

# **Reducción foto electroquímica de Nitratos**

Photo-electrochemical reduction of  
Nitrates

Gerónimo Emiliano Rodríguez Iguini

Trabajo de Fin de Máster

Curso 2023-2024

Máster universitario en Química  
Universidad de La Laguna

Tutores:

Gonzalo García Silvestro

Ilaria Gamba

## Índice

1. Introducción.....	1
1.1. Importancia y problemática de los nitratos.....	1
1.2. Reducción electroquímica de nitratos.....	2
1.3 Fotocatalizadores para la reducción de nitratos.....	2
1.4. Fundamento de las técnicas de caracterización fisicoquímicas.....	3
1.4.1. Método BET por fisisorción de Nitrógeno.....	3
1.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX).....	5
1.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	6
1.4.4. Difracción de rayos X (RDX).....	7
1.5. Fundamento de las técnicas de caracterización electroquímicas.....	8
1.5.1. Voltamperometría cíclica.....	8
2. Objetivos.....	10
3. Parte Experimental.....	11
3.1. Reactivos y disoluciones.....	11
3.2. Limpieza del material.....	11
3.2.1. Limpieza de los electrodos.....	12
3.3. Síntesis de materiales.....	12
3.3.1. Síntesis de PdIn/TiO <sub>2</sub> .....	12
3.3.2. Preparación de la tinta.....	13
3.4. Equipos, instrumentos y condiciones de análisis.....	13
3.4.1. Caracterización fisicoquímica.....	13
3.4.2. Caracterización electroquímica.....	14
4. Resultados y Discusión.....	18
4.1. Caracterización fisicoquímica.....	18

4.2. Caracterización electroquímica.....	27
5. Conclusiones.....	35
6. Abreviaturas .....	36
7. Bibliografía.....	37

## Resumen:

La contaminación por nitratos es un problema ambiental significativo debido a su impacto negativo en la calidad del agua y la salud humana. Además, la producción sostenible de amoníaco sigue siendo un desafío crucial, tradicionalmente abordado por el proceso Haber-Bosch, el cual es altamente demandante en energía y contaminante. En el presente Trabajo de Fin de Máster se desarrollaron sistemas catalíticos basados en Mo<sub>2</sub>C y PdIn/TiO<sub>2</sub> para la reducción fotoelectroquímica de nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Los catalizadores se caracterizaron mediante adsorción de N<sub>2</sub> (BET), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las tintas de los materiales se prepararon dispersando los catalizadores en Nafion y 2-propanol, y aplicándolas sobre electrodos de carbono vítreo. La actividad fotoelectrocatalítica se evaluó mediante voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) en NaOH 0,1 M, usando un electrodo reversible de hidrógeno (ERH) como referencia. Los resultados mostraron una capacidad fotocatalítica significativa en presencia de luz y un incremento notable en la corriente con nitratos, confirmando la reducción de nitratos. La combinación de luz y nitratos resultó en la mayor eficiencia catalítica, sugiriendo una interacción cooperativa. Este estudio demuestra que Mo<sub>2</sub>C y PdIn/TiO<sub>2</sub> son prometedores para la reducción fotoelectroquímica de nitratos, con aplicaciones potenciales en el tratamiento de aguas y la producción sostenible de amoníaco.

## Abstract:

Nitrate contamination is a significant environmental problem due to its negative impact on water quality and human health. Furthermore, sustainable ammonia production remains a crucial challenge, traditionally addressed by the Haber-Bosch process, which is highly energy-demanding and polluting. In this present work, catalytic systems based on Mo<sub>2</sub>C and PdIn/TiO<sub>2</sub> were developed for the photoelectrochemical reduction of nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). The catalysts were characterized by nitrogen adsorption (BET), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The material inks were prepared by dispersing the catalysts in Nafion and 2-propanol, and then applying them onto glassy carbon electrodes. The photoelectrocatalytic activity was evaluated using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) in 0.1 M NaOH, using a reversible hydrogen electrode (RHE) as a reference. The results showed a significant photocatalytic capacity in the presence of

light and a notable increase in current with nitrates, confirming the reduction of nitrates. The combination of light and nitrates resulted in the highest catalytic efficiency, suggesting a cooperative interaction. This study demonstrates that Mo<sub>2</sub>C and PdIn/TiO<sub>2</sub> are promising for the photoelectrochemical reduction of nitrates, with potential applications in water treatment and sustainable ammonia production.

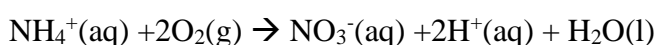
## 1. Introducción

### 1.1. Importancia y problemática de los nitratos

Los nitratos han ganado considerable interés debido a su creciente uso y al aumento en los estudios que confirman su potencial perjudicial para la salud humana y el medio ambiente. Se destaca que el nitrato proveniente de la agricultura es el contaminante químico más común en los acuíferos subterráneos del mundo<sup>1</sup>. Estos compuestos químicos contienen el ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), que posee diversas propiedades químicas como su alta solubilidad en agua, facilitando su disolución en el suelo y su dispersión en el medio ambiente. Los nitratos pueden formar el correspondiente ácido nítrico, que puede acidificar suelos y aguas o ser responsable de la lluvia ácida si se encuentra en la atmósfera<sup>2</sup>.

La alta solubilidad de los nitratos permite que se filtren fácilmente en el suelo y lleguen a los acuíferos, representando un riesgo significativo para la calidad del agua potable. La exposición prolongada a altas concentraciones de nitratos en el agua potable puede causar problemas de salud, como la metahemoglobinemia o "síndrome del bebé azul" en los lactantes, y está vinculada a ciertos tipos de cáncer y enfermedades de la glándula tiroides en adultos<sup>3</sup>. Además, la acumulación de nitratos en cuerpos de agua puede provocar eutrofización, un proceso que causa un crecimiento excesivo de algas y plantas acuáticas, disminuyendo los niveles de oxígeno disuelto y afectando la vida acuática<sup>4</sup>.

La reacción química en agua que describe la transformación del amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) en nitrato es la siguiente:



El amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) es ampliamente utilizado en la industria química para fabricar fertilizantes, desinfectantes y diversos productos químicos<sup>5,6</sup>. El amoníaco es sintetizado principalmente mediante el proceso Haber-Bosch, cuyo principal problema es el alto coste energético para mantener las condiciones de temperatura y presión necesarias para llevarlo a cabo. Además, este proceso contribuye a la contaminación debido a la acumulación de nitrógeno reactivo en la biosfera y la emisión anual de hasta 500 millones de toneladas de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera<sup>7</sup>. Por esta razón, existe un interés particular en el estudio de reacciones para sintetizar  $\text{NH}_3$  en condiciones ambientales.

## **1.2. Reducción electroquímica de nitratos**

Una reacción propuesta que ha recibido atención es la reducción electroquímica del nitrógeno (NRR) para la producción de amoníaco en condiciones ambientales e incluso utilizando energía renovable. Sin embargo, debido a la alta energía de disociación del triple enlace del nitrógeno (941 kJ mol<sup>-1</sup>) en N<sub>2</sub> y los desafíos críticos de la reacción competitiva de evolución de hidrógeno (HER), la tasa de producción de amoníaco alcanzable y la eficiencia faradaica (FE) en la mayoría de los estudios siguen estando limitadas y están lejos de alcanzar el estándar de producción industrial de amoníaco<sup>8</sup>.

La reducción electroquímica de nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>RR), al igual que la NRR electroquímica, se presenta como una estrategia prometedora para la síntesis de amoníaco a bajas temperaturas. Este proceso no solo es ventajoso desde el punto de vista ambiental, al contribuir a la mitigación de la contaminación por nitratos, sino que también busca ser económicamente viable. La producción de amoníaco a partir de nitratos puede realizarse en condiciones menos exigentes que el proceso Haber-Bosch, lo que busca reducir los costos energéticos y operativos. Además, el amoníaco producido puede utilizarse en múltiples aplicaciones industriales, como reactivo en pilas de combustible y en la fabricación de fertilizantes<sup>6,9</sup>.

## **1.3 Fotocatalizadores para la reducción de nitratos.**

La fotoelectroquímica es una rama de la electroquímica que explora cómo la luz interactúa con los procesos electroquímicos, empleando materiales semiconductores para convertir la energía solar en energía química. Este campo es crucial para aplicaciones como la generación de hidrógeno, la descomposición del agua y la reducción de contaminantes<sup>10-12</sup>.

Un avance significativo en este ámbito es la reducción fotoelectroquímica de nitratos a amoníaco. Este proceso es vital para la producción sostenible de amoníaco y la mitigación de la contaminación por nitratos en cuerpos de agua. Investigaciones recientes han demostrado que la combinación de metales y la optimización de su configuración electrónica pueden mejorar notablemente la eficiencia de estas reacciones. Por ejemplo, el uso de sitios metálicos diatómicos de Pd-Cu en fósforo ha mostrado una notable capacidad para la formación completa de enlaces N≡N durante la reducción de nitratos.

Además, se ha explorado la reducción de nitratos en catalizadores de Cu soportados en  $\text{TiO}_2$ , evidenciando cómo la modificación de la estructura electrónica y la mejora del campo eléctrico local pueden incrementar la actividad catalítica y la transferencia de protones<sup>13</sup>. Estos enfoques no solo aumentan la selectividad y eficiencia del proceso, sino que también ofrecen soluciones para tratar aguas naturales con bajas concentraciones de nitratos.

Estos desarrollos subrayan la importancia de la fotoelectroquímica en el diseño de tecnologías sostenibles para la producción de combustibles y la purificación de agua, mostrando cómo la sinergia entre materiales y la ingeniería de superficies puede llevar a avances significativos en eficiencia y selectividad. La implementación de estas tecnologías podría marcar un cambio paradigmático en la forma en que abordamos tanto la contaminación por nitratos como la producción de amoníaco, promoviendo prácticas industriales más sostenibles y amigables con el medio ambiente.

En este contexto, se ha optado por el uso de  $\text{Mo}_2\text{C}$  como catalizador para la reducción de nitratos, debido a su eficacia demostrada en estudios previos<sup>14,15</sup>. Se ha observado que los sitios superficiales de Mo en  $\text{Mo}_2\text{C}$  pueden absorber selectivamente los nitratos y facilitar su reducción a amoníaco a través de una ruta de hidrogenación de  $\text{NOH}$ <sup>16</sup>. Por otro lado, el catalizador  $\text{PdIn/TiO}_2$ , que ya ha demostrado capacidades fotocatalíticas en la fotoelectrooxidación de paracetamol, se utilizará también para explorar la fotoelectroquímica en la reducción de nitratos<sup>17</sup>.

## **1.4. Fundamento de las técnicas de caracterización fisicoquímicas**

### *1.4.1. Método BET por fisisorción de Nitrógeno*

El tratamiento BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1918 por Langmuir<sup>18</sup>. En este modelo, la superficie del sólido se considera como una matriz de sitios de adsorción. Se postuló un estado de equilibrio dinámico en el cual la tasa de moléculas que llegan desde la fase gaseosa y se condensan en los sitios libres es igual a la tasa de moléculas que se evaporan desde los sitios ocupados.

Este método nos permite explicar la fisisorción de moléculas gaseosas en superficie sólidas y medir el área superficial específica del material. Utilizando gases que no



reaccionan químicamente con la superficie del material, como el nitrógeno, se pueden cuantificar las áreas superficiales específicas actuando estos gases como adsorbatos.

El método BET, desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, extiende este modelo para describir la adsorción en múltiples capas. Este modelo multicapa se describe mediante la ecuación BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

donde P es la presión del gas, P<sub>0</sub> es la presión de saturación, V es el volumen de gas adsorbido, V<sub>m</sub> es el volumen de gas adsorbido en una monocapa, y C es una constante relacionada con la energía de adsorción en la primera capa.

La constante C es un parámetro clave en el análisis BET, representando la diferencia de energía entre la adsorción en la primera capa y las capas sucesivas. Un valor alto de C indica una alta afinidad del gas por la superficie del material.

Este método nos permite explicar la fisisorción de moléculas gaseosas en superficies sólidas y medir el área superficial específica del material<sup>19</sup>. Utilizando gases que no reaccionan químicamente con la superficie del material, como el nitrógeno, se pueden cuantificar las áreas superficiales específicas actuando estos gases como adsorbatos.

A partir del volumen de gas necesario para formar una monocapa completa (V<sub>m</sub>), se puede calcular el área superficial específica A<sub>s</sub> del material usando la siguiente fórmula:

$$A_s = \frac{V_m N_A \sigma}{V_m}$$

donde N<sub>A</sub> es el número de Avogadro y σ es el área ocupada por una molécula de gas adsorbido.

El método BET es ampliamente utilizado para caracterizar materiales con aplicaciones en catálisis, adsorción, y otras áreas donde el área superficial específica es crucial. Los gases comúnmente utilizados incluyen nitrógeno a 77 K y argón a 87 K, debido a su inercia química (cualidad de algunas sustancias químicas de no reaccionar químicamente ante la presencia de elementos de otras especies químicas) y tamaño molecular adecuado para formar monocapas adsorbidas en la mayoría de los materiales<sup>20</sup>.

El método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) es una técnica utilizada para caracterizar la distribución de tamaños de poros en materiales mesoporosos mediante el análisis de la isoterma de adsorción-desorción de gases. A diferencia del método BET, que se enfoca en la determinación del área superficial específica, el método BJH proporciona información detallada sobre el volumen y el área de los poros en función de su tamaño. Este análisis se realiza típicamente en la rama de desorción de la isoterma de nitrógeno, utilizando la teoría de Kelvin para describir la condensación capilar en los poros<sup>21</sup>.

El método BJH es esencial para comprender la estructura porosa de materiales utilizados en aplicaciones como la catálisis, la adsorción y otros campos donde la porosidad desempeña un papel crucial. Los gases comúnmente utilizados para estos análisis incluyen nitrógeno a 77 K y argón a 87 K, por las mismas razones que en el método BET.

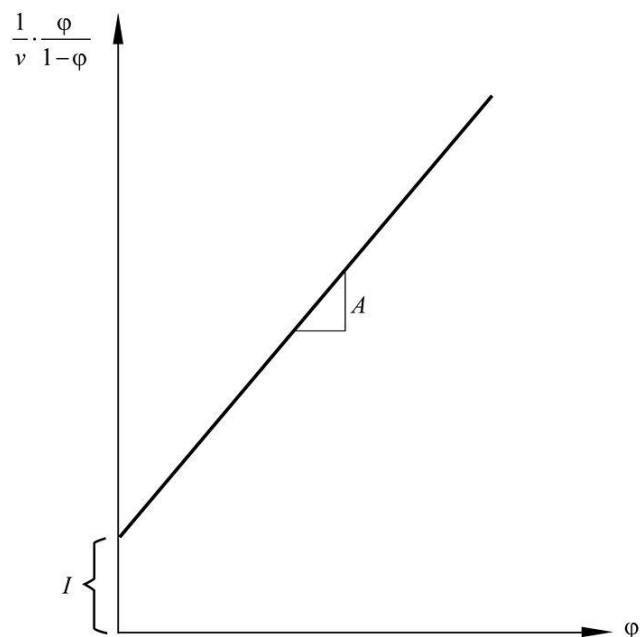


Figura 1. Grafica BET de adsorción de Nitrógeno.

#### 1.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX)

El microscopio electrónico de barrido es un dispositivo que facilita la observación detallada de la superficie de una muestra, brindando información sobre su morfología, topografía y composición cuando está equipado con un detector EDX.

En la técnica de microscopía electrónica, un haz de electrones de alta energía (electrones primarios) incide sobre la muestra, provocando varios fenómenos al interactuar con ella. Si los electrones primarios se dispersan elásticamente y salen de la muestra por el mismo plano por donde ingresaron, se generan electrones retrodispersados. Si, en cambio, los electrones primarios colisionan con los electrones de los orbitales internos de los átomos de la muestra y los expulsan, se producen los llamados electrones secundarios. En la microscopía electrónica de barrido, la detección de electrones retrodispersados o secundarios, sincronizada con el barrido del haz de electrones primarios, permite obtener una imagen de la superficie de la muestra<sup>22</sup>.

La creación de un electrón secundario resulta en la formación de un ion energéticamente excitado en la muestra. Para lograr mayor estabilidad, un electrón de un orbital superior ocupa rápidamente la vacante dejada por el electrón secundario, lo que genera la emisión de un fotón de rayos X. Esta radiación electromagnética emitida depende de los niveles energéticos involucrados en la transición electrónica y es característica de cada tipo de átomo presente en la superficie de la muestra. Si el microscopio electrónico cuenta con un detector EDX que mida la cantidad y energía de los fotones emitidos, es posible determinar la composición química de la muestra y obtener información semicuantitativa<sup>23</sup>.

#### *1.4.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) es esencial para analizar la estructura interna y la morfología de un material, siempre que la muestra sea suficientemente fina para permitir que el haz de electrones empleado la atraviese.

Esta metodología, similar a la microscopía electrónica de barrido (SEM), utiliza electrones de alta energía que, al interactuar con la muestra, pueden dispersarse de forma elástica o inelástica, sufriendo frenados o desviaciones de diversos grados. Los electrones que logran atravesar la muestra son captados en una pantalla fluorescente o por una cámara CCD.

La utilización del TEM es particularmente útil para evaluar el tamaño y la dispersión de nanopartículas metálicas en electrocatalizadores.<sup>24</sup>

#### 1.4.4. Difracción de rayos X (RDX)

Esta técnica permite analizar la estructura de materiales cristalinos. El procedimiento más habitual consiste en medir la intensidad de la difracción de rayos X de una muestra en polvo en relación con el ángulo de incidencia, utilizando un difractómetro. Con este método, se pueden identificar las distintas fases cristalinas y el tamaño de los cristales en los materiales sintetizados<sup>25</sup>. Durante el análisis, un haz de rayos X, con una longitud de onda comparable a la separación interatómica del cristal, incide sobre la muestra desde un tubo de rayos X, generando interferencias constructivas en ciertas direcciones del haz difractado, de acuerdo con la ley de Bragg<sup>26</sup>:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

donde  $d$  es la distancia entre planos de la red cristalina,  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión,  $n$  es el orden de difracción y un número entero, y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X.

Además, se puede calcular el tamaño promedio de las partículas utilizando la ecuación de Debye-Scherrer, bajo la suposición de que las partículas son esféricas:

$$d' = \frac{k\lambda}{\cos \theta_{max} \beta_{2\theta}}$$

donde  $k$  es una constante relacionada con la forma de los cristales,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada,  $\theta$  es la posición angular del máximo de la línea de difracción, y  $\beta_{2\theta}$  es el ancho a mitad de pico.

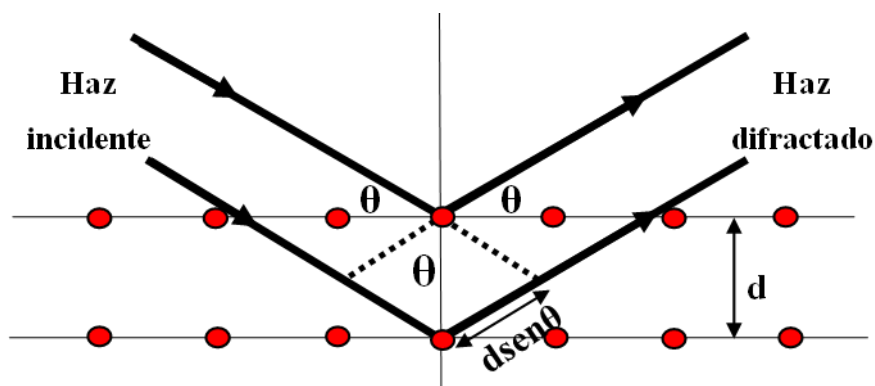


Figura 2. Esquema de difracción de rayos X en planos cristalinos sucesivos.

## 1.5. Fundamento de las técnicas de caracterización electroquímicas

### 1.5.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica versátil para el estudio de procesos de oxidación, reducción, electroadsorción y electrodesorción, proporcionando información sobre las propiedades del electrolito y la superficie del electrodo<sup>27</sup>.

En el caso de la voltamperometría cíclica (VC), se aplica una rampa lineal y cíclica de potencial al electrodo de trabajo, registrando la corriente en cada momento. El potencial varía linealmente con el tiempo entre los límites de potencial establecidos. Al iniciar el barrido desde un potencial positivo respecto al  $E^{0'}$  de la reducción, solo fluyen corrientes no faradaicas. Al alcanzar  $E^{0'}$ , comienza la reducción y la corriente empieza a fluir. Conforme el potencial se hace más negativo, la concentración superficial de la especie electroactiva disminuye, aumentando el flujo hacia la superficie y la corriente. Pasado  $E^{0'}$ , la concentración superficial se aproxima a cero, la transferencia de masa alcanza su máximo y luego disminuye debido al agotamiento<sup>28</sup>.

Al invertir el barrido, el potencial se barre en dirección positiva. Cerca del electrodo, existe una alta concentración del anión radical oxidizable. Al aproximarse y superar  $E^{0'}$ , el equilibrio electroquímico favorece la reoxidación del anión radical, generando una corriente anódica.

La curva resultante es un voltagrama cíclico con picos de corriente en ambos sentidos. Estos picos indican los procesos de reducción y oxidación de la especie electroactiva. La

velocidad de barrido afecta los procesos observados: a velocidades altas, se observa un predominio del transporte de masas debido a la rápida variación del potencial, mientras que a velocidades más bajas, los procesos de transferencia de carga pueden volverse más significativos, permitiendo estudiar estados cuasi-estacionarios.

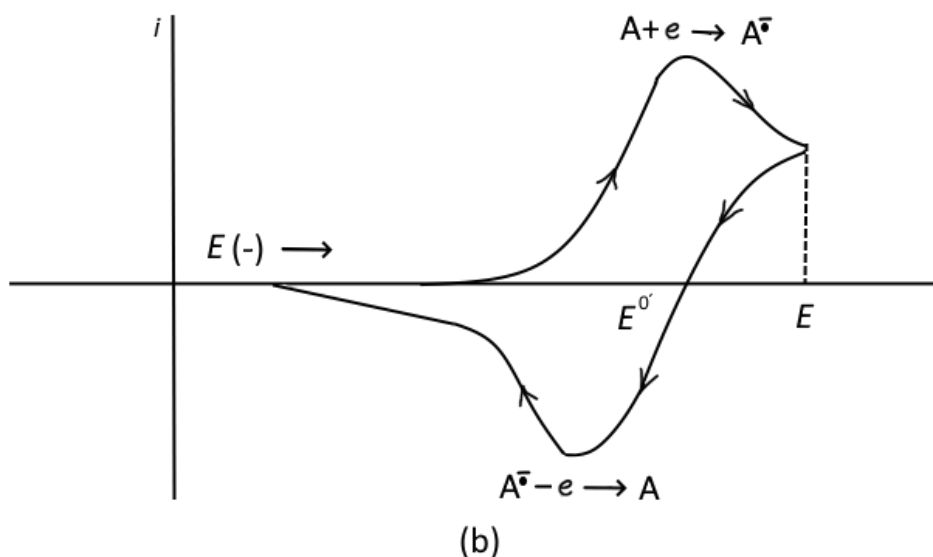


Figura 3. Ejemplo de voltamperograma cíclico.

### 1.5.2. Cronoamperometría

En esta técnica, se monitorea cómo varía la corriente con el tiempo cuando se aplica un cambio abrupto de potencial. El experimento inicia con un potencial en el cual no hay un proceso farádico presente en el sistema. Luego, se ajusta instantáneamente a otro potencial donde la corriente alcanza el límite dictado por la difusión. Esta corriente sigue la ecuación de Cottrell, siendo inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo<sup>28</sup>. En el primer instante tras aplicar el salto de potencial, la concentración de la especie reactiva en la superficie es nula. Desde ese momento, el perfil de concentración varía con el tiempo y en función de la distancia al electrodo.

Esta técnica puede utilizarse para determinar el número de electrones transferidos, las áreas superficiales del electrodo, los coeficientes de difusión, las constantes de velocidad de reacciones químicas acopladas o la concentración de material adsorbido en la superficie del electrodo.

## 2. Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo de Fin de Máster es desarrollar y evaluar un proceso de reducción fotoelectroquímica de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), abordando los siguientes objetivos específicos:

- Revisión bibliográfica rigurosa, con el fin identificar la metodología adecuada para cumplir el objetivo principal de este trabajo, como así también de los fundamentos de reducción fotoelectroquímica de nitratos y de las técnicas a utilizar
- Uso de un catalizador comercial de carburo de molibdeno comercial ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ) y un catalizador de PdIn soportado en  $\text{TiO}_2$  ( $\text{PdIn/TiO}_2$ ), sintetizado por el método convencional de impregnación húmeda.
- Evaluar la respuesta fotoelectroquímica de catalizador en la reducción de nitratos, utilizando técnicas electroquímicas.
- Realizar una caracterización fisicoquímica de los catalizadores utilizados, empleando técnicas como el método BET por fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (EDX).

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Reactivos y disoluciones

En la realización de este TFM se usaron los siguientes reactivos y disoluciones:

- NaOH. 99,99%. Sigma Aldrich. Trace Metal, Pellets.
- Hidrogeno/Nitrógeno. 5% H<sub>2</sub>/ 95% N<sub>2</sub>. Alpha GAZ. Air liquide.
- Nitrógeno.100%. Air liquide.
- Agua ultra pura (18,2 M  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  ; Milli-Q, Millipore)
- Permanganato potásico. 99-100%. Panreac. KMnO<sub>4</sub>, M = 158,04 g/mol.
- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). 95-97%. Merck, 1 L = 1,84 Kg, EMSURE, M = 98,08g/mol.
- Nafion®. 5 wt %. Sigma Aldrich.
- 2-Propanol. Honeywell. d= 0,784-0,786 g/mL a 20°C
- Nitrato sódico (NaNO<sub>3</sub>). EMSURE. M=84,99 g/mol
- Carbono Vulcan. CABOT. VULCAN XC72R GP-3875
- Etanol 96% v/v, ExperQ®, ACS, Reag. Ph Eur
- PdCl<sub>2</sub> Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA, p.a.
- InCl<sub>3</sub> Sigma Aldrich, 99.9%
- TiO<sub>2</sub> Degussa, Zúrich, Suiza, P25, 48 m<sup>2</sup>/g

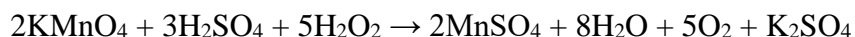
#### 3.2. Limpieza del material

Antes de realizar los experimentos hay que asegurarse de que el material esté debidamente limpio para asegurarse de que no se produzcan errores por contaminación en la medida.

Primero, es necesario enjuagar todo el material de vidrio con agua desionizada. Luego, se debe sumergir en una solución oxidante de KMnO<sub>4</sub> al 0,1% en un medio alcalino y mantenerlo así durante 24 horas. El permanganato de potasio, debido a su fuerte poder oxidante, elimina posibles impurezas orgánicas. Después de este paso, se recupera el permanganato para su reutilización y el material se lava con una solución de peróxido de hidrógeno al 30% (v/v) mezclado con ácido sulfúrico en una proporción de 10:85:5 (peróxido de hidrógeno:agua:ácido sulfúrico). Este procedimiento reduce las especies no



eliminadas previamente y elimina los residuos de permanganato adheridos al vidrio según la reacción:



Por último, se enjuaga todo el material con abundante agua ultrapura.

### *3.2.1. Limpieza de los electrodos*

La limpieza de los electrodos es fundamental para eliminar los residuos acumulados, ya que estos reducen su eficiencia y precisión al interferir con el contacto adecuado con la disolución. Para limpiar el electrodo de carbón vítreo se realiza una limpieza mecánica con un papel de lija de 200  $\mu\text{m}$ , seguido de lijas de felpa con alúmina de 1, 0,5 y 0,05  $\mu\text{m}$  para eliminar las impurezas de los electrodos.

El pulido se efectúa dibujando el símbolo del infinito sobre el papel de lija mojado con agua Milli Q hasta lograr una superficie lisa y reflectante. Es crucial enjuagar bien el electrodo con agua abundante después de usar cada tipo de papel de lija y al finalizar el proceso de pulido para asegurarse de que no queden residuos que puedan afectar a la superficie del electrodo.

## **3.3. Síntesis de materiales**

### *3.3.1. Síntesis de fotocatalizadores*

#### -Mo<sub>2</sub>C

Se utiliza un Mo<sub>2</sub>C comercial con 99.5% de pureza de la marca Sigma Aldrich.

#### -PdIn/TiO<sub>2</sub>

El catalizador bimetalico soportado en óxido de titanio se preparó mediante el método convencional de impregnación húmeda, co-impregnando Pd e In en una proporción de 1:0,25 % en peso respecto al soporte (TiO<sub>2</sub>), seguido de procesos de calcinación y reducción.

Para obtener el catalizador bimetalico deseado, se utilizó una solución de PdCl<sub>2</sub> e InCl<sub>3</sub>. El proceso consistió en agregar una cantidad específica de soporte de TiO<sub>2</sub> a un recipiente con agua, junto con un volumen de soluciones concentradas de Pd e In, para alcanzar los porcentajes en peso deseados de los metales, es decir, 1,00% de Pd y 0,25% de In. Una

vez que la mezcla se homogenizó y el solvente se evaporó, el material se secó durante la noche a 80°C y luego se calcinó a 500°C durante 4 horas. Finalmente, se redujo utilizando una solución de hidrazina hidratada 0,2 M y se lavó varias veces con agua desionizada. El material se dejó secar durante la noche a 80°C y se denominó PdIn/TiO<sub>2</sub>.

### *3.3.2. Preparación de la tinta*

En un tubo eppendorf se añade 2 mg del material, 15µL de nafion y 500 µL de 2-Propanol. Posteriormente se agita en ultrasonido 20 minutos.

Cada vez que se utilice la tinta es necesario agitarla previamente en ultrasonido durante al menos 10 minutos.

## **3.4. Equipos, instrumentos y condiciones de análisis**

### *3.4.1. Caracterización fisicoquímica*

La caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados en este trabajo se realizó en las instalaciones del Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna (ULL).

#### *\*Método BET por fisisorción de Nitrógeno*

La determinación se llevó a cabo en un MicroActive 6.00 ASAP 2020 V4.04 con sistema de desgasificación automático. Se utilizó N<sub>2</sub> como adsorbato a una temperatura de análisis de 77,350 K y una muestra con una masa de 0,4579 g.

#### *\*Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX)*

Para la caracterización, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) ZEISS EVO 15, el cual ofrece una resolución de 2 nm, equipado con un microanalizador de energía dispersiva de rayos X (EDX) Oxford X-MAX de 50 mm<sup>2</sup>. La preparación de la muestra se llevó a cabo dispersando 2 mg de la misma en 500 µL de agua ultrapura. Luego, se depositaron 100 µL de esta dispersión sobre un portamuestras metálico previamente pulido. Finalmente, la muestra se secó en una estufa a 60 °C durante 30 minutos.

#### \*Microscopia de Transmisión

Se efectuó en un detector X-Max con una ventana SATW. Las muestras se preparan dispersando 2 mg de Mo<sub>2</sub>C en 500 µL de agua ultrapura y depositando 100 µL en un portamuestra metálico pulido previamente. Luego, se introduce en la estufa a 60 °C durante 30 minutos para su secado.

Además, la densidad de la muestra se estima entre 9.80 g/cm<sup>3</sup> y 9.92 g/cm<sup>3</sup>. Los espectros se procesan utilizando la sección de relación delgada Cliff Lorimer, analizando y normalizando todos los elementos con una iteración, y considerando posibles picos omitidos en las siguientes energías: 3.460, 3.681, 4.700, 16.103 keV (entre otros valores ligeramente variables en cada análisis).

#### \* Difracción de rayos X

La determinación se llevó a cabo en un difractómetro de rayos X marca PANalytical Empyrean para muestras en polvo que opera aplicando un haz de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm) sobre la muestra, con un radio de 240 mm y configuración Theta/Theta para la fuente y el detector, generado a 40 kV y 40 mA. Los difractogramas obtenidos se midieron en un rango de 10 a 100 grados de 2 theta. La muestra se montó en un soporte giratorio (spinner), permitiendo su análisis en modos tanto de reflexión como de transmisión.

#### *3.4.2. Caracterización electroquímica*

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo por voltamperometría cíclica y cronoamperometría empleándose un bipotenciostato-galvanostato GAMRY Reference 620 controlado por el software Gamry Framework V7.9.0 y para las medidas con luz se utilizó una lámpara modelo XSS-5XD de Shanghai Biological Scienci Inc.

-Comprobación de la limpieza de la celda electroquímica

Para verificar la limpieza de la celda y el correcto funcionamiento del electrodo de referencia antes de realizar las mediciones, se lleva a cabo una voltamperometría cíclica (VC) utilizando como electrodo de trabajo un alambre de Pt policristalino. El voltamperograma se realiza en un rango de potencial de 0,07 V a 1,50 V con una velocidad de barrido de 200 mV/s en una atmósfera inerte de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (5%) tras un burbujeo de 20 minutos. Dado que el perfil electroquímico del platino está bien documentado,

puede emplearse para confirmar la ausencia de impurezas en la celda y asegurar el correcto funcionamiento del electrodo de referencia.

#### -Determinación de la ventana de trabajo

Se realizó una voltamperometría cíclica desde 0,2 V hasta -1,0 V a una velocidad de 20 mV/s para determinar el intervalo de potencial en el que los materiales sintetizados son estables para llevar a cabo el estudio fotoelectroquímico. Se determinó que el potencial óptimo sería de 0,1 V hasta -0,6 V.

#### -Condiciones de análisis

Los experimentos se llevaron a cabo utilizando una celda electroquímica de cinco bocas esmeriladas en su parte superior, como se muestra en la (FOTO), operando a temperatura ambiente en un medio alcalino de NaOH 0,1 M que actúa como electrolito. En la configuración de la celda, se usó un electrodo reversible de hidrógeno (ERH) como electrodo de referencia y una barra de carbón vítreo de 25 mm de altura y 3 mm de diámetro como contraelectrodo, la cual estaba fijada en la parte superior con un alambre de oro. El electrodo de trabajo empleado fue un electrodo de carbono vítreo pulido (GC), sobre el cual se aplicaron 50  $\mu\text{L}$  de la tinta del material a analizar, depositada en incrementos de 10  $\mu\text{L}$  cada vez.

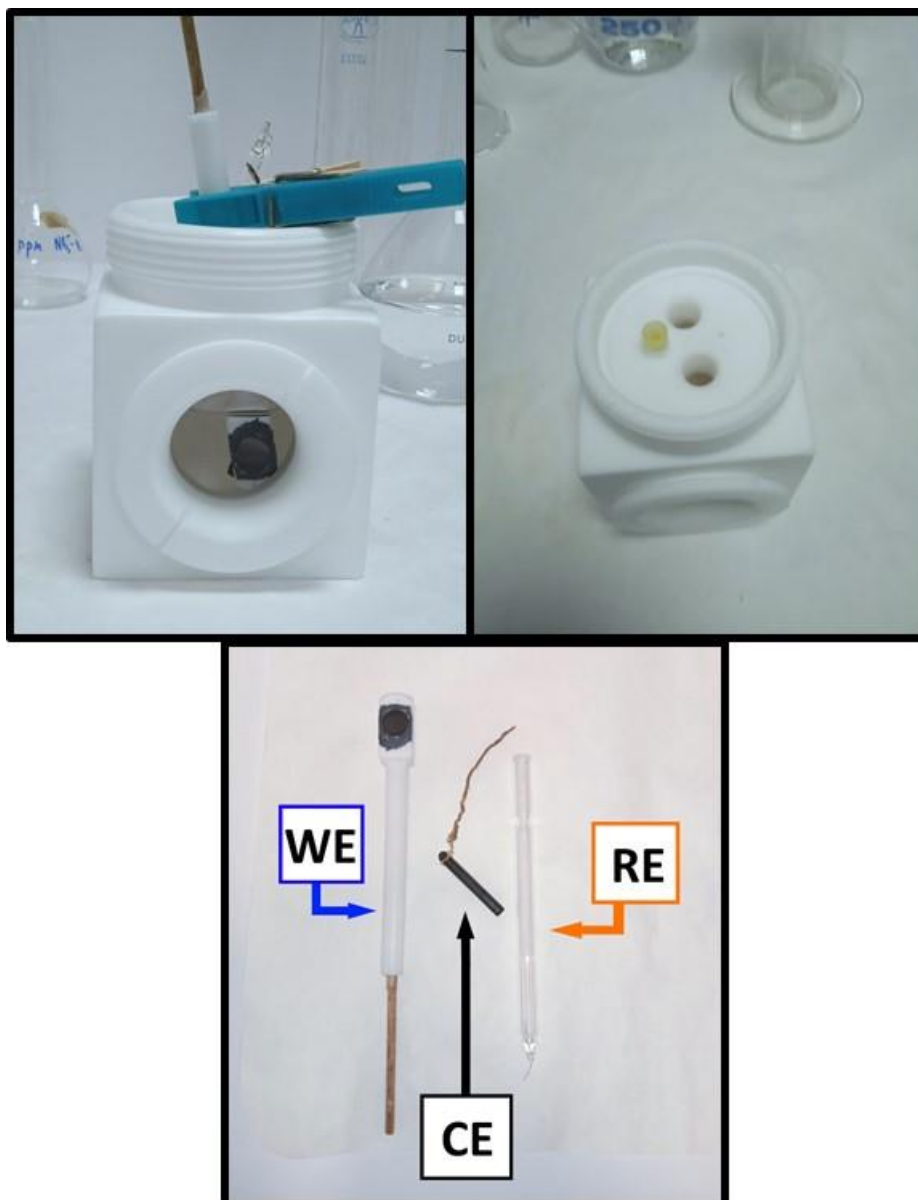


Figura 4. Montaje de la celda fotoelectroquímica.

Primero, se realizan mediciones de voltamperometría cíclica del material, tanto en su estado puro como con el contaminante ( $50 \text{ ppm NO}_3^-$ ) presente en el electrolito, aplicando un barrido de potencial desde  $0,1 \text{ V}$  hasta  $-0,6 \text{ V}$  a velocidades de  $20$  y  $5 \text{ mV/s}$ .

Después, para el estudio fotoelectroquímico, se deposita la tinta en el electrodo de trabajo y se llevan a cabo mediciones de voltamperometría cíclica (VC) con el mismo rango de potencial y velocidad, realizándose tanto en ausencia como en presencia de luz, manteniendo siempre la celda a la misma distancia de la lámpara (Figura 5). También se efectúa una cronoamperometría de  $10$  minutos con ciclos alternados de luz y oscuridad: de  $0$  a  $1$  minuto con luz, de  $1$  a  $3$  minutos sin luz, de  $3$  a  $4$  minutos con luz, de  $4$  a  $6$  minutos sin luz, de  $6$  a  $7:30$  minutos con luz, y de  $7:30$  a  $10$  minutos sin luz.



*Figura 5. Montaje de la celda en experimentos fotoelectroquímicos.*

Por último, se llevó a cabo los mismos procesos anteriores de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, pero en presencia del contaminante (50 ppm  $\text{NO}_3^-$ ).

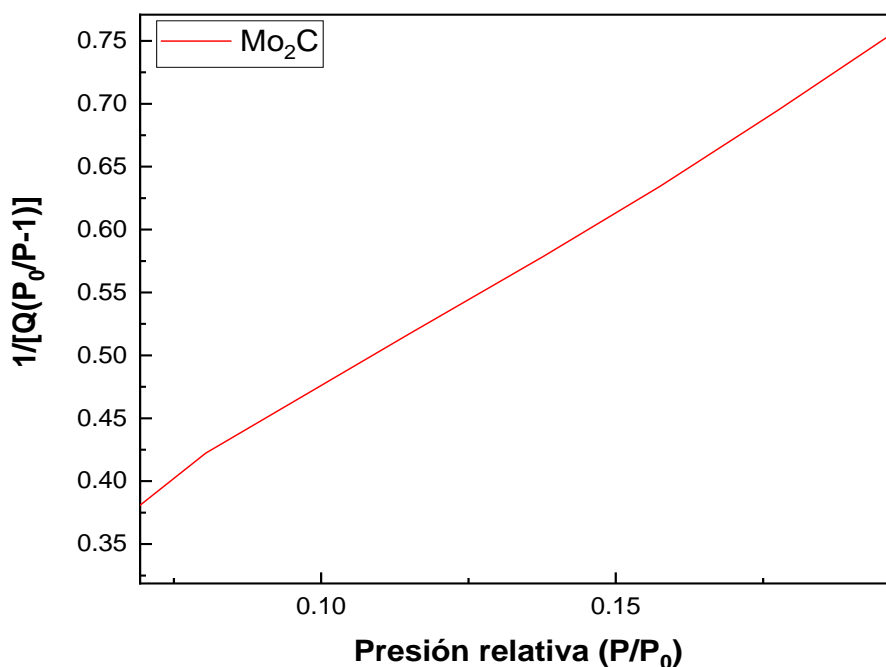
## 4. Resultados y Discusión

### 4.1. Caracterización fisicoquímica

\* Método BET por fisisorción de Nitrógeno

-Mo<sub>2</sub>C

El área superficial específica total de la muestra se calculó utilizando la ecuación BET (Figura 6). El valor obtenido para Mo<sub>2</sub>C fue de  $1,4203 \pm 0,0169$  m<sup>2</sup>/g con un coeficiente de correlación de 0,9996071, lo que indica un ajuste preciso de los datos.



*Figura 6. Isoterma de adsorción BET para Mo<sub>2</sub>C.*

El volumen total de poros fue determinado mediante el método de punto único a una presión relativa de  $P/P_0 = 0,99$ . El volumen total de poros obtenido fue de  $0,000774$  cm<sup>3</sup>/g para poros menores a  $70,7891$  nm de ancho.

Las curvas de distribución del tamaño de poros se obtuvieron mediante el método BJH, analizando la rama de desorción de la isoterma de N<sub>2</sub>. La Figura 7 presenta la distribución del área superficial acumulativa de los poros, que fue de  $0,8521$  m<sup>2</sup>/g en el rango de

1,7000 nm a 300,0000 nm. La Figura 8 muestra el volumen acumulativo de los poros, que fue de 0,001385 cm<sup>3</sup>/g en el mismo rango de tamaños de poro.

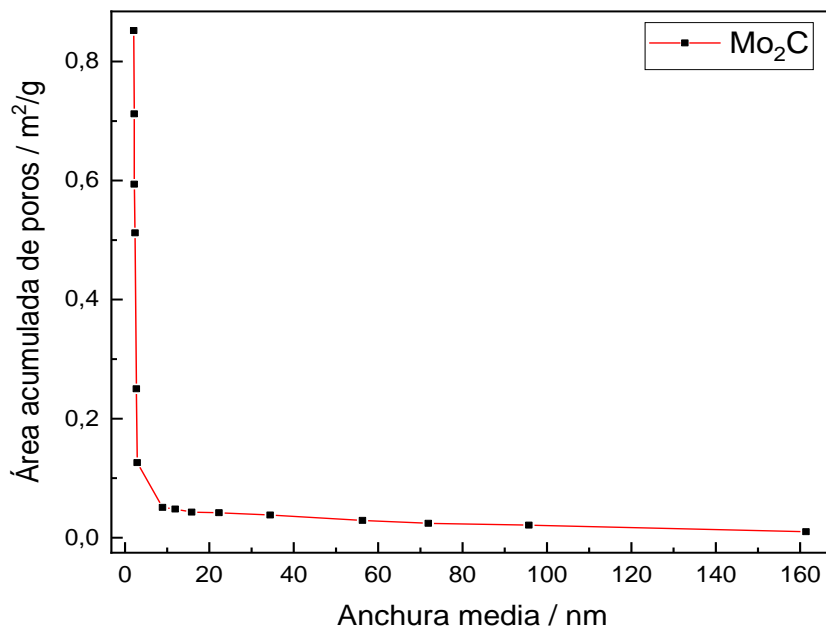


Figura 7. Distribución acumulada del área de poros para Mo<sub>2</sub>C.

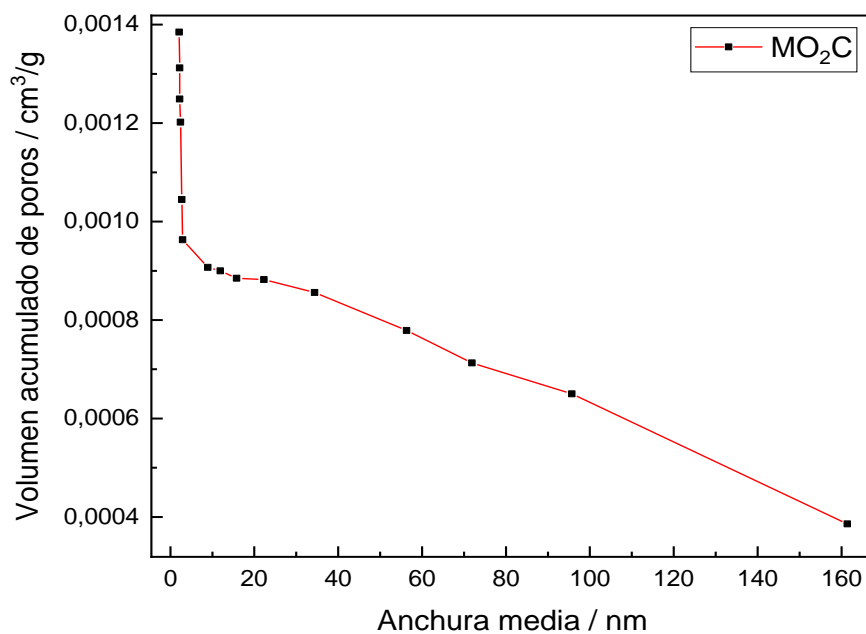


Figura 8. Distribución acumulada del volumen de poros para Mo<sub>2</sub>C.



-PdIn TiO<sub>2</sub>

El área superficial específica total de la muestra se calculó utilizando la ecuación BET. El valor obtenido para Pd-In/TiO<sub>2</sub> fue de  $48.8443 \pm 0.0728$  m<sup>2</sup>/g con un coeficiente de correlación de 0.9999791, lo que indica un ajuste preciso de los datos. En comparación, el TiO<sub>2</sub> comercial reportó un área superficial de 48.47 m<sup>2</sup>/g, un valor claramente similar<sup>29</sup>.

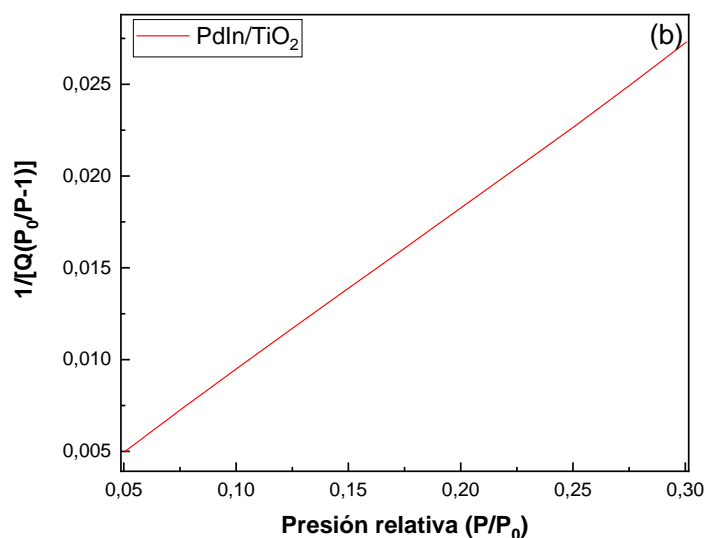


Figura 9. Isoterma de adsorción BET para Pd-In/TiO<sub>2</sub>

El volumen total de poros fue determinado mediante el método de punto único a una presión relativa de  $P/P_0 = 0.9508$ . El volumen total de poros obtenido fue de 0.078242 cm<sup>3</sup>/g para poros menores a 41.0734 nm de ancho.

Las curvas de distribución del tamaño de poros se obtuvieron utilizando el método BJH, analizando la rama de desorción de la isoterma de N<sub>2</sub>. La distribución del área superficial acumulativa de los poros fue de 3.0863 m<sup>2</sup>/g. El volumen acumulativo de los poros, en el mismo rango de tamaños de poro, fue de 0.078242 cm<sup>3</sup>/g.

\*Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX)

El SEM nos permite observar la superficie del PdIn/TiO<sub>2</sub>. En la Figura 10 se recogen las imágenes SEM para cada sitio analizado del PdIn/TiO<sub>2</sub>, que revelan una distribución heterogénea de las partículas de PdIn sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>. Las partículas presentan formas irregulares y tamaños variados, desde grandes agregados hasta partículas más pequeñas y dispersas. En algunas áreas, como se observa en la Figura 10.c), las partículas están más dispersas y muestran menor aglomeración, lo cual es beneficioso para aumentar el área superficial activa del catalizador.

La superficie rugosa del TiO<sub>2</sub>, visible en todas las imágenes, parece favorecer la dispersión y el anclaje de las partículas de PdIn, mejorando potencialmente la eficacia catalítica.<sup>30</sup>

Además, la integración de las partículas en la superficie del TiO<sub>2</sub> es evidente, lo que es favorable para la estabilidad del material en aplicaciones catalíticas. En algunas zonas, se observan partículas más pequeñas y con morfologías más definidas, lo cual sugiere una buena dispersión durante el proceso de síntesis y podría mejorar la eficiencia del catalizador al proporcionar una mayor superficie activa disponible para las reacciones.

Estas observaciones indican que el material PdIn/TiO<sub>2</sub> posee características morfológicas adecuadas para aplicaciones catalíticas. Sin embargo, la presencia de aglomerados en algunas áreas podría ser una característica que optimizar en el proceso de síntesis para mejorar la dispersión y eficiencia de las partículas activas.

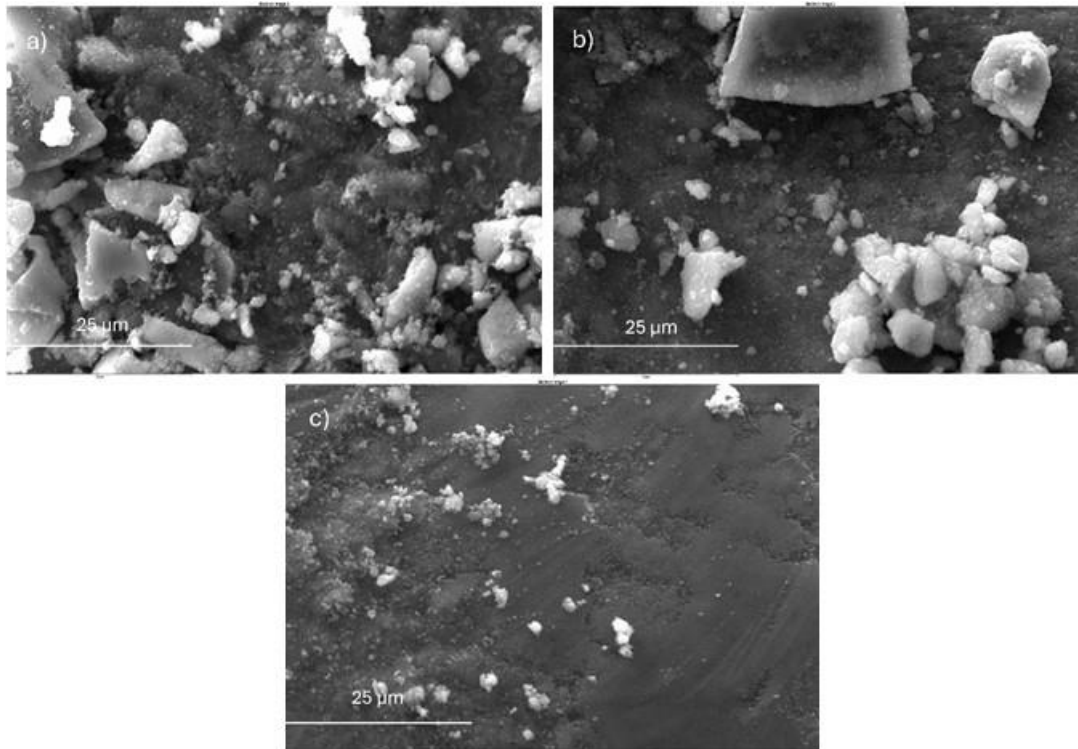


Figura 10. a),b) y c) Imágenes SEM de la superficie del PdIn/TiO<sub>2</sub> de los sitios 1,2 y 3 respectivamente.

Para determinar la composición elemental de la superficie se lleva a cabo una EDX cuyos resultados se muestran a continuación:

En el caso del Carburo de Molibdeno (Tabla 1) se llevaron a cabo 4 análisis en diferentes sitios o posiciones del material.

Tabla 1. Composición elemental obtenida por EDX (% en peso) del Mo<sub>2</sub>C.

Elemento	Sitio 1 (%)	Sitio 2 (%)	Sitio 3 (%)	Sitio 4 (%)	Promedio (%)
C	4,19	3,99	3,52	3,78	3,87
O	0,89	0,98	0,79	0,88	0,89
Mo	94,92	95,03	95,69	95,34	95,25

Los resultados obtenidos se asemejan a los porcentajes teóricos en peso basados en la fórmula empírica Mo<sub>2</sub>C, los cuales son 94.11% de Mo y 5.89% de C.

Para el PdIn soportado en  $\text{TiO}_2$  (Tabla 2) se llevaron a cabo 3 análisis en diferentes sitios o posiciones del material.

Tabla 2. Composición elemental obtenida por EDX (% en peso) del Pd-In/ $\text{TiO}_2$ .

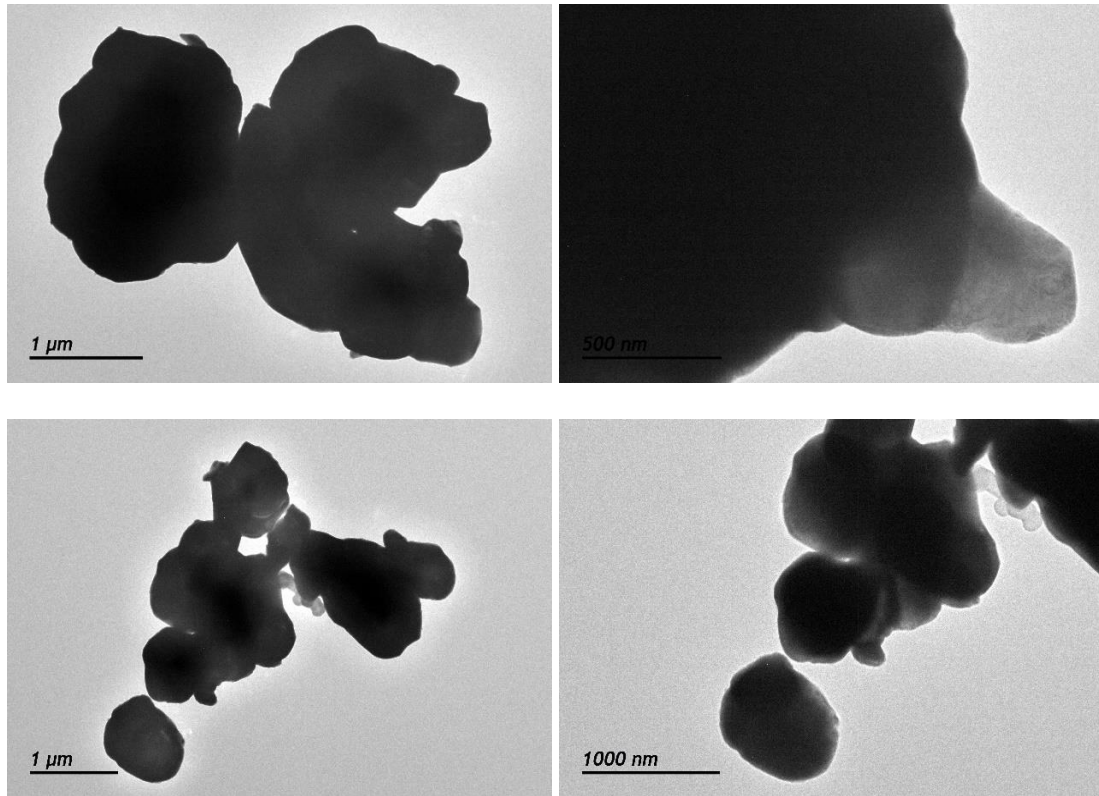
Elemento	Composición (% en peso)			
	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Promedio
Pd	0,97	0,80	0,91	0,89
In	0,21	0,20	0,36	0,26
Ti	61,92	64,00	66,66	64,19
O	36,90	35,00	32,07	34,66

La composición de PdIn es cercana al % peso que se buscaba (Pd 1%, In 0,25%)

\* Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

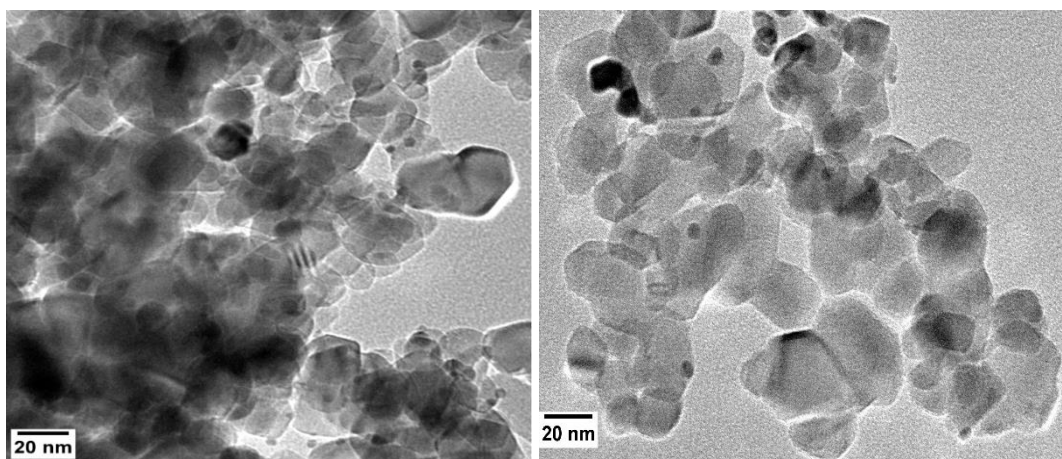
Las imágenes obtenidas con el TEM permitieron observar la topografía superficial de la muestra y la superficie del material sintetizado en la realización del TFM, a partir de los electrones retrodispersados obtenidos al incidir con el haz de electrones.

En las imágenes TEM del  $\text{Mo}_2\text{C}$  (Figura 11) podemos observar que el centro de material presenta un color más oscuro debido a la presencia mayoritaria de carburo de molibdeno, mientras que los bordes observamos un color más atenuado debido a la presencia de óxidos de molibdeno y otros elementos residuales. No obstante, la presencia de estos óxidos parece ser mínima.



*Figura 11. Imágenes TEM del Mo<sub>2</sub>C.*

La Figura 12 muestra las imágenes obtenidas mediante TEM para el catalizador de PdIn soportado en TiO<sub>2</sub>. La distribución de PdIn no es uniforme, observándose zonas donde hay una gran densidad de nanopartículas de PdIn y otras donde predominan las superficies más claras del TiO<sub>2</sub>. La modificación del TiO<sub>2</sub> con Pd e In favorece la formación de partículas con formas menos esféricas y más irregulares.



*Figura 12. Imágenes TEM del PdIn/TiO<sub>2</sub>.*

Se observan partículas con un tamaño cercano a los 20 nm y otras menores de aproximadamente 5 nm. Estas últimas pueden atribuirse a especies basadas en Pd y/o In.

\* Difracción de rayos X (RDX)

La técnica de RDX nos permite calcular varios parámetros basados en la información estructural del material. Esto incluye la distancia interplanar de la red cristalina ( $d$ ) a través de la Ley de Bragg, así como el tamaño medio de cristalita ( $d'$ ) mediante la ecuación de Debye-Scherrer. Además, conociendo el espaciado entre las láminas y el espesor total es posible estimar el número de capas que presenta cada material. Estos valores se recogen en la Tabla 3.

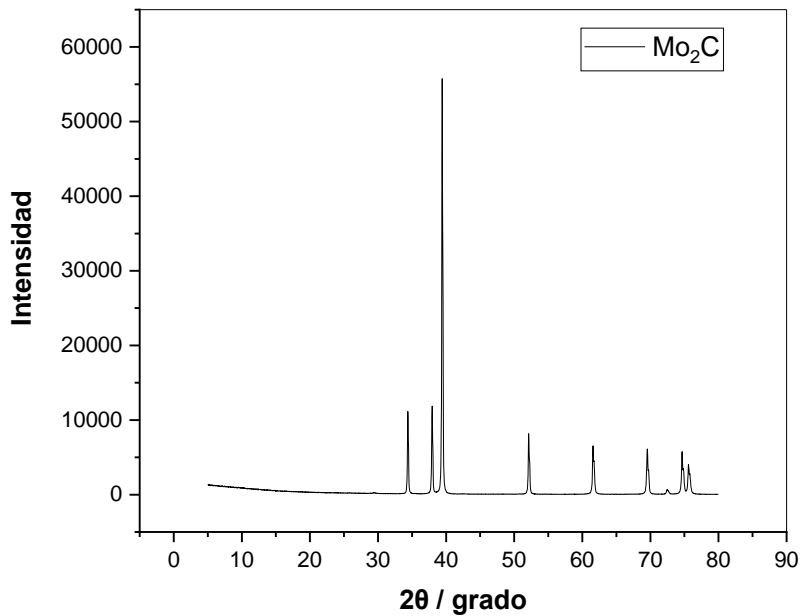


Figura 13. Difractograma de rayos X del  $\text{Mo}_2\text{C}$  con un haz de  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ ) en un rango de 10 a 100 valores de  $2\theta$ .

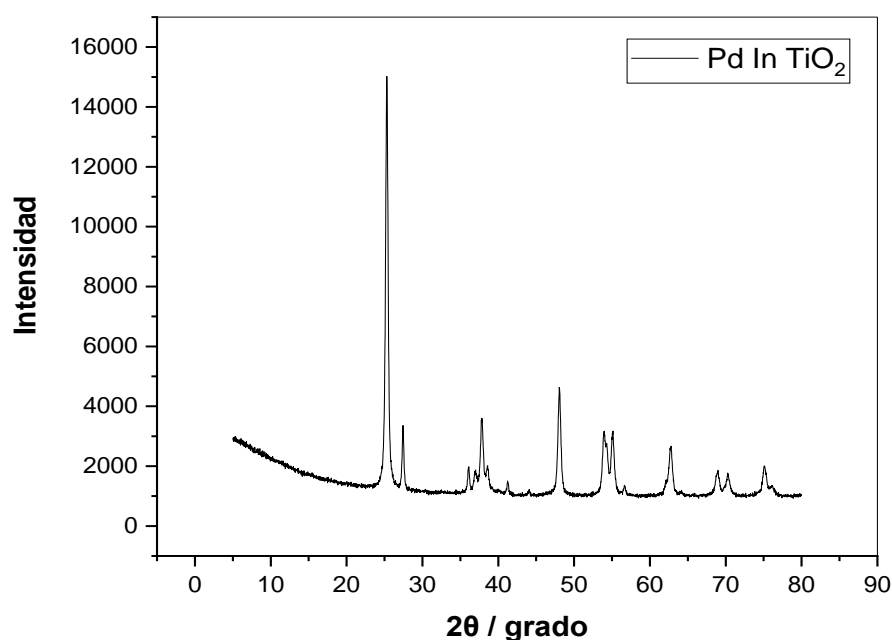


Figura 14. Difractograma de rayos X del PdIn/TiO<sub>2</sub> con un haz de Cu-Kα ( $\lambda = 0,15406$  nm) en un rango de 10 a 100 valores de 2 theta.

Tabla 3. Parámetros de difracción de rayos X de los materiales usados.

Material	2θ (°)	d' (nm)	d (nm)	N
Mo <sub>2</sub> C	39,41	69,27	0,23	303,22
PdIn/TiO <sub>2</sub>	25,31	22,52	0,35	64,05

Los valores de Mo<sub>2</sub>C son consistentes con estudios previos del material<sup>31</sup>. La ausencia de óxidos de molibdeno observada en el estudio de las imágenes TEM, junto con la presencia predominante de la fase hexagonal compacta (hcp) del Mo<sub>2</sub>C, se confirma mediante los patrones de difracción de rayos X (Figura 13). El tamaño de cristalito calculado para el Mo<sub>2</sub>C en la Tabla 3 sugiere una alta cristalinidad, lo cual es coherente con las observaciones del patrón de difracción característico de la fase hcp del Mo<sub>2</sub>C<sup>31</sup>. Además, el valor de N (número de cristalitos) alto indica una distribución homogénea de los cristalitos, lo que puede ser favorable para aplicaciones catalíticas debido a la mayor superficie activa expuesta.

En el caso de PdIn/TiO<sub>2</sub>, se detectó únicamente la fase anatasa, que es una de las fases cristalinas que puede adoptar el TiO<sub>2</sub><sup>32</sup>. La ausencia de fases cristalinas detectables de Pd

o In en la muestra de PdIn/TiO<sub>2</sub> podría atribuirse a una baja carga de metal, una alta dispersión del material sobre el soporte, o la naturaleza amorfa de las especies dispersas que se vieron en la Figura 10.

## 4.2. Caracterización electroquímica

La respuesta electroquímica del material bajo estudio en la reducción fotoelectroquímica de nitratos se evaluó mediante la realización de experimentos de voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

Antes de iniciar los experimentos, se verificó que el material estuviera limpio y que el electrodo de referencia funcionara adecuadamente, utilizando un alambre de platino como electrodo de trabajo (Figura 15). Esto se hizo debido a que el comportamiento voltamperométrico del platino es bien conocido y puede servir como referencia confiable.

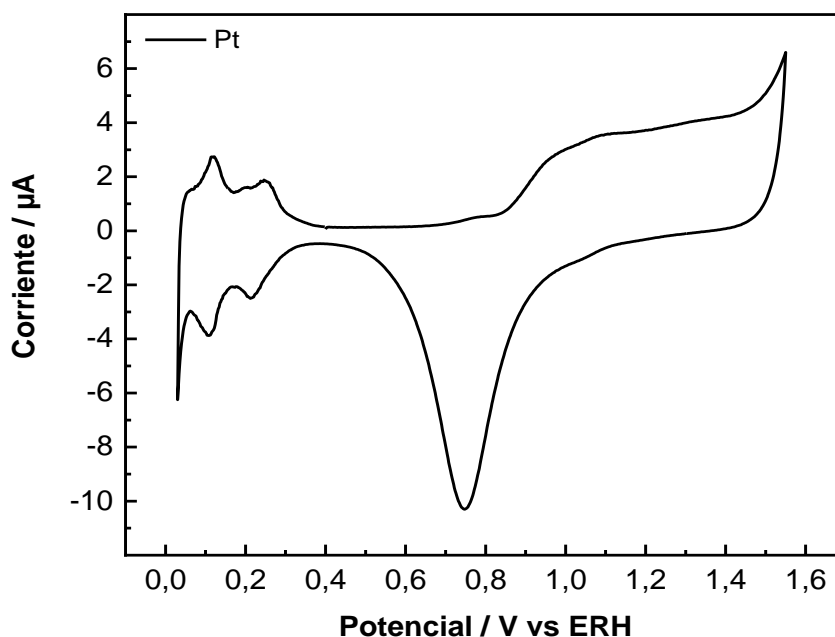


Figura 15. Voltamperometría de Pt registrada a 50 mV/s en un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M, pH=0,3.

En el límite positivo, desde aproximadamente 1.0 V hasta 1.5 V, se observa un aumento en la corriente, asociado con la oxidación de los óxidos de Pt y la evolución de oxígeno, especialmente cerca de 1.5 V donde la corriente se incrementa notablemente. Al realizar un barrido hacia potenciales negativos, entre 0.0 V y 0.4 V, se detecta la adsorción y desorción de hidrógeno, evidenciado por picos simétricos que indican un proceso



reversible. La oxidación del Pt, por otro lado, es irreversible, presentando picos asimétricos y una mayor separación entre ellos, con la oxidación cerca de 1.0 V y la reducción a 0.7 V. Esta reversibilidad o irreversibilidad se refiere a la facilidad con la que la reacción puede revertirse, basándose en el cambio de potencial necesario para realizar la reacción inversa, y no a la imposibilidad de revertir el cambio.

Durante el barrido completo, se pueden identificar tres regiones específicas: de 0.0-0.4 V ocurre la adsorción y desorción de hidrógeno; de 0.4-0.8 V se encuentra la región de la doble capa; y de 0.8-1.5 V, en la región anódica, se produce la oxidación del Pt, mientras que en la región catódica ocurre la reducción de los óxidos de Pt previamente formados, con el pico anódico aproximadamente en 1.0 V y el pico catódico en 0.7 V. A 1.5 V, se produce la evolución de O<sub>2</sub>.

#### -Determinación de la ventana de trabajo

A la hora de realizar una voltamperometría cíclica para estudiar un nuevo sistema es necesario realizar una voltamperometría en un rango amplio de potencial para determinar los potenciales a los que el material es estable y en los que se produce la reacción de interés.

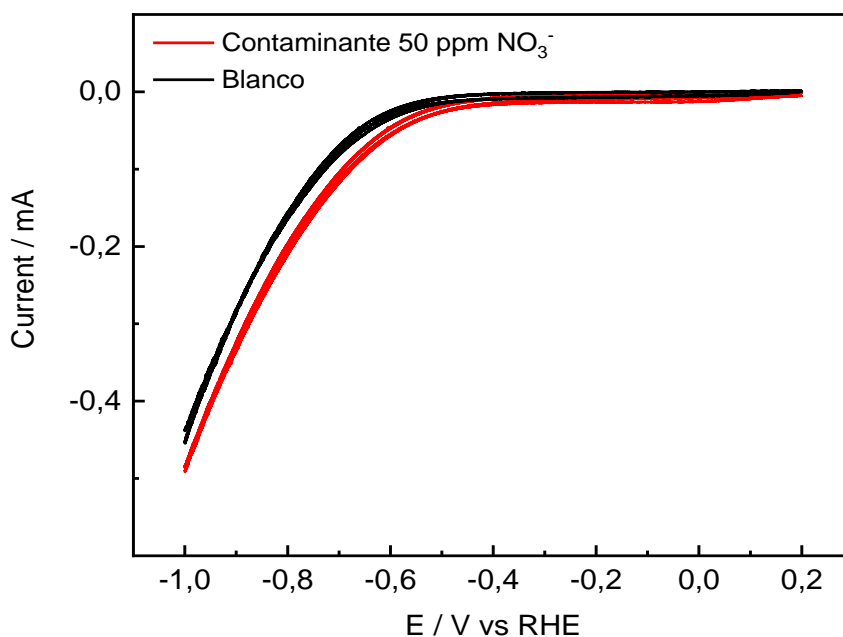


Figura 16. Voltamperometría cíclica del GC en ausencia (Blanco) y presencia de Contaminante registrada a 20 mV/s en un medio de NaOH 0,1M, pH=13

Podemos observar que entre -0,2 y 0,2 V no se produce ningún tipo de reacción y que a potenciales más negativos que -0,7 y -0,6 V (sin y con contaminante respectivamente) se produce una reducción que se presume que es la reducción de hidrógeno. Para asegurar que solo se produce la reducción de nitratos y no se solapa con la reducción de hidrogeno se opta por un rango de trabajo de -0,6 a 0,1 V.

#### -Voltamperometría cíclica

En la Figura 17 se muestra el voltamperograma cíclico con los resultados obtenidos de los experimentos realizados con la tinta de Mo<sub>2</sub>C. La disolución de electrolito (NaOH 0,1 M, pH=13) se burbujeó durante 20 minutos con N<sub>2</sub> antes de realizar un barrido de potencial desde 0,1 V hasta -0,6 V a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Se observa que la corriente aumenta en presencia de luz, lo que indica una capacidad fotocatalítica del material. Además, la adición del contaminante (50 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) también muestra un efecto similar, confirmando que el material está catalizando la NO<sub>3</sub><sup>-</sup>RR, que es la actividad de interés. La combinación de luz y nitrato resulta en el mayor incremento de corriente, sugiriendo una interacción sinérgica que mejora la eficiencia catalítica del material Mo<sub>2</sub>C.

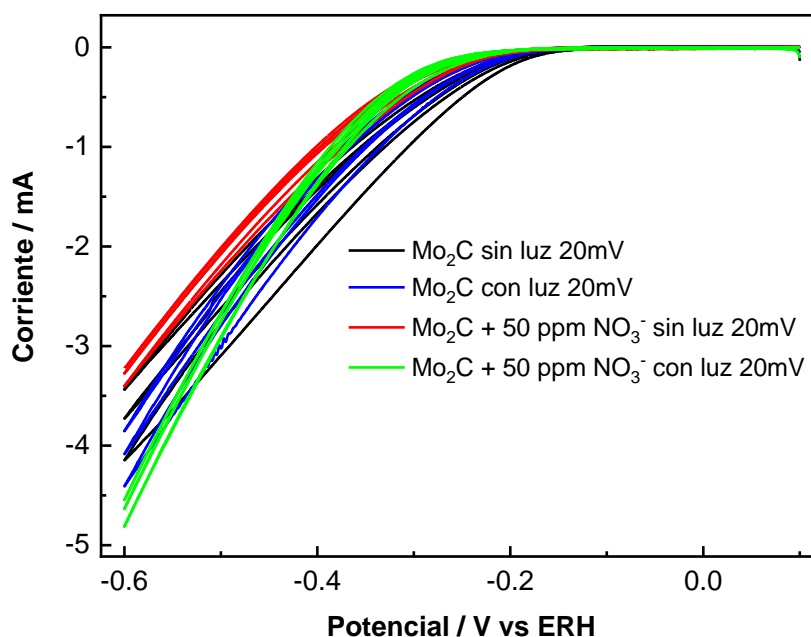


Figura 17. Voltamperometría cíclica de Mo<sub>2</sub>C registrada a 5 mV/s en un medio de NaOH 0,1M, pH=13.

En la Figura 18 se muestra el voltamperograma cíclico con los resultados obtenidos de los experimentos realizados con la tinta de PdIn/TiO<sub>2</sub>. La disolución de electrolito (NaOH 0,1 M) se burbujeó durante 20 minutos con N<sub>2</sub> antes de realizar un barrido de potencial de 0,1 V a -0,8 V. Este rango de potencial difiere del establecido debido a que en este material no se detecta reducción hasta valores cercanos a -0,7 V.

El aumento de la corriente en presencia de luz indica una clara capacidad fotocatalítica del material. Además, la adición del contaminante (50 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) también muestra un efecto similar, lo que ayuda a confirmar que el material está catalizando la NO<sub>3</sub><sup>-</sup>RR, que es la actividad de interés. La combinación de luz y nitrato resulta en el mayor incremento de corriente, sugiriendo una interacción sinérgica que mejora la eficiencia catalítica del material PdIn/TiO<sub>2</sub>.

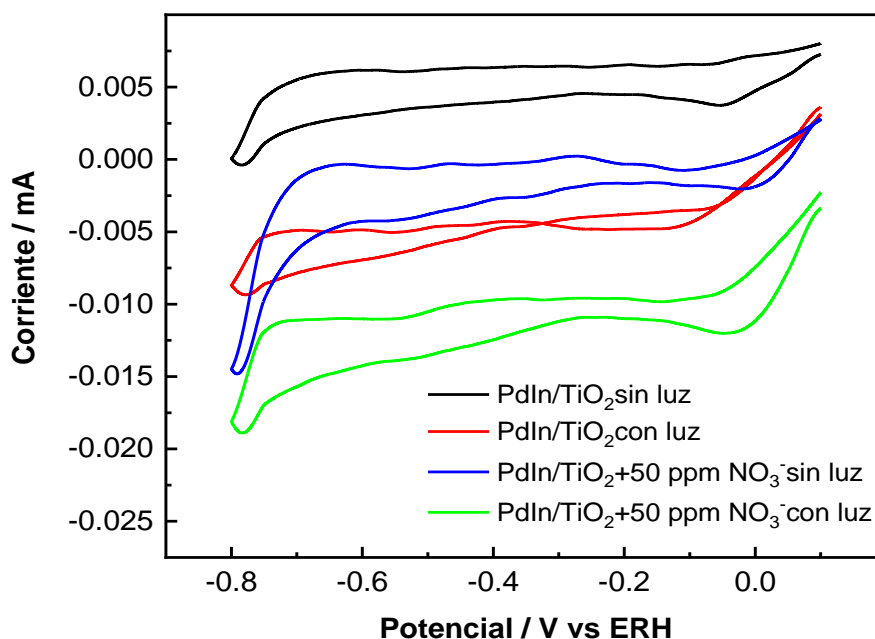


Figura 18. Voltamperometría cíclica de PdIn/TiO<sub>2</sub> registrada a 5 mV/s en un medio de NaOH 0,1M, pH=13.

### -Cronoamperometría

En la Figura 19 se muestra la cronoamperometría de la tinta de Mo<sub>2</sub>C. Después de 5 segundos a 0,1 V, se aplican ciclos alternados de luz y oscuridad durante 10 minutos: de 0 a 1 minuto con luz, de 1 a 3 minutos sin luz, de 3 a 4 minutos con luz, de 4 a 6 minutos sin luz, de 6 a 7:30 minutos con luz, y de 7:30 a 10 minutos sin luz. Se observa que, en presencia de luz, la fotocorriente del electrodo aumenta, confirmando el carácter fotosensible del material, con una corriente de -1 mA a 0,6 V.

El estudio realizado en la Figura 20 con Mo<sub>2</sub>C y 50 ppm de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> muestra que, en presencia del contaminante, también se observa el carácter fotosensible. Esto se puede relacionar con la reducción de nitratos, evidenciado por el incremento en la corriente bajo iluminación. La corriente detectada varía hasta aproximadamente -1 mA a 0,6 V. La tinta de Mo<sub>2</sub>C se ve alterada tras varios experimentos electroquímicos.

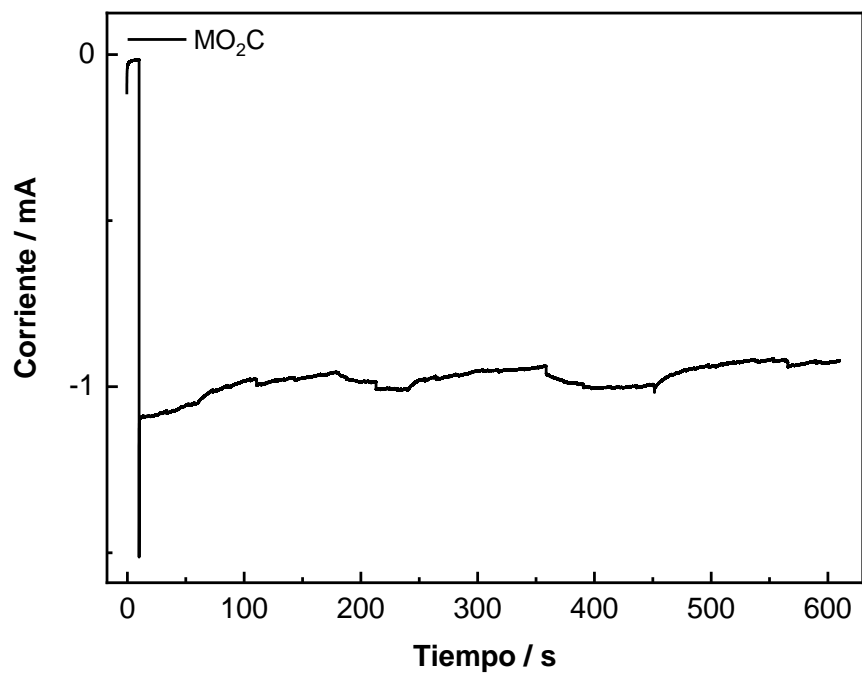


Figura 19. Cronoamperometría de GC con tinta de  $\text{Mo}_2\text{C}$  realizada a  $-0,6\text{ V}$

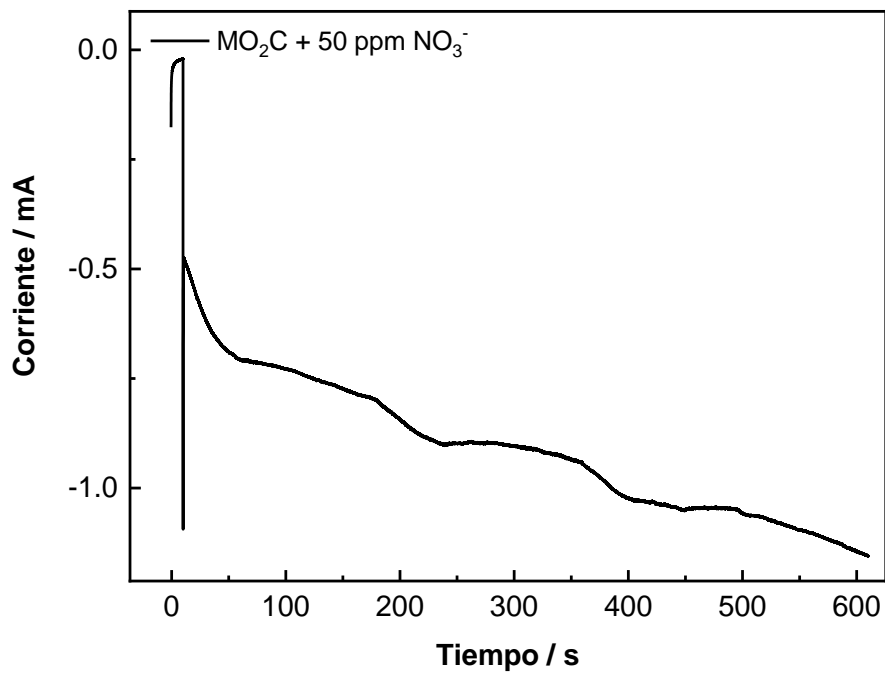


Figura 20. Cronoamperometría de  $\text{Mo}_2\text{C}$  en presencia de  $50\text{ ppm NO}_3^-$  realizada a  $-0,6\text{ V}$

En la Figura 21 y Figura 22 se muestra la cronoamperometría de la tinta de PdIn/TiO<sub>2</sub> en ausencia y presencia de 50 ppm de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> respectivamente. Después de 5 segundos a 0,1 V, se aplican ciclos alternados de luz y oscuridad durante 10 minutos. Los ciclos se desarrollan de la siguiente manera: de 0 a 1 minuto con luz, de 1 a 3 minutos sin luz, de 3 a 4 minutos con luz, de 4 a 6 minutos sin luz, de 6 a 7:30 minutos con luz, y de 7:30 a 10 minutos sin luz. En la Cronoamperometría en ausencia de contaminante solo realizan dos ciclos de luz.

Se observa que, en presencia de luz, la fotocorriente del electrodo aumenta, lo cual confirma el carácter fotosensible del material. Durante los periodos de luz, la corriente muestra un comportamiento ondulado, con picos que indican una mayor actividad catalítica. Este comportamiento sugiere que el material PdIn/TiO<sub>2</sub> es efectivo para la reducción de nitratos bajo iluminación, mostrando una corriente de aproximadamente -0,02 mA (Figura 21) y 0,03 mA (Figura 22) en los momentos de mayor actividad. La tinta de PdIn/TiO<sub>2</sub> permanece inalterada tras los experimentos electroquímicos.

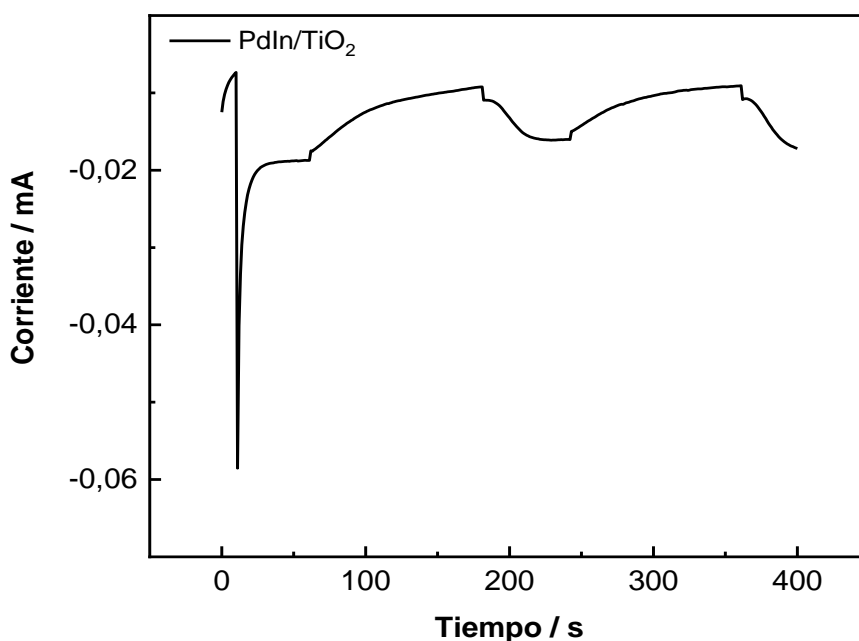


Figura 21. Cronoamperometría de PdIn/TiO<sub>2</sub> en presencia de 50 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

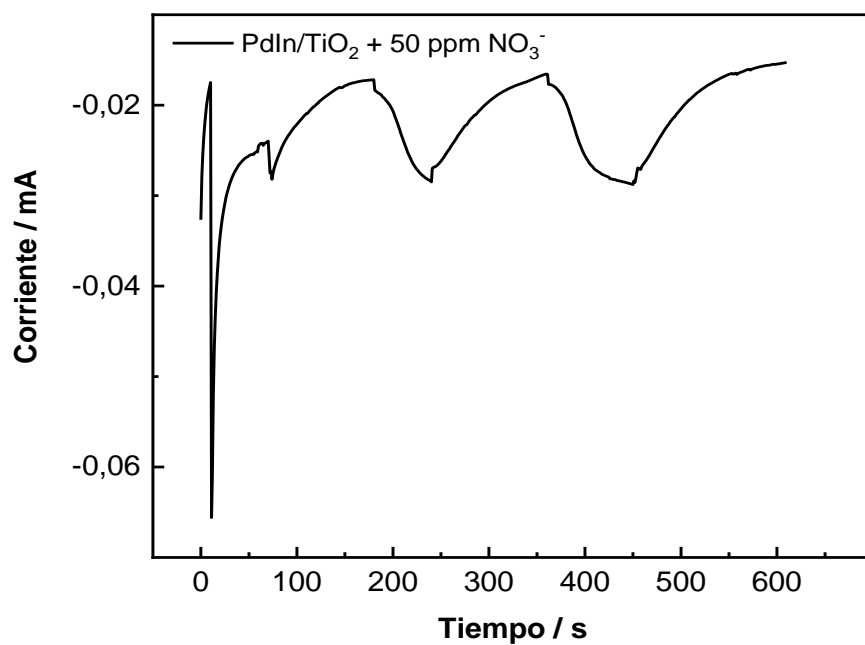


Figura 22. Cronoamperometría de PdIn/TiO<sub>2</sub> en presencia de 50 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

## 5. Conclusiones

En este Trabajo de Fin de Máster, se sintetizaron y caracterizaron catalizadores basados en  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{PdIn}/\text{TiO}_2$  mediante técnicas específicas de síntesis y tratamientos térmicos. Aunque la caracterización fisicoquímica mediante métodos como BET, SEM, TEM y DRX confirmó la obtención de materiales con las propiedades estructurales esperadas, la actividad fotoelectrocatalítica mostró resultados mixtos.

La evaluación de la actividad fotoelectrocatalítica, realizada mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría, reveló que los catalizadores desarrollados poseían una capacidad fotocatalítica moderada en presencia de luz. Sin embargo, los incrementos en la eficiencia catalítica no fueron tan significativos como se esperaba inicialmente. La combinación de luz y nitratos mostró una interacción cooperativa, pero la mejora en la reducción de nitratos fue limitada y varió según las condiciones experimentales.

Al evaluar la actividad fotoelectrocatalítica mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría, se observó que el catalizador  $\text{Mo}_2\text{C}$  exhibía corrientes fotoelectroquímicas más altas y comenzaba la reducción de nitratos a menores potenciales en comparación con el  $\text{PdIn}/\text{TiO}_2$ . Estos hallazgos sugieren una mayor eficiencia inicial del  $\text{Mo}_2\text{C}$  en la reducción de nitratos. No obstante, el  $\text{PdIn}/\text{TiO}_2$  mostró una ventaja significativa al no presentar pérdida de la tinta tras los experimentos electroquímicos, lo que sugiere una mayor estabilidad del material bajo condiciones operativas.

En términos de impacto ambiental y aplicaciones, aunque los catalizadores  $\text{Mo}_2\text{C}$  y  $\text{PdIn}/\text{TiO}_2$  demostraron ser prometedores para la reducción fotoelectroquímica de nitratos, los resultados sugieren que se necesita una optimización adicional para alcanzar niveles de eficiencia prácticos para aplicaciones reales en el tratamiento de aguas y la producción sostenible de amoníaco. La reducción de nitratos a amoníaco bajo condiciones menos exigentes que el proceso Haber-Bosch presenta potencial, pero requiere más investigación y desarrollo para ser viable a escala industrial.

Los resultados obtenidos indican que hay un camino prometedor, pero es necesario realizar estudios adicionales para optimizar los catalizadores y mejorar su eficiencia y selectividad en la reducción de nitratos. Además, se sugiere explorar la combinación de estos materiales con otros tipos de fotocatalizadores y técnicas para potenciar su rendimiento.



## **6. Abreviaturas**

GC: glassy carbon o carbono vítreo

ERH: Electrodo de Referencia de Hidrógeno.

$\text{NO}_3^-$ RR: Reducción electroquímica de Nitratos

## 7. Bibliografía

- (1) Mateo-Sagasta, J.; Zadeh, S. M.; Turrall, H. More People, More Food, Worse Water?: A Global Review of Water Pollution from Agriculture. **2018**.
- (2) Brimblecombe, P.; Stedman, D. H. Historical Evidence for a Dramatic Increase in the Nitrate Component of Acid Rain. *Nature* **1982**, 298 (5873), 460–462.
- (3) Powlson, D. S.; Addiscott, T. M.; Benjamin, N.; Cassman, K. G.; de Kok, T. M.; van Grinsven, H.; L'hirondel, J.; Avery, A. A.; Van Kessel, C. When Does Nitrate Become a Risk for Humans? *J Environ Qual* **2008**, 37 (2), 291–295.
- (4) Smolders, A. J. P.; Lucassen, E. C.; Bobbink, R.; Roelofs, J. G. M.; Lamers, L. P. M. How Nitrate Leaching from Agricultural Lands Provokes Phosphate Eutrophication in Groundwater Fed Wetlands: The Sulphur Bridge. *Biogeochemistry* **2010**, 98, 1–7.
- (5) Rajabloo, T. Ammonia, Production, Applications, and the Effect of Its Phase-Out. **2022**.
- (6) Damtie, M. M.; Volpin, F.; Yao, M.; Tijing, L. D.; Hailemariam, R. H.; Bao, T.; Park, K.-D.; Shon, H. K.; Choi, J.-S. Ammonia Recovery from Human Urine as Liquid Fertilizers in Hollow Fiber Membrane Contactor: Effects of Permeate Chemistry. *Environmental Engineering Research* **2020**.
- (7) Spatolisano, E.; Pellegrini, L. A. Haber-Bosch Process Intensification: A First Step towards Small-Scale Distributed Ammonia Production. *Chemical Engineering Research and Design* **2023**, 195, 651–661.
- (8) Liang, X.; Zhu, H.; Yang, X.; Xue, S.; Liang, Z.; Ren, X.; Liu, A.; Wu, G. Recent Advances in Designing Efficient Electrocatalysts for Electrochemical Nitrate Reduction to Ammonia. *Small Struct* **2023**, 4 (6), 2200202.
- (9) Jeerh, G.; Zhang, M.; Tao, S. Recent Progress in Ammonia Fuel Cells and Their Potential Applications. *J Mater Chem A Mater* **2021**, 9 (2), 727–752.
- (10) Lu, X.; Xie, S.; Yang, H.; Tong, Y.; Ji, H. Photoelectrochemical Hydrogen Production from Biomass Derivatives and Water. *Chem Soc Rev* **2014**, 43 (22), 7581–7593.

- (11) Fiechter, S. Photoelectrochemical Water Decomposition. *Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology* **2016**, 439–460.
- (12) Rather, R. A.; Lo, I. M. C. Photoelectrochemical Sewage Treatment by a Multifunctional G-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ag/AgCl/BiVO<sub>4</sub> Photoanode for the Simultaneous Degradation of Emerging Pollutants and Hydrogen Production, and the Disinfection of E. Coli. *Water Res* **2020**, *168*, 115166.
- (13) Sun, J.; Yang, H.; Gao, W.; Cao, T.; Zhao, G. Diatomic Pd–Cu Metal-Phosphorus Sites for Complete N≡N Bond Formation in Photoelectrochemical Nitrate Reduction. *Angewandte Chemie* **2022**, *134* (45), e202211373.
- (14) Li, X.; Wang, S.; Wang, G.; Shen, P.; Ma, D.; Chu, K. Mo<sub>2</sub>C for Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia. *Dalton Transactions* **2022**, *51* (46), 17547–17552.
- (15) Zhu, D.; Li, G.; Yan, X.; Geng, C.; Gao, L. Electrochemical Nitrate Reduction to High-Value Ammonia on Two-Dimensional Molybdenum Carbide Nanosheets for Nitrate-Containing Wastewater Upcycling. *Science of The Total Environment* **2023**, *878*, 163145.
- (16) Li, X.; Wang, S.; Wang, G.; Shen, P.; Ma, D.; Chu, K. Mo<sub>2</sub>C for Electrocatalytic Nitrate Reduction to Ammonia. *Dalton Transactions* **2022**, *51* (46), 17547–17552.
- (17) Sacco, N.; Iguini, A.; Gamba, I.; Marchesini, F. A.; García, G. Pd: In-Doped TiO<sub>2</sub> as a Bifunctional Catalyst for the Photoelectrochemical Oxidation of Paracetamol and Simultaneous Green Hydrogen Production. *Molecules* **2024**, *29* (5), 1073.
- (18) Langmuir, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J Am Chem Soc* **1918**, *40* (9), 1361–1403.
- (19) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* **1938**, *60* (2), 309–319.
- (20) Islamoglu, T.; Idrees, K. B.; Son, F. A.; Chen, Z.; Lee, S.-J.; Li, P.; Farha, O. K. Are You Using the Right Probe Molecules for Assessing the Textural Properties of Metal–Organic Frameworks? *J Mater Chem A Mater* **2022**, *10* (1), 157–173.
- (21) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc* **1951**, *73* (1), 373–380.

- (22) Zhou, W.; Apkarian, R.; Wang, Z. L.; Joy, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications* **2007**, 1–40.
- (23) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer, 2017.
- (24) Bele, P.; Stimming, U. Advanced TEM Characterization for Catalyst Nanoparticles Using Local Adaptive Threshold (LAT) Image Processing. *MRS Online Proceedings Library (OPL)* **2009**, 1184, 1184-HH01.
- (25) Thamaphat, K.; Limsuwan, P.; Ngotawornchai, B. Phase Characterization of TiO<sub>2</sub> Powder by XRD and TEM. *Agriculture and Natural Resources* **2008**, 42 (5), 357–361.
- (26) Waseda, Y.; Matsubara, E.; Shinoda, K. *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*; Springer Science & Business Media, 2011.
- (27) PT, K.; WR, H. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*; 1984.
- (28) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. *Surf. Technol* **1983**, 20 (1), 91–92.
- (29) Merino-Garcia, I.; García, G.; Hernández, I.; Albo, J. An Optofluidic Planar Microreactor with Photoactive Cu<sub>2</sub>O/Mo<sub>2</sub>C/TiO<sub>2</sub> Heterostructures for Enhanced Visible Light-Driven CO<sub>2</sub> Conversion to Methanol. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* **2023**, 67, 102340.
- (30) Yang, H.; Yang, B.; Chen, W.; Yang, J. Preparation and Photocatalytic Activities of TiO<sub>2</sub>-Based Composite Catalysts. *Catalysts* **2022**, 12 (10), 1263.
- (31) Ranhotra, G. S.; Haddix, G. W.; Bell, A. T.; Reimer, J. A. Catalysis over Molybdenum Carbides and Nitrides: I. Catalyst Characterization. *J Catal* **1987**, 108 (1), 24–39.
- (32) Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussman, J. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*; Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013.

