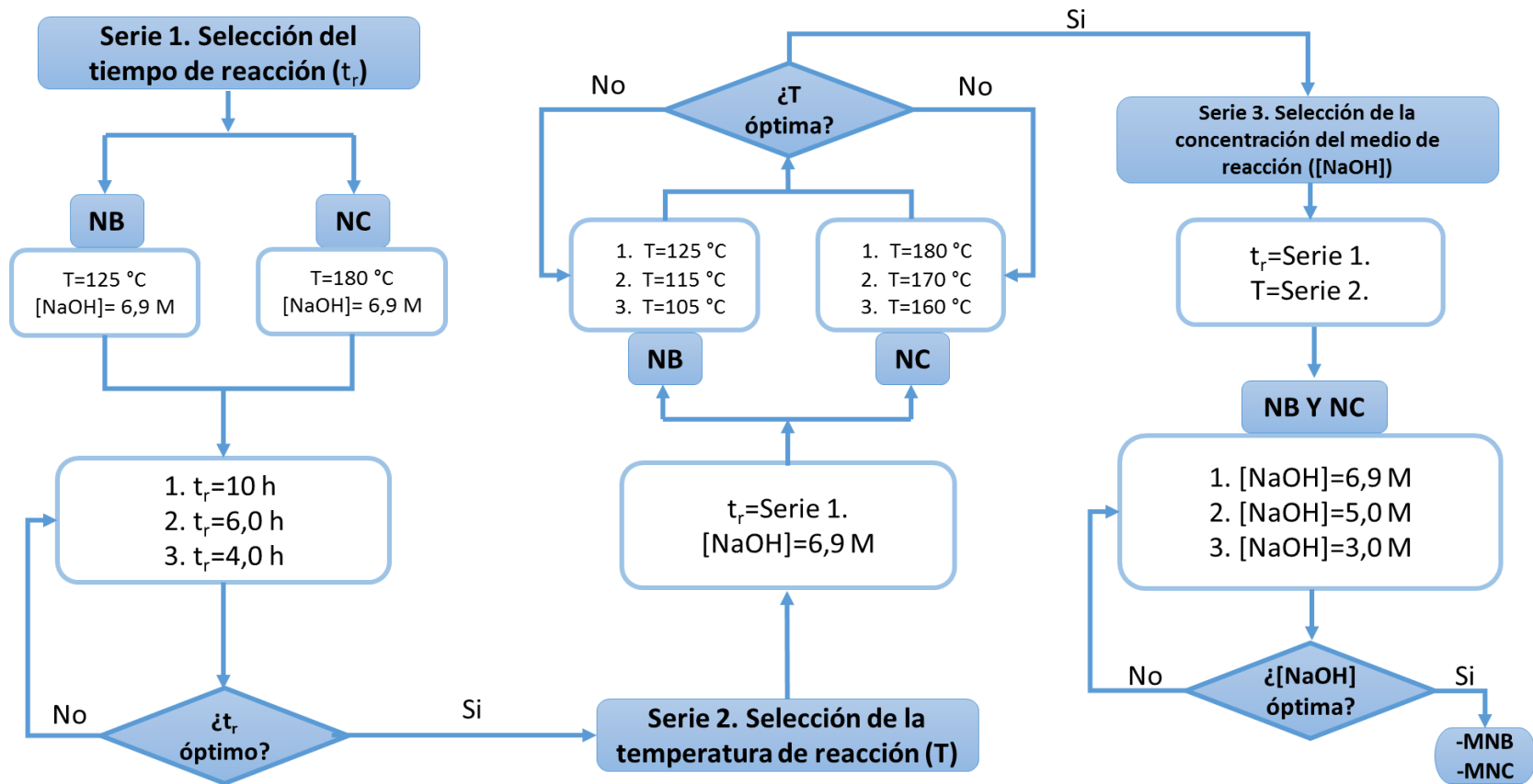
Termodinámicamente, es necesario que el nivel inferior de la banda de conducción posea un valor más negativo que el potencial redox de la semireacción  $H^+/H_2$  de tal forma que el material se comporte como un agente oxidante fuerte, para favorecer la producción de  $H_2$ . Por el contrario, el nivel energético superior de la banda de valencia debe ser más positivo que el potencial redox de la semireacción  $O_2/H_2O$  [38], (ver Figura 17 b).

**Figura 17.** a) Representación esquemática del proceso de fotodescomposición de  $H_2O$  en la superficie de un material semiconductor. b) Configuración termodinámicamente favorable de los niveles de energía del fotocatalizador.



**Fuente:** Abe, R. [39]

## ANEXO B. METODOLOGÍA PARA EL MEJORAMIENTO DE LA RUTA DE SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CeO<sub>2</sub> POR MEDIO DEL MHAM



## ANEXO C. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BANDA PROHIBIDA

El espectro de reflectancia difusa muestra una gráfica de la función de Kubelka Munk ( $F(R)$ ) como variable dependiente de la longitud de onda ( $\lambda, nm$ ). El cálculo de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se realiza en base a la representación gráfica del modelo Tauc, en donde el eje vertical es igual a  $[F(R) \cdot E]^n$  y el eje horizontal a  $E$  (eV) [40].

$E$  resulta de la conversión de  $\lambda$  (nm) a energía (eV):

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hv \quad [eV] \quad \begin{array}{l} - h \text{ es la constante de Planck } (4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot s) \\ - c \text{ es la velocidad de la luz } (3 \cdot 10^{17} \text{ nm/s}) \end{array} \quad (6)$$

El factor exponencial  $n$  equivale a 0,5 ya que se consideró que la transición electrónica del  $CeO_2$  es permitida directa. La banda prohibida equivale al corte con el eje horizontal de la elongación de la zona lineal de la curva mostrada en la Figura 18.

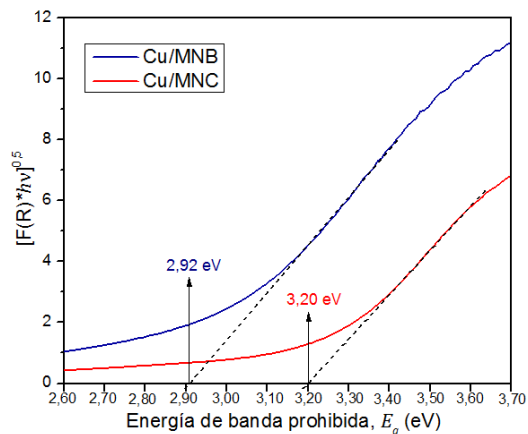
Si esta zona se representa como una ecuación lineal:

$$[F(R) \cdot hv]^{0,5} = mE_g + b = 0 \quad (7)$$

Donde  $m$  es la pendiente de la línea y  $b$  el corte con el eje vertical. Entonces  $E_g$  (eV) es igual a:

$$E_g = -b/m \quad (8)$$

**Figura 18.** Representación gráfica del modelo Tauc para Cu/MNB y Cu/MNC.



## ANEXO D. MODELO BET y BJH

El modelo BET para la determinación del área superficial específica de un material poroso se fundamenta en el proceso de adsorción planteado en 1916 por Langmuir y la formación de multicapas de adsorción del gas sobre la superficie de la muestra. La ecuación BET es aplicable solo en el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de las moléculas del gas sobre una capa adsorbida y la velocidad de evaporación de la misma capa [41]:

$$\frac{P}{n_a(P - P_o)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} * P/P_o \quad (9)$$

Donde  $P/P_o$  es la presión relativa de equilibrio

- $n_a$  es el número de moles de gas adsorbido en un gramo de adsorbente (mol/g)
- $n_m$  es la capacidad específica de la monocapa de adsorbato. Cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol/g).
- $C$  es un parámetro que relaciona la fuerza de interacción adsorbente-adsorbato.

De la gráfica de  $P/P_o$  versus  $P/n_a(P - P_o)$  se puede calcular el parámetro  $C$  y el valor de  $n_m$ . La conversión de  $n_m$  a área superficial específica ( $a_s$ ) se realiza mediante el área molecular ( $a_m$ ) del gas adsorbato utilizado. Generalmente este gas es nitrógeno a 77 K y por tanto  $a_m$  es igual a 0,162 nm<sup>2</sup> [41]:

$$a_s = n_m \cdot a_m \cdot L, \quad \text{Siendo } L \text{ la constante de Avogadro } (6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \quad (10)$$

Empleando la zona de la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> donde se produce la condensación capilar ( $P/P_o > 0,4$ ), se puede estimar la distribución del volumen y tamaño de poro. Para ello se empleó el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH), que supone una geometría porosa cilíndrica y se fundamenta en la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{P}{P_o} = - \frac{2V\gamma}{r_p RT} \quad (11)$$

Siendo  $V$ : Volumen molar de adsorbato líquido ( $cm^3/mol$ )  
 $\gamma$ : Tensión superficial del adsorbato líquido ( $dina/cm$ )  
 $RT$ : El producto entre la constante de los gases ideales ( $8,31 \cdot 10^7 \text{ erg } /mol \cdot K$ )  
y la temperatura de desorción ( $K$ ).  
 $r_p$ : Radio del poro ( $\text{Å}$ )