

## Caracterización fisicoquímica del sistema $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$ ; $x=0.1$ y $0.5$ con potencial aplicación fotocatalítica en la producción de $\text{H}_2$

C. A. Ramos-Rivera<sup>a</sup>, A. Cruz-López<sup>a,\*</sup>, S. Suárez-Vazquez<sup>a</sup>, J. Santoyo-Salazar<sup>b</sup>, R. Zanella<sup>c</sup>, D. López-Serna<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ingeniería Civil/Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza Nuevo León, México.

<sup>b</sup> Dpto. de Física. /Centro de Investigación y de estudios avanzados del instituto politécnico Nacional/ México D.F, México.

<sup>c</sup> Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico/ Universidad Nacional Autónoma De México/ México D.F/ México.

\*E-mail: cruz\_lopeza@yahoo.com.mx

### RESUMEN

En presente trabajo se sintetizó Niobato de plata ( $\text{AgNbO}_3$ ) con diferentes relaciones estequiométricas Ag/Nb por medio de la síntesis de estado sólido, la caracterización se llevó a cabo mediante las técnicas de difractograma de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis textural BET y Espectroscopía UV-visible. Los resultados demostraron la formación de  $\text{AgNbO}_3$  con estructura perovskita a  $\text{Ag/Nb} = 1$ . Sin embargo, al cambiar esta relación se observó un cambio en su estructura cristalina. Los análisis llevados cabo mediante TEM confirman la formación de materiales cristalinos cuando  $\text{Ag/Nb} = 1$ , además de la presencia de aglomerados de nanopartículas. Los análisis de UV-Vis demostraron que al mantener la  $\text{Ag/Nb}$  cercano a 1 los valores de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se encuentran dentro de la región de luz visible. Debido a lo anterior, los materiales sintetizados en este trabajo pueden ser considerados con potencial aplicación para la producción fotocatalítica de  $\text{H}_2$  utilizando luz visible.

**Palabras clave:** Perovskita, energía de banda prohibida, nanopartícula, niobato de plata.

### ABSTRACT

In this work silver niobate ( $\text{AgNbO}_3$ ) was synthesized with different stoichiometric ratios Ag/Nb through solid state synthesis. The characterization was carried out by the techniques of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Textural analysis (BET) and UV – visible spectroscopy. The XRD results showed the formation of  $\text{AgNbO}_3$  with perovskite structure when  $\text{Ag/Nb} = 1$ . However, a clearly change in the crystalline structure was observed at lower values of Ag/Nb. The TEM analysis confirm the formation of crystalline materials when  $\text{Ag/Nb} = 1$ , in addition with the existence of agglomerates formed by nanoparticles of  $\text{AgNbO}_3$ . On the other hand, the UV-Vis analysis showed band gap energy values ( $E_g$ ) in the visible region when the Ag/Nb ratio was around 1. Because of mentioned above, these materials synthesized in this work can be considered with potential application in the photocatalytic production of  $\text{H}_2$  using visible light.

**Keywords:** Perovskite structure, band gap energy, nanoparticle, silver niobate

## 1. Introducción

Desde que se reportó el uso del  $\text{TiO}_2$  como un material semiconductor y con capacidad de disociar la molécula de agua en hidrógeno atómico y oxígeno por acción de luz ultravioleta, se ha llevado a cabo un sinnúmero de investigaciones para obtener hidrógeno molecular aprovechando esta propiedad fisicoquímica; la cual apunta a ser una opción prometedora para la obtención limpia de este portador de energía y así reducir la creciente demanda de energéticos inocuos con el medio ambiente y disminuir el calentamiento global el cual se acentúa constantemente [1,2].

Al día de hoy se varios grupos de investigación continúan centrando su atención y esfuerzo en estudiar al  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador en diferentes aplicaciones ambientales debido a su baja toxicidad y estabilidad química. Sin embargo este óxido metálico tiene la desventaja que solo actúa en la región UV ( $\lambda < 400\text{nm}$ ) [1,2,3]. De ahí el interés de estudiar otros materiales con diferente estructura, morfología u propiedades ópticas que permitan capacidad disociar la molécula de agua en la región visible [4,5].

Domen en 2012 reportó varios óxidos metálicos como potenciales fotocatalizadores en luz UV, de ellos destacan aquellos que tiene estructura perovskita [6]. Sin embargo existen excepciones con el  $\text{AgNbO}_3$  y el  $\text{CuNbO}_3$ , quienes muestran propiedades ópticas interesantes en la región visible. De hecho, el  $\text{AgNbO}_3$  fue recientemente reportada su preparación por la ruta hidrotermal [7]. Donde de hecho, el  $\text{AgNbO}_3$  fue recientemente reportada su preparación por la ruta hidrotermal [8] Por otra parte, existen estudios donde se emplea  $\text{Ag}^{1+}$  como cocatalizador. R. Gómez y col. han demostrado que la  $\text{Ag}^{+1}$  presenta actividad fotocatalítica bajo irradiación visible [9].

A partir de lo anterior, en este trabajo se propone un estudio exploratorio de la síntesis y caracterización del sistema  $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$  con  $X=0.1$  y  $0.5$  como potencial fotocatalizador en la conversión de agua.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparación de los niobatos de plata

La preparación de Niobato de plata se llevó a cabo partiendo de óxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sigma-Aldrich 99.99%) y plata grado electrolítico como

precursores, los cuáles se mezclaron manualmente en un mortero de ágata durante 1h para formar una pasta utilizando acetona/alcohol metílico en proporción 1:0.5. La pasta se dejó secar a temperatura ambiente y se llevó a tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmosfera de aire en una mufla Thermo Scientific Termoline 200.

La Figura 1 muestra un resumen del procedimiento de síntesis en donde se trituro la plata electrolítica utilizando un molino de tungsteno y una vez obtenido el polvo de plata se procede al pesado del óxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) y plata ( $\text{Ag}^{+1}$ ) en relación estequiométrica adecuada para la síntesis de los diferentes materiales.

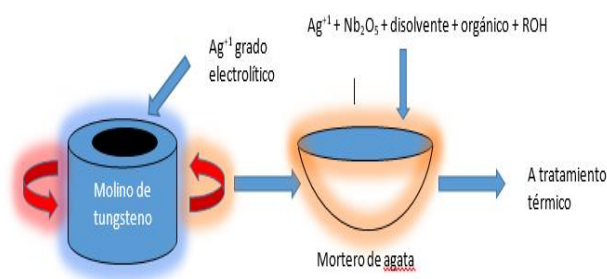


Figura 1. Diagrama de síntesis de  $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$

Para el caso de las muestras no estequiométricas se utilizó el mismo procedimiento descrito en los párrafos anteriores y únicamente se varió el contenido de plata en relación 0.9 y 0.5% peso.

### 2.2 Caracterización fisicoquímica de los materiales.

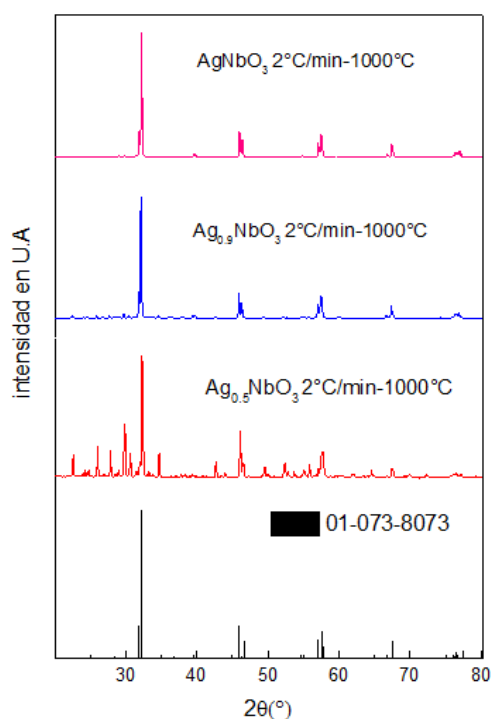
La caracterización de los materiales se llevó a cabo utilizando la técnica de difracción de rayos X con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  (Xpert pro-panalytical) para definir las fases cristalinas presentes. La morfología, tamaños de partícula y arreglos cristalinos fueron evaluados mediante Microscopía electrónica de transmisión (Modelo JEM 2010 de JEOL). El área superficial específica se determinó a  $-196^\circ\text{C}$  empleando un equipo Quantachrome–Autosorb-1C. Los valores de energía de banda prohibida fueron evaluados mediante un espectrofotómetro 380 UV-vis Nicolet equipado con un accesorio de reflectancia difusa con una esfera de integración Spectralon modelo) y transformados utilizando la siguiente ecuación:

$$(F(R).hv)^2 \quad \text{ecuación 1}$$

### 3. Resultados y discusión.

#### 3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La figura 2 muestra los resultados de DRX en la cuál se observa la formación de  $\text{AgNbO}_3$  con estructura perovskita según la tarjeta 01-073-8073. Además se puede observar la transición cristalográfica donde al disminuir la relación  $\text{Ag}/\text{Nb}$  se observan diferentes señales las cuales corresponden a diferentes fases presentes en los materiales, sin embargo cuando la relación  $\text{Ag}/\text{Nb}$  se mantiene entre 0.9-1.0 la estructura cristalina con fase perovskita se preserva. No así para  $\text{Ag}/\text{Nb}=0.5$  quien favorece la obtención de una perovskita doble.

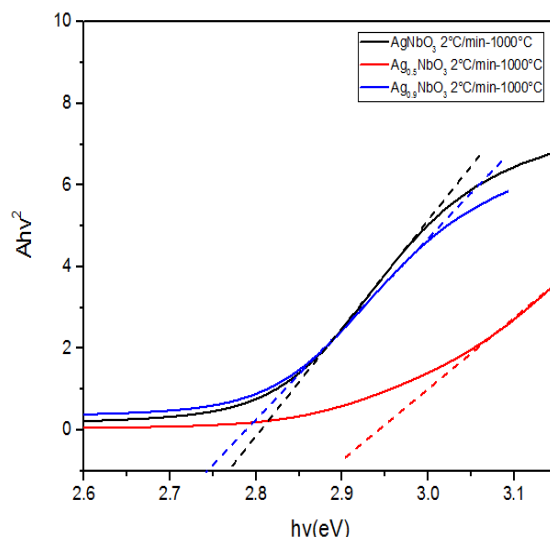


**Figura 2.** Difractogramas de rayos X de las muestras  $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$ ;  $x=0, 0.1$  y  $0.5$  preparado por la ruta de estado sólido a  $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ .

#### 3.2 Espectroscopía UV-Vis

La figura 3 muestra los resultados de ancho de banda ( $E_g$ ) de las muestras sintetizadas en el presente trabajo. Según los resultados puede observarse una tendencia según la relación  $\text{Ag}/\text{Nb}$  de cada una de las muestras ya que en el caso de la muestra con  $\text{Ag}/\text{Nb} = 1$  se observa un  $E_g$  de  $2.75$  eV y en la muestra con relación  $\text{Ag}/\text{Nb} = 0.9$  se observa como su  $E_g$  es de  $2.76$  eV lo que indica resultados muy similares y ambos dentro de la región de luz visible. Estos resultados concuerdan con lo reportado anteriormente por L. Yang et al. [8]. Sin embargo, para la muestra con  $\text{Ag}/\text{Nb} = 0.5$  su  $E_g$  cambia hacia valores cercanos a la región del

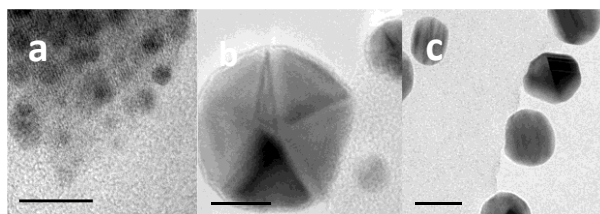
UV como consecuencia de las modificaciones estructurales observadas por DRX.



**Figura 3** Ancho de banda prohibida de las muestras  $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$ ;  $x=0, 0.1$  y  $0.5$  preparado por la ruta de estado sólido a  $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ .

#### 3.3 Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET)

En la figura 4 se presenta imágenes de MET de las diferentes nanopartículas preparadas. En general se puede observar una influencia en la variación de la relación  $\text{Ag}/\text{Nb}$ . La imagen 3a se observa que cuando la relación  $\text{Ag}/\text{Nb}=1$  las nanopartículas se encuentran completamente aglomeradas. En cambio cuando la relación  $\text{Ag}/\text{Nb}$  se mantiene entre 0.9-0.5, las nanopartículas tienen formas muy características con caras completamente sólidas y tamaños próximos a  $20$  nm (véase figuras 3b y 3c).



**Figura 4.** Análisis de Microscopía Electrónica de Trasmisión del sistema  $\text{Ag}_{1-x}\text{NbO}_3$ ;  $x=0, 0.1$  y  $0.5$  preparado por la ruta de estado sólido a  $1000^\circ\text{C}/12\text{h}$ . a)  $\text{AgNbO}_3$ , b) y  $\text{Ag}_{0.9}\text{NbO}_3$ , c)  $\text{Ag}_{0.5}\text{NbO}_3$ .

#### 3.4 Área específica superficial

A la serie de materiales preparados se le realizó el análisis de fisisorción de nitrógeno. Los resultados obtenidos revelan que el área específica es menor de  $3$   $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Este resultado coincide con lo observado en las imágenes de TEM. Sin embargo, en la literatura se han reportado otros semiconductores con características superficiales

similares pero potencialmente atractivos para activarse en presencia de luz [10].

#### 4. Conclusiones

Con el desarrollo del presente trabajo se evidencia que las propiedades fisicoquímicas son sensibles a la relación Ag/Nb. Para el caso de Ag/Nb=1 se confirmó la obtención del AgNbO<sub>3</sub> con estructura perovskita, un ancho de banda de 2.75 eV y la evidencia de formación de nanopartículas aglomeradas. No así la relación Ag/Nb=0.5 quien presentó una evolución estructural hacia perovskita doble, un corrimiento del E<sub>g</sub> hacia la región UV aunque se mantuvo la formación de nanopartículas en el intervalo de 20 nm. De acuerdo con la caracterización anterior, existe altas probabilidades que el sistema AgNbO<sub>3</sub> sea prometedor en la reacción de conversión de agua en hidrógeno.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen al laboratorio de materiales de la Construcción de la FIC-UANL por las facilidades otorgadas en el desarrollo de estos materiales. CARR agradece al CONACYT los apoyos otorgados mediante beca de maestría, beca mixta y a la red de nanotecnología.

#### 6. Referencias

1. A. Kudo, R. Niishiro, A. Wase, H. Kato. *Chemical Physics* 339, (2007) 104-110.
2. Higashi, Tsukuba, Ibaraki. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*; 158 (2003)305-8565.
3. G. Li, Na yang, W. Wang, W. F. Zangh. *Electrochimica Acta*; 55(2010) 7235-7239.
4. F. E. Osterloh, *Chemical Materials*; 20:1 (2008) 35-54.
5. J. Zhu, M. Zach, *Current opinion in colloidal interface Science*, 14 (2009) 260-269.
6. K. Maeda, K. Domen, *Journal of Physical Chemistry C*; 111:22 (2007) 7851-7861
7. U. A. Joshi, A. Palasyuk, D. Arney, P. A. Maggard, *The Journal of Physical Chemistry Letters*; 1 (2010) 2719-2726.
8. L. Yang, J. Liu, H. Chang and Sh. Tang, *Royal Society of Chemistry*; 5 (2015) 59970.
9. S. Oros-Ruiz, R. Zanella, R. López, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, *Journal of Hazardous Materials*; 263:1 (2013) 2-10.
10. A. Cruz-López, A. Manzo-Robledo, O. Vázquez-Cuchillo, R. Zanella, R. Gómez, J. Santoyo-Salazar, A. Campos-Badillo, *Material Science on Semiconductor Processing*; 30 (2015) 435-441.