

Introducción

Se llama catalisis al cambio de la velocidad de una reacción debido a la participación de un agente llamado catalizador. El catalizador solo propicia que la reacción se lleve a cabo, o disminuyendo la energía de activación, pero no forma parte de los productos de reacción. Cuando la reacción catalítica se activa mediante la absorción de luz, se le llama fotocatalisis. [1] La fotocatalisis es una técnica de oxidación avanzada (AOT) que se puede aplicar para resolver problemas medioambientales y energéticos. [2], como la producción de hidrógeno a partir de la disociación de la molécula de agua. Muchos tungstatos exhiben aplicaciones potenciales en diferentes áreas de la tecnología. [3]. Los compuestos scheelita y wolframita como tungstato (AWO_4) constituyen una gran familia de materiales que son importantes desde el punto de vista tecnológico. Algunos tungstatos divalentes de metales de transición son de interés comercial para aplicaciones en láser de estado sólido [4], centelleo [5], en dispositivos optoelectrónicos y lámparas fluorescentes debido a sus atractivas propiedades de fotoluminiscencia, mientras que algunos otros tungstatos son de especial importancia debido a su conductividad eléctrica y propiedades eléctricas. [6]. En función a lo anterior estos materiales se podrían considerar como fotocatalizadores potenciales hacia la producción del H_2 .

Objetivo

El objetivo del presente trabajo es sintetizar y caracterizar materiales de la familia de los tungstatos MWO_4 ($M = Co, Cu, Mn$ y Ni) por reacción en solución (co-precipitación), para evaluar la actividad fotocatalítica hacia la producción del hidrógeno en el rango de luz visible.

Experimentación

Síntesis $xM(NO_3)_2 + (1-x)M'(NO_3)_2 + Na_2WO_4 = M_xM'_{1-x}WO_4 + 2NaNO_3$
 $M, M' = Ni, Co, Cu$ y Mn



Figura 1. Diagrama de flujo en la síntesis de $CuWO_4$, $CoWO_4$, $MnWO_4$ y $NiWO_4$.

Caracterización

La caracterización fue realizada usando DRX, BET, UV-Vis y SEM, la evaluación fotocatalítica fue monitoreada por cromatografo de gases (GC).

Evaluación fotocatalítica

200 mg de polvos de $CuWO_4$, $CoWO_4$, $MnWO_4$, $NiWO_4$ se suspendieron en agua y metanol, éste utilizado como un agente de sacrificio; La suspensión se coloca dentro de un lote de cuarzo fotorreactor con una longitud de 19 cm y un diámetro de 5 cm, que fue cerrado herméticamente y situado a 7 cm de distancia de una lámpara de mercurio de 250 W. En 200 mililitros de agua destilada, se colocaron 4 ml de metanol y 0,2 g de fotocatalizador, todo bajo agitación constante y bajo iluminación durante 8 h.

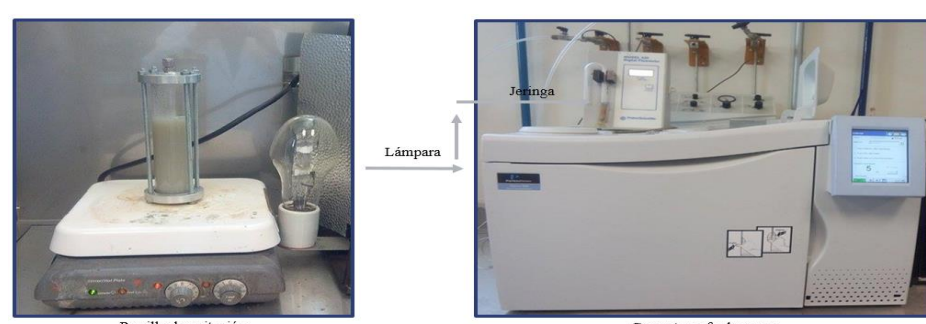


Figura 2. Diagrama del proceso de evaluación fotocatalítica

Resultados

Patrones de difracción (DRX)

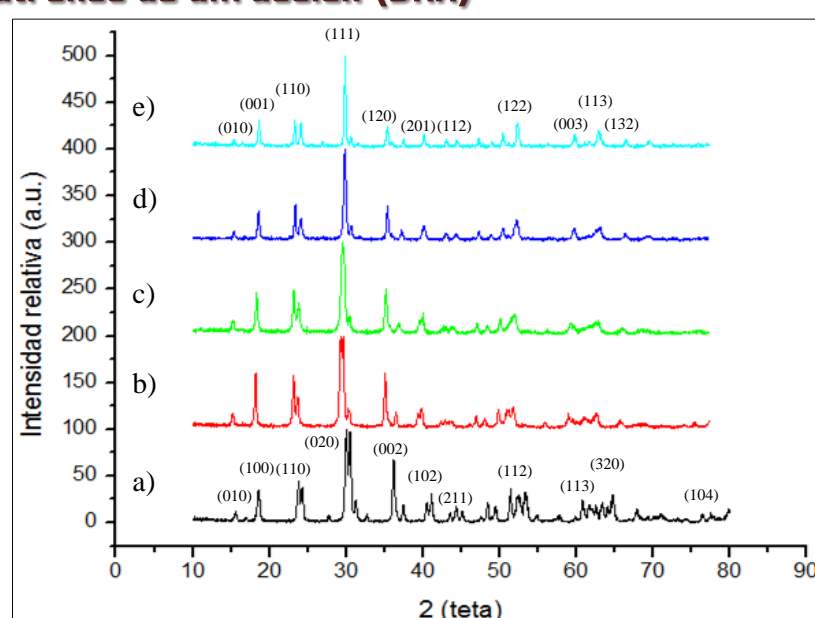


Figura 3. Patrones de difracción, a) $MnWO_4$ (100%), b) $Mn-CoWO_4$ (75:25%), c) $Mn-CoWO_4$ (50:50%), d) $Mn-CoWO_4$ (25:75%), e) $CoWO_4$ (100%).

Referencias

- J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, 48 (2005).
- U.M. Garcia-Perez, A. Martinez-de la Cruz, J. Peral, Transition metal tungstates synthesized by co-precipitation method: Basic photocatalytic properties 227 (2012).
- S.J. Naik, A.V. Salker. Solid state studies on cobalt and copper tungstates nano materials 2065 (2010).
- M.G. Jani, F.L. Naranjo, N.P. Barnes, K.E. Murray, G.E. Lockard, Opt. Lett. 20 (1995).
- M. Nikl, P. Bohacek, N. Mihokova, M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, V. Babin, A. Stolovich, S. Zazubovich, M. Bacci, J. Lumin. 87 (2000).
- Tiziano Montini, Valentina Gombac, Abdul Hameed, Laura Felisari, Gianpiero Adami, Paolo Fornasiero, Synthesis, characterization and photocatalytic performance of transition metal tungstates 113 (2010).

Área Superficial (BET)

- Para los tungstatos simples se obtuvieron áreas superficiales de 20 m^2/g , quedando pendientes los tungstatos mixtos.

UV-Vis band-gap

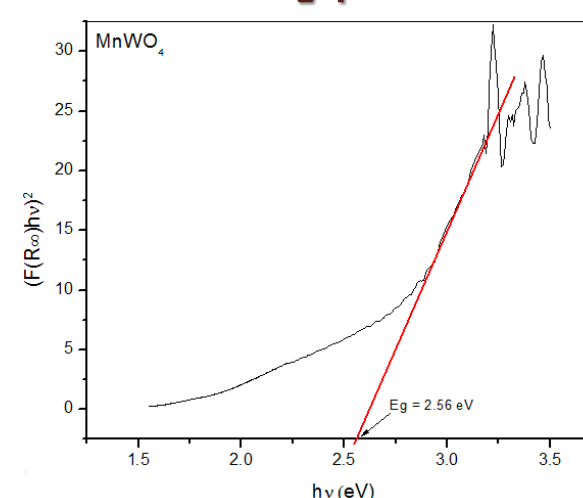


Figura 4. Espectro de reflectancia difusa UV-Visible de la muestra $MnWO_4$ (100%)

Tabla 1. Valores obtenidos de la energía prohibida de los distintos tungstatos

Muestra	E_g
$MnWO_4$	2.56 eV
$CoWO_4$	2.24 eV
$MnWO_4 - CoWO_4$ (25:75%)	2.37 eV
$MnWO_4 - CoWO_4$ (50:50%)	2.47 eV
$MnWO_4 - CoWO_4$ (75:25%)	2.49 eV

SEM morfología

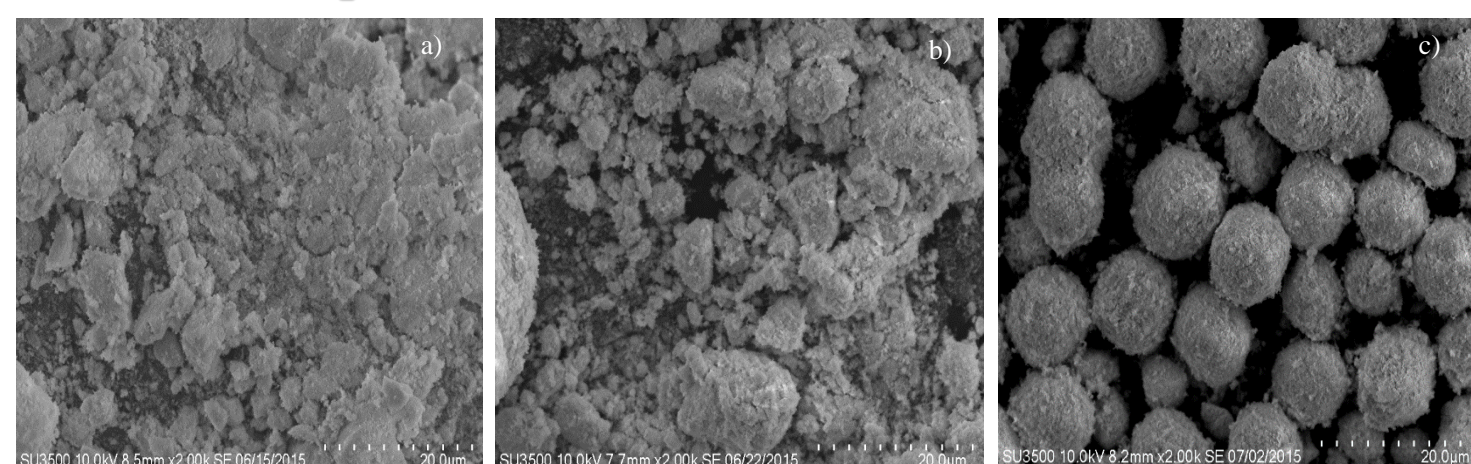


Figura 5. Imágenes por SEM, a) $CoWO_4$, b) $MnWO_4$ (100%), c) $MnWO_4-CoWO_4$ (25:75%)

SEM análisis por mapeo

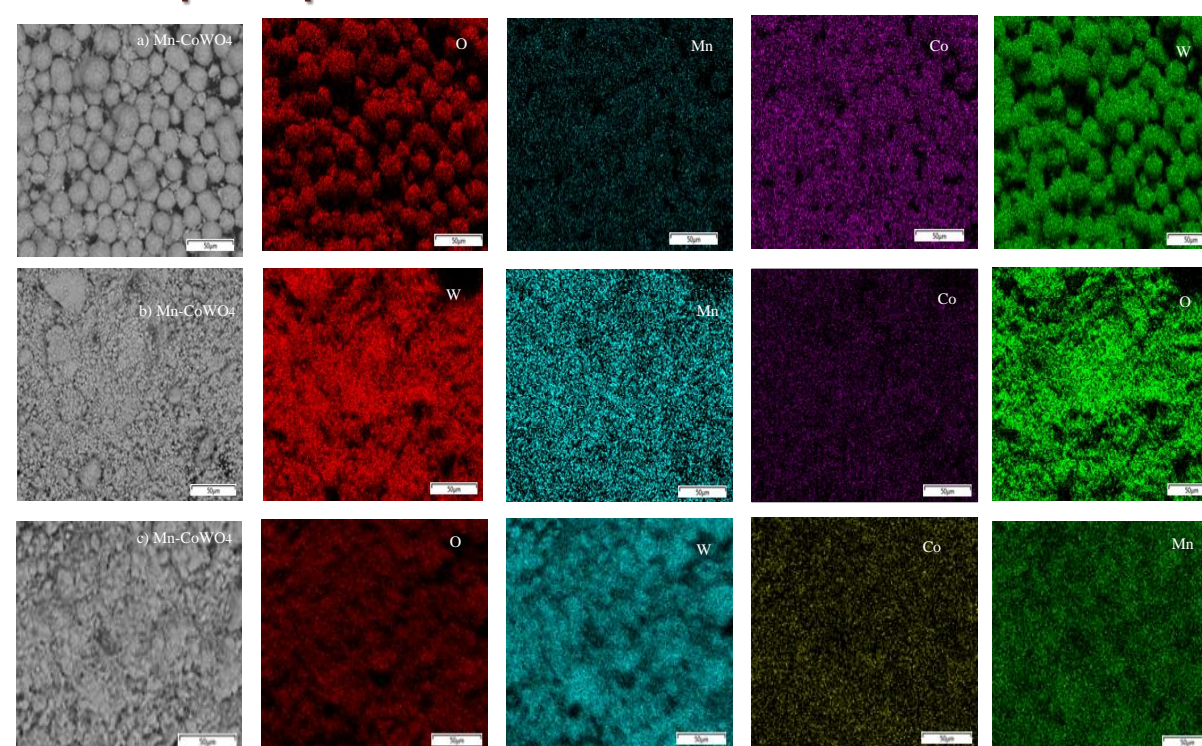


Figura 6. Análisis de mapeo por SEM de a) $MnWO_4-CoWO_4$ (25:75%), b) $Mn-CoWO_4$ (50:50%) y c) $MnWO_4-CoWO_4$ (75:25%)

Evaluación fotocatalítica

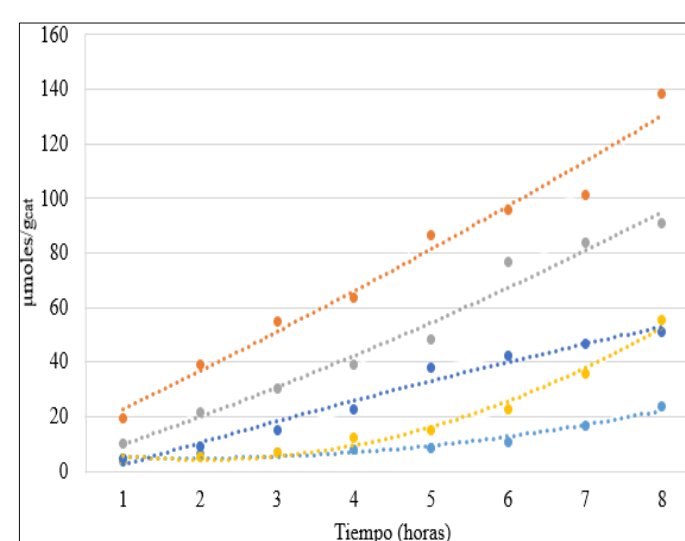


Figura 7. Evaluación fotocatalítica de los diferentes tungstatos.

Tabla 2. Producción del hidrógeno por los fotocatalizadores sintetizados

Muestra	$\mu moles H_2/g_{cat}$
$MnWO_4$	139
$CoWO_4$	24
$MnWO_4 - CoWO_4$ (25:75%)	51
$MnWO_4 - CoWO_4$ (50:50%)	90
$MnWO_4 - CoWO_4$ (75:25%)	55

Conclusiones

- El método de síntesis utilizado es efectivo, para llegar a la fase requerida. Sin embargo es importante optimizar condiciones, para disminuir el tamaño de partícula e incrementar el área superficial.
- La energía de banda prohibida de éstos tungstatos se encuentra dentro del espectro de luz visible.
- Los tungstatos de metales de transición simples y mixtos pueden considerarse candidatos potenciales, como fotocatalizadores para la producción de H_2 , vía disociación de la molécula del agua.
- Finalmente, como trabajo a futuro se recomienda realizar caracterización más a fondo, para discernir la propiedad determinante de la actividad fotocatalítica de éstos materiales.

Agradecimientos:

M.C. Karla Campos, Ing. Luis de la Torre Sáenz.