

Resumen de la Tesis

La presente tesis doctoral, desarrollada en colaboración entre IFP Energies Nouvelles (Lyon, Francia) e ITQ (Valencia, España), se centró en el desarrollo y modificación de materiales microestructurados basados en sulfuros metálicos para la producción de combustibles solares.

Se obtuvieron y caracterizaron dos nuevos materiales laminares basados en sulfuro de estaño y zinc, IZM-5 e ITQ-75. Dado que se pretende utilizar dichos materiales en procesos basados en el uso de energía solar, fue necesario ajustar su estructura electrónica mediante una estrategia de dopaje y su accesibilidad mediante la modificación de la composición del gel de síntesis o mediante métodos posteriores a la síntesis. Se probaron diferentes agentes dopantes como cobre, cobalto, níquel y hierro, así como la inserción de un complejo de rutenio. Los más exitosos fueron el cobre y el cobalto, ya que con su presencia es posible reducir el valor de la band gap a 2,0 eV, un valor dentro del rango óptimo para procesos de producción de combustibles solares. Cuando estos agentes dopantes estuvieron presentes en el gel de síntesis de IZM-5, se descubrió que no se obtenía el patrón de difracción esperado, sino uno de un nuevo material, denominado ITQ-76.

Al igual que con las zeolitas, los primeros intentos para permitir el acceso a los centros fotoactivos consistieron en liberar la microporosidad, la superficie interna, mediante la eliminación del agente orgánico director de estructura utilizado durante el proceso de síntesis. Se intentó alternativamente mejorar la superficie externa (tamaño de partícula o mesoporosidad). De las diferentes estrategias probadas, se descubrió que variar la composición del gel de síntesis fue la más exitosa. Se probaron la inserción de sacáridos, previamente estudiados en la literatura como agentes inductores de mesoporosidad, y el aumento de la viscosidad del gel de síntesis para disminuir el tamaño de cristal final. Sin embargo, la presencia de sacáridos no condujo a la formación de un sistema mesoporoso; la mejora en la accesibilidad se debió a la disminución del tamaño de partícula. Al aumentar la viscosidad del gel, también fue posible disminuir el tamaño promedio de los cristales y, en consecuencia, aumentar la superficie externa.

Después de la modificación de las estructuras estudiadas con el fin de obtener una amplia gama de propiedades, se evaluó su rendimiento fotocatalítico. Se probaron dos reacciones, la fotorreducción de CO_2 y la ruptura de la molécula de agua. En cuanto a la primera, los resultados fueron inconclusos, ya que incluso utilizando TiO_2 o TiO_2 con un 1% wt de Pt fotodepositado, dos fotocatalizadores ampliamente estudiados, no se detectaron productos de carbono, solo H_2 . Se sospechó que el sistema de reacción o las condiciones experimentales utilizadas no fueron las más adecuadas. Por lo tanto, el rendimiento fotocatalítico de las diferentes muestras se evaluó mediante la reacción de ruptura de la molécula de agua. Parecía existir una relación tipo “volcano” entre el rendimiento fotocatalítico y la superficie externa. Según la literatura revisada, este comportamiento podría explicarse por el equilibrio entre el aumento de los centros activos disponibles y el aumento de los defectos en la superficie, los cuales son centros potenciales de recombinación. En cuanto a la relación entre el rendimiento fotocatalítico y el valor de la band gap, nuevamente parece existir una relación tipo “volcano”. Según la bibliografía revisada, se encontró que con la reducción del valor de la band gap aumenta el número de fotones absorbidos y, como tal, se espera que aumente el rendimiento. Sin embargo, es necesario que las cargas fotogeneradas tengan un potencial suficiente para participar en la reacción deseada. Como resultado, por debajo de cierto valor de band gap, las cargas fotogeneradas ya no tienen un potencial suficiente y, por ello, el rendimiento disminuye.

De las diferentes muestras probadas, las modificadas con sacarosa destacaron por tener el mejor rendimiento. Hasta ahora no ha sido posible desentrañar el fenómeno detrás de esta mayor reactividad. Por lo tanto, se requiere una caracterización más detallada de estas muestras para comprender cómo la presencia del componente orgánico influye en la estructura electrónica del material y, en consecuencia, en su rendimiento. También sería importante evaluar la estabilidad del componente orgánico durante la reacción, específicamente para verificar que no sufra un proceso de oxidación que pueda producir protones, que luego sean capaces de formar hidrógeno.

A lo largo de esta tesis, se obtuvieron y optimizaron diferentes materiales en términos de su comportamiento óptico y catalítico. Estos sólidos tienen la ventaja de ser fáciles de manejar y sintetizar, no contienen compuestos tóxicos ni metales nobles y se obtienen a partir de materias primas ampliamente disponibles. Con las diferentes técnicas de modificación utilizadas, se descubrió que su band gap es ajustable. Por lo tanto, considerando los resultados preliminares fotocatalíticos, estos materiales resultan prometedores como fotocatalizadores para su uso en la producción de combustibles solares.