

Ferrita de Cobalto Nanoestructurada como Fotocatalizador para Producción de Hidrógeno

Ortega-López Yudith, Guzmán Velderrain Vanessa, Salinas-Gutiérrez Jesús,
López-Ortiz Alejandro, Collins-Martínez Virginia*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Depto. de
Materiales Nanoestructurados, Miguel de Cervantes 120, C. P. 31109, Chihuahua, Chih. México.

*e-mail: virginia.collins@cimav.edu.mx

ABSTRACT

Las regulaciones ambientales cada vez más estrictas, junto con la búsqueda de nuevas tecnologías para la generación de energía limpia y barata hacen de la fotocatálisis heterogénea una alternativa viable y con significativo potencial en el área de producción de hidrógeno. El CoFe_2O_4 es un material factible para este fin debido a que su energía de banda prohibida se encuentra dentro del rango de la luz visible (~ 1.4 eV). En el presente trabajo, el CoFe_2O_4 fue sintetizado por co-precipitación química y, posteriormente, expuesto a un tratamiento térmico para obtener óxidos cristalinos de tamaño nanométrico. La caracterización consistió en DRX, TEM, área BET y espectroscopia UV-Vis. Mientras que la evaluación fotocatalítica se realizó suspendiendo las nanopartículas en agua en un fotorreactor iluminado por una lámpara de luz artificial de 250 watts y utilizando metanol agente de sacrificio (2% vol.). El seguimiento de la reacción se llevó a cabo a través de GC. El análisis del patrón de difracción indica que el CoFe_2O_4 sintetizado es un material cristalino. La morfología y tamaño de partícula se determinó mediante TEM. El espectro UV-Vis confirmó que el valor de la energía de banda prohibida se encuentra dentro del rango de la luz visible. Los resultados de la evaluación fotocatalítica después de 10h de irradiación muestran un desempeño superior del CoFe_2O_4 con el respeto al del TiO_2 (P25) hacia la evolución de hidrógeno ($\mu\text{moles/gcat}$). Este mejor desempeño de la ferrita de cobalto puede ser atribuido al hecho de que es un material que presenta un valor de energía de banda prohibida en el espectro de luz visible.

Palabras clave: CoFe_2O_4 , actividad fotocatalítica, disociación de la molécula de agua, luz visible

* *Corresponding author:* Tel.: +52 (614) 431129; Fax: +52 (614) 4391130
E-mail address: virginia.collins@cimav.edu.mx

1. Introducción

Para afrontar eficazmente el agotamiento de los combustibles fósiles y la gravedad de los problemas ambientales que acompañan a su combustión, la sociedad moderna se ha dado a la búsqueda de una nueva forma de energía que sea limpia, renovable, barata, segura y una alternativa viable a los combustibles fósiles y la energía nuclear. Recientemente, el hidrógeno ha recibido considerable atención como un portador de energía de nueva generación [1-6]. Desde el descubrimiento de Fujishima y Honda que al construir un circuito electroquímico empleando TiO_2 como uno de los electrodos y platino como el otro, ambos sumergidos en agua, encontraron que ésta se disociaba generando H_2 y O_2 cuando el TiO_2 era irradiado con luz procedente de una lámpara de xenón [7-9], la disociación fotocatalítica de la molécula del agua utilizando la inagotable luz del sol se ha estudiado como un posible método de producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables. La disociación fotocatalítica de la molécula del agua tiene las siguientes ventajas: el costo del proceso es bajo, la capacidad para separar el hidrógeno y la evolución del oxígeno durante la reacción y sistemas de reactores pequeños son adecuados para aplicaciones domésticas, proporcionando así un potencial de mercado enorme [10]. Por otra parte, la energía solar es el enfoque más prometedor, ya que las limitaciones relacionadas con el espacio que se requiere son menos rigurosas en relación con la energía eólica y energía hidroeléctrica.

Actualmente, el TiO_2 es el fotocatalizador más común y el más ampliamente estudiado. Esto se debe a que se caracteriza por tener una alta estabilidad y resistencia a la fotocorrosión, sin embargo, su eficacia es muy baja y el proceso se ve limitado al uso de fuentes de radiación altamente energéticas (Ultravioleta - UV). Una radiación suficiente con estas características sólo puede ser proporcionada a partir de mecanismos artificiales con su consiguiente gasto de energía, ya que de la luz solar, la zona ultravioleta solamente ocupa el 4%, el cual es un factor limitante para la tecnología fotocatalítica utilizando TiO_2 como catalizador [11-12]. Este proceso para producir hidrógeno resulta atractivo si se lleva a cabo a partir de energía solar, con lo que llegaría a ser un mecanismo limpio y económico. En este sentido, la búsqueda de fotocatalizadores que se activen y actúen bajo el espectro de la luz solar y que además sean altamente eficaces, se convierte en uno de los desafíos más importantes en esta tecnología. Por lo anterior uno de los objetivos primordiales para mejorar la eficiencia de los sistemas fotocatalíticos actuales es contar con materiales que se activen con luz visible. Uno de los caminos para alcanzar esta meta, es buscar materiales alternos al TiO_2 que absorban energía en este espectro. Dentro de este grupo de materiales se encuentran entre otros los tantalatos y niobatos [13], sin embargo, además de ser costosos, muchos de ellos presentan métodos de síntesis complicados. Otro grupo de materiales que pueden ser considerados como candidatos a fotocatalizadores para la producción de Hidrógeno vía la disociación de la molécula del agua es el de las ferritas de metales de transición. El objetivo principal de este estudio es la síntesis, caracterización, evaluación fotocatalítica de la ferrita de

cobalto y comparar su actividad hacia la producción fotocatalítica de hidrógeno con aquella que presenta el fotocatalizador de referencia TiO_2 P25.

2. Sección Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de los polvos

Para preparar las nanopartículas de CoFe_2O_4 se utilizó el método de co-precipitación química, empleando cantidades estequiométricas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de la marca J. T. Baker, manteniendo la solución en agitación constante. Para obtener el óxido cristalino y en tamaño nanométrico la muestra se sometió a un tratamiento térmico moderado, el cual consistió de 6 horas a 250°C y 1 hora más a 350°C . La caracterización de este material se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (XRD), área superficial específica (BET), microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM, TEM) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV/VIS).

2.2. Evaluación fotocatalítica

Para evaluar la actividad fotocatalítica de la muestra de CoFe_2O_4 fue colocada en suspensión en el interior de un fotorreactor (tubo de cuarzo con un diámetro de 5 cm y una longitud de 19 cm). Para esto, el fotorreactor se selló herméticamente y se revisó detalladamente que el sistema no presentara fugas. La determinación de la concentración inicial y los cambios de composición de la fase gaseosa en el fotorreactor durante el curso de los experimentos fueron monitoreados por cromatografía de gases mediante cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer Clarus 500. La identificación de los productos se hizo por determinación de los tiempos de elusión con reactivos puros para posteriormente llevar a cabo la cuantificación de concentraciones. La información de los cromatogramas fue obtenida utilizando el software de adquisición de datos del cromatógrafo de gases.

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figuras 1 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra. El análisis de dicho patrón indica un material cristalino, las señales indican que se tiene la fase del espinel de la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) además de una fase de óxido de hierro (Fe_2O_3). Haciendo uso de la ecuación de Scherrer ($t = 0.9 \lambda / B \cos \theta_B$) y los datos

obtenidos en los patrones difracción de rayos X, se calculó el tamaño de cristal para la muestra de CoFe_2O_4 , siendo éste de alrededor de 20 nm.

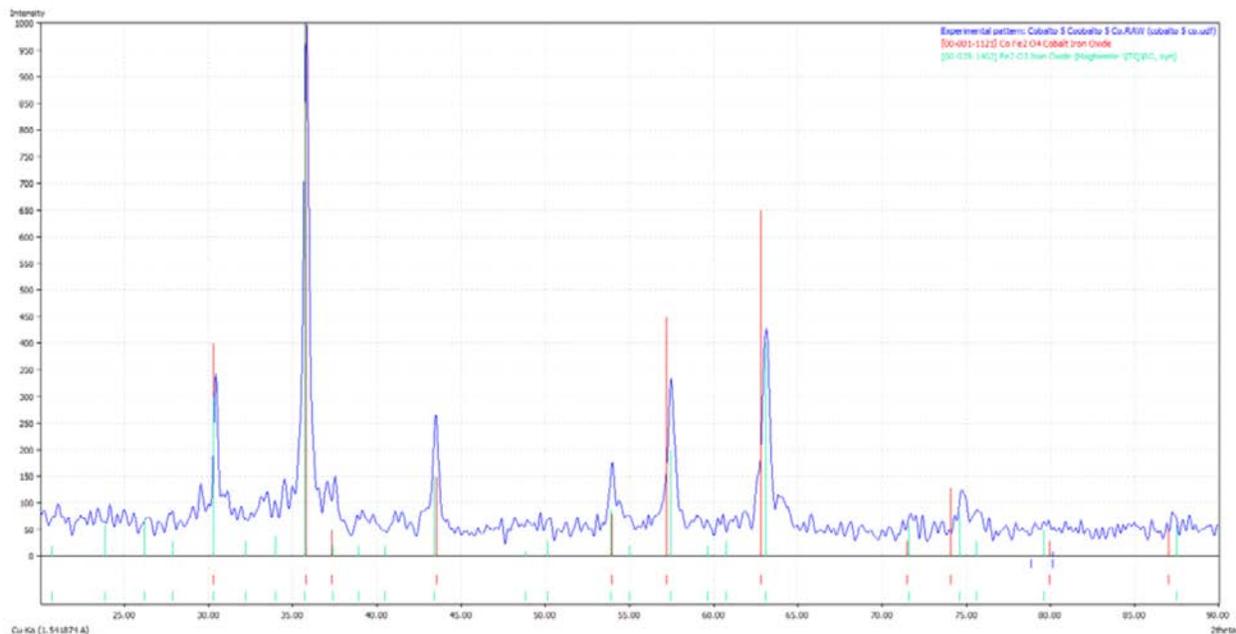


Figura 1. Patrón de DRX de la muestra en estudio.

3.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Microscopia electrónica de transmisión (MET)

La Figura 2 (a) presenta una imagen de microscopia electrónica de barrido de la CoFe_2O_4 . En esta Figura puede ser analizada la morfología de esta muestra, en la cual se observan aglomerados esféricos de partículas nanométricas y partículas en forma de barras con una longitud de aproximadamente 200 nm. Un microanálisis puntual realizado por Espectrometría de Energía Dispersiva (no mostrado) indica que los aglomerados corresponden a la ferrita de cobalto y las partículas alargadas pertenecen al óxido de hierro. Estos análisis confirman los resultados obtenidos por difracción de rayos X, donde la muestra está conformada tanto por la CoFe_2O_4 como del Fe_2O_3 . En la Figura 2 (b) se muestra la imagen de microscopia electrónica de transmisión de la muestra en estudio. En esta imagen se puede determinar con mayor precisión el tamaño de partícula, bajo una magnificación de 50 kX se puede observar una morfología aglomerada con partículas esféricas, con una distribución de tamaño que centra alrededor de los 25 nm. Este tamaño de partícula es muy cercano a lo reportado en la literatura para este material por Chaoquan Hu, et al, [14] bajo condiciones de síntesis muy semejantes.

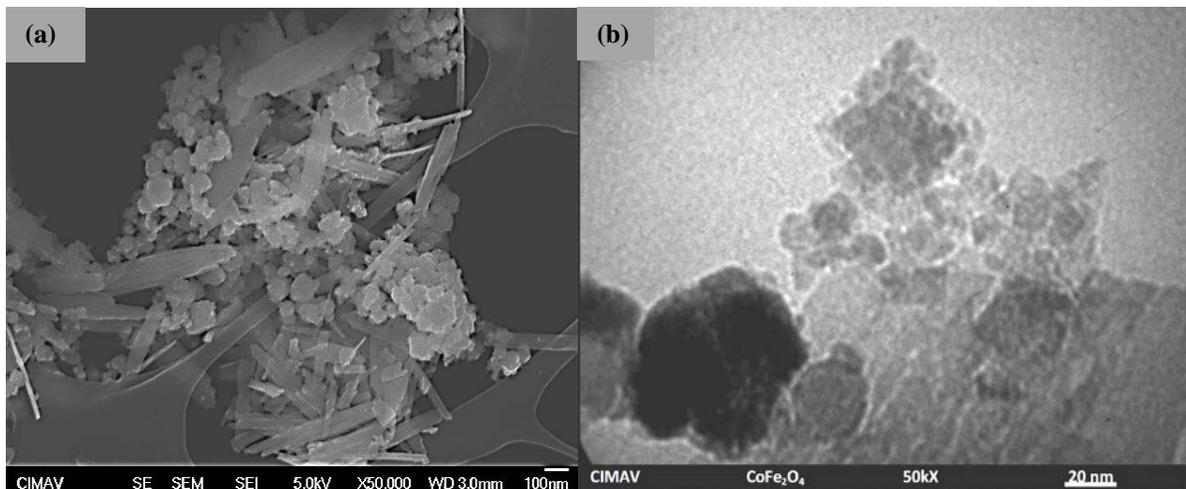


Figura 2. Imagen de SEM (a) e imagen obtenida por TEM a magnificaciones de 50kX.

3.3. Área superficial BET

El área superficial específica de este fotocatalizador es de $21 \text{ m}^2/\text{g}$. Claramente se muestra en la isoterma de adsorción-desorción obtenida que para fines prácticos la isoterma no presenta histéresis (Tipo III), lo que evidencia un material no poroso, cuya área superficial es producida principalmente por el tamaño de sus partículas.

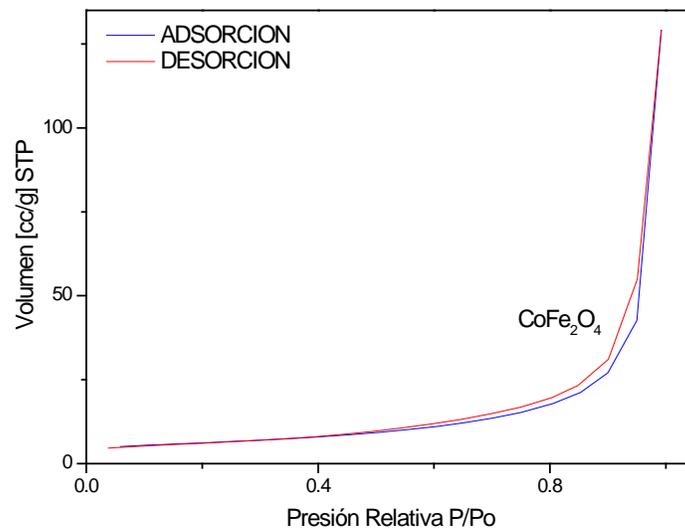


Figura 3. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 para la muestra de CoFe_2O_4 .

3.4. Espectroscopia de UV/Vis

Siendo uno de los objetivos principales el contar con materiales que trabajen en el rango de luz visible, esta técnica de caracterización es de fundamental importancia para corroborar el espectro de trabajo de los diferentes fotocatalizadores.

En la Figura 4 (izquierda y derecha) se presenta el espectro de UV/Vis de reflectancia difusa de la muestra de CoFe_2O_4 y el comportamiento para una transición indirecta, empleando el modelo de Tauc. Los valores de reflectancia (Figura 4, izquierda) fueron convertidos en términos de absorción utilizando la función de remisión (F(R)) de Kubelka-Munk, para así determinar el ancho de banda prohibida por extrapolación de la parte lineal hasta las abscisas. Obteniéndose un valor de energía de band gap de alrededor de 1.26 eV (980 nm). Este resultado es consistente con el valor que reporta Limei, et al. [15] (band gap de ~1.5 eV).

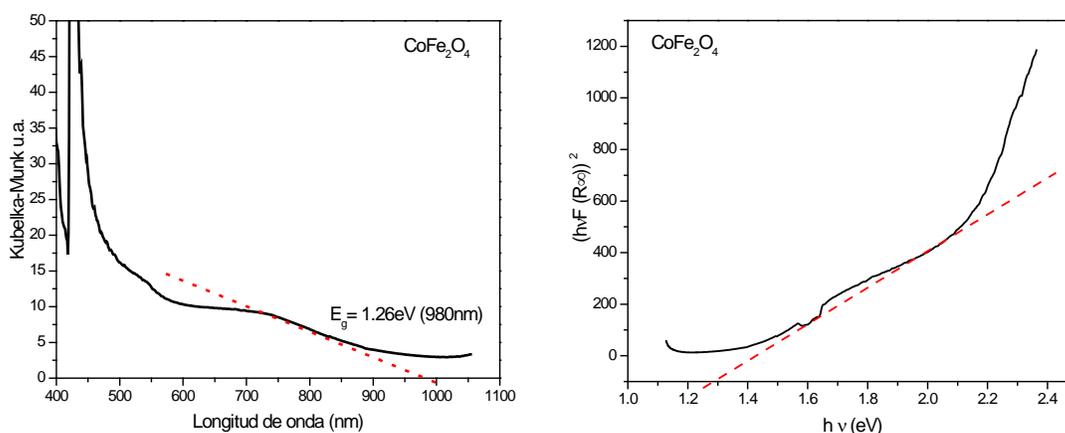


Figura 4. Espectro UV/Vis de reflectancia difusa y el modelo de transición indirecta de la muestra de CoFe_2O_4 .

3.5. Actividad fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica del material se llevó a cabo determinando los valores de concentración por cromatografía de gases y comparándolos con los arrojados por las curvas de calibración. En la Figura 5 se muestran los resultados de la CoFe_2O_4 para producción de hidrógeno a 10 horas de irradiación y se comparan con el TiO_2 P25. Siendo los mejores resultados obtenidos los correspondientes a CoFe_2O_4 , los cuales se observan muy por encima del TiO_2 P25. Para este experimento se utilizó una lámpara de mercurio de 250 Watts con una irradiancia, centrada entre 440 y 550 nm con lo cual se garantiza la actividad en el espectro de luz visible.

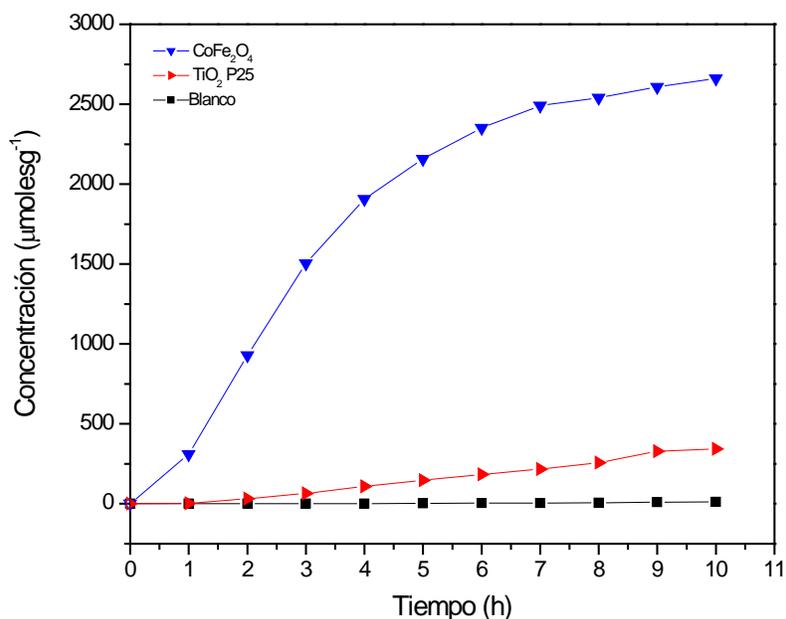


Figura 5. Producción de H₂ para la muestra sintetizada bajo 10 horas de irradiación.

4. Conclusiones

Se consiguió sintetizar un material con un valor de energía de banda prohibida que se encuentra dentro del espectro de luz solar, el cual presenta propiedades fotocatalíticas hacia la disociación de la molécula del agua y que comparado por masa de catalizador es 8 veces más activo que el TiO₂ P25 (fotocatalizador de referencia), mientras que si su fotoactividad se compara por área de catalizador, éste resulta 18 veces más activo que el material de referencia. De los resultados alcanzados en esta investigación, la descomposición fotocatalítica del agua resulta una alternativa prometedora para obtener hidrógeno utilizando a las ferritas como fotocatalizadores; además, estos materiales son sencillos de obtener, de bajo costo y con una considerable actividad fotocatalítica hacia la separación de la molécula del agua.

5. Agradecimientos

Agradecemos muy especialmente al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C por el apoyo técnico brindado, así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado.

6. Referencias

- [1] W. C. Woodrow, J. Rifkin, T. O'Connor, J. Swisher, T. Lipman, G. Rambach and Clean Hydrogen Science and Technology Team, Utilities Policy 13, 41–50 (2005).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [2] W. W. Clark II, *Utilities Policy*, Volume 16, Issue 2, 117–129 (2008).
- [3] J.O.M. Bockris, *Int J Hydrogen Energ.*, Issue 1,1–15 (1999).
- [4] M. Momirlan, L. Muresan, A.A.M. Sayigh, T.N. Veziroglu, *Renewable Energy*, 9, 1258–1261(1996).
- [5] O. Bičáková, P. Straka, *Int J Hydrogen Energ*, 37, 11563–11578 (2012).
- [6] C.-J. Winter, *Int J Hydrogen Energ*, 34, 1–52 (2009).
- [7] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*, *Nature* 238 37(1972).
- [8] Y. Matsumoto, U. Unal, N. Tanaka, A. Kudo, H. Kato, *J Solid State Chem* 177 4205-4212 (2004).
- [9] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1–21(2000).
- [10] Q. Wang, N. An, Y. Bai, H. Hang, J. Li, X. Lu, Y. Liu, F. Wang, Z. Li, Z. Lei, *High Int J Hydrogen Energ*.
- [11] M. Shang, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, W. Yin, *J. Hazard M.*,15, 338–344 (2009).
- [12] D. Wang, L. Xiao, Q. Luo, X. Li, J. An, Y. Duan, *J. Hazard M.*, Volume 192, Issue 1, 15 150–159 (2011).
- [13] D. Jing, L. Guo, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, S. Shen, G. Liu, X. Hu, X. Zhang, K. Zhang, Li Ma, P. Guo, *Int J Hydrogen Energ*, 35, 7087–7097 (2010).
- [14] C. Hu, Z. Gao, X. Yang, *J. Magn Mater* 320 L70-L73(2008).
- [15] X. Limei, F. Zhang, C Bin, X. Bin Chen, X. Bai, *CDCIEM '11 Proceedings of the 2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring*, Pages 2153-2156; ISBN: 978-0-7695-4350-5.