

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**SÍNTESIS DE MATERIALES BIOMIMÉTICOS DEL TIPO MAL2O4 (M: MG, SR Y BA)
PARA SU APLICACIÓN EN FOTOPRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

POR

SAMANTHA LUCÍA PERALTA ARRIAGA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL

DICIEMBRE, 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**SÍNTESIS DE MATERIALES BIOMIMÉTICOS DEL TIPO MAL2O4 (M: MG, SR Y BA)
PARA SU APLICACIÓN EN FOTOPRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

POR

SAMANTHA LUCÍA PERALTA ARRIAGA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAestrÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

DICIEMBRE, 2016

RESUMEN

Samantha Lucía Peralta Arriaga

Fecha de graduación: Noviembre, 2016

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería civil
Instituto de Ingeniería Civil

Título del Estudio: SÍNTESIS DE MATERIALES BIOMIMÉTICOS DEL TIPO MAI_2O_4 (M: Mg, Sr y Ba) PARA SU APLICACIÓN EN FOTOPRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Número de páginas: 144 **Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**

Propósito y Método de Estudio: El uso de diferentes estrategias para incrementar la eficiencia en los materiales utilizados como fotocatalizadores en la producción de hidrógeno ha cobrado una gran importancia en las últimas décadas, siendo una de estas estrategias el uso de la biomimética, como vía para la modificación de diversos materiales semiconductores.

En este trabajo se estudia el uso de los aluminatos ($MgAl_2O_4$, $SrAl_2O_4$ y $BaAl_2O_4$), como fotocatalizadores en dicho proceso, sintetizados vía estado sólido y biomodificados utilizando bioplantillas de alas de cucaracha *Periplaneta Americana* y de mariposa *Ascalapha Odorata*, mediante el uso del método de síntesis Pechini, para su posterior evaluación en producción de hidrógeno vía fotocatalítica.

Estos materiales fueron caracterizados por técnicas fisicoquímicas y electroquímicas.

Contribuciones y Conclusiones: En el desarrollo de este proyecto se obtuvo conocimiento acerca del comportamiento fotocatalíticos de los aluminatos estudiados, así como la influencia de la presencia de una segunda fase en dicha

evaluación fotocatalítica, obteniendo un mejor resultados para el MgAl_2O_4 con presencia de Al_2O_3 , como segunda fase ($64 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). Posteriormente los resultados demostraron, que es posible replicar la morfología de las bioplantillas utilizadas mediante el uso del método de síntesis Pechini, y que la biomodificación de los aluminatos con la bioplantilla de cucaracha incrementa la producción de hidrógeno en los aluminatos de BaAl_2O_4 y SrAl_2O_4 en un 18% y 96%, respectivamente, debido a la modificación de sus bandas energéticas y al tipo de morfología de los materiales.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de Tesis el **Dr. Christian Gómez Solís**, por darme la oportunidad de trabajar con él, por compartirme sus conocimientos y por todo el apoyo brindado durante la realización de este proyecto.

A la **Dra. Leticia M. Torres Guerra**, por transmitir todos sus conocimientos y su pasión por la ciencia como una investigadora de excelencia, por su ejemplo y su motivación diaria para llegar a ser cada día una mejor investigadora y por todo su apoyo.

Al resto del cuerpo académico del departamento de Ecomateriales y Energía: **Dra. Elvira Zarazúa, Dr. Isaías Juárez, Dr. Daniel Sánchez, Dra. Edith Luévano** y al **Dr. Oscar Ceballos Sánchez** por todas sus aportaciones y comentarios.

Al personal del departamento de Ecomateriales y Energía: **M.C. Ali Margot Huerta Flores, M.C. Omar Ali Carrasco, M.C. Magaly Villegas, M.C. Sergio López** y a la **Lic. Cristina Cisneros**, por todo su apoyo durante este tiempo.

A todos mis compañeros y amigos de la maestría y del departamento:

I.Q. Laura Ochoa, Ing. Nora Guillermo, I.Q.S. Rita M. Parás, Ing. Pedro Grimaldo, Ing. Hugo de la Rosa, M.I. Rosario Ramírez, Q.F.B. Luis Héctor Castro, Ing. Linda Zamantha Rodríguez, I.Q. Martha Flores, I.Q. Wendolyn Ramírez Baeza, I.Q. Laura Prado, M.C. Teresa Montalvo, M.C. Jessica Mina, M.C. Arturo Torres y al **I.Q. Rodrigo Vázquez**.

Por todos sus consejos, las experiencias, por todo el apoyo y por los grandes momentos compartidos durante este tiempo.

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

A la **Universidad Autónoma de Nuevo León** por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios en la institución, brindándome el espacio y los recursos necesarios para realizar esta investigación.

Al departamento de Ecomateriales y Energía, del **Instituto de Ingeniería Civil**.

Al **Consejo Nacional de ciencia y Tecnología (CONACyT)** por el apoyo brindado a través de la beca otorgada No. 335064.

Índice general

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Situación energética mundial	2
1.2	Uso de energías renovables	6
1.3	Producción de hidrógeno vía fotocatalítica: principios básicos.....	9
1.4	Materiales semiconductores.....	10
1.5	Uso de semiconductores en procesos fotocatalíticos	14
1.6	Los Aluminatos.....	18
1.7	Antecedentes	22
1.8	Justificación.....	29
1.9	Hipótesis.....	30
1.10	Objetivos	31
1.10.1	Objetivo general.....	31
1.10.2	Objetivos específicos.....	31
2	METODOLOGÍA	32
2.1	Etapa 1	33
2.1.1	Obtención de los aluminatos vía estado sólido	34
2.2	Etapa 2	36
2.2.1	Obtención de los materiales biomodificados vía Pechini	37
2.3	Caracterización fisicoquímica	40
2.3.1	Difracción de Rayos X.....	40
2.3.2	Cálculo de tamaño de cristal por ecuación de Scherrer	42
2.3.3	Área superficial método BET.....	43
2.3.4	Determinación de energía de banda prohibida (Eg).....	46
2.3.5	Morfología y Análisis Químico mediante SEM.....	47
2.3.6	Fotoluminiscencia	49
2.4	Caracterización electroquímica	51
2.4.1	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	53
2.4.2	Pruebas ON/OFF por cronoamperometría	58
2.5	Pruebas de evolución de hidrógeno vía fotocatalisis.	59
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
3.1	Aluminatos obtenidos vía estado sólido.....	61
3.1.1	Caracterización Fisicoquímica	61

3.1.2	Caracterización electroquímica.....	70
3.1.3	Pruebas Fotocatalíticas de Evolución de H ₂	82
3.2	Aluminatos biomodificados	84
3.2.1	Caracterización Físicoquímica de materiales biomodificados	84
3.2.2	Caracterización Electroquímica de Materiales Biomodificados.....	99
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	116
	REFERENCIAS.....	119

Índice de figuras

Figura 1. Consumo energético mundial 2000-2014 ² .	2
Figura 2. Producción mundial de energía primaria, 2013 13,611.81 MMtep ³ .	3
Figura 3. Producción energética primaria nacional (Petajoules), 2014 ³	3
Figura 4. Consumo Final Global de Energías Renovables, 2013 ⁴ .	4
Figura 5. Proceso fotocatalítico de la separación de la molécula de agua bajo radiación.	10
Figura 6. Diagrama de la Teoría de Bandas	13
Figura 7. Comparación de los diagramas de bandas de los diferentes tipos de sólidos.	14
Figura 8. Ilustración de la producción de hidrógeno mediante el rompimiento de la molécula del agua vía fotocátalisis sobre un material semiconductor. ¹⁶	15
Figura 9. Diagrama general de la metodología: ETAPA 1	33
Figura 10. Diagrama general de la metodología: ETAPA 2	37
Figura 11. Procedimiento de limpieza de bioplantillas.	39
Figura 12. Síntesis de aluminatos biomodificados vía Pechini.	39
Figura 13. Espectro electromagnético.	40
Figura 14. Esquema de la difracción de Rayos-X.	41
Figura 15. Reflexión de rayos X de dos planos de átomos.	42
Figura 16. Diagrama de las transiciones ópticas con un ancho de banda prohibida directo e indirecto para materiales semiconductores ¹⁰ .	46
Figura 17. Microscopio electrónico de barrido (SEM), marca JEOL modelo JSM-6490LV.	47
Figura 18. Diagrama de interacción entre el haz de electrones y la muestra analizada.	49
Figura 19. Diagrama del proceso de Fotoluminiscencia.	50
Figura 20. Potenciostato/Galvanostato marca Autolab® modelo PGSTAT302N	51
Figura 21. Esquema de la celda electroquímica utilizada durante la caracterización electroquímica.	52

Figura 22. Representación típica del gráfico de Nyquist.	55
Figura 23. Gráficos de Mott Schottky, para semiconductores tipo n (a) y tipo p (b).	56
Figura 24. Diagrama esquemáticos de los niveles de energía para los semiconductores: intrínseco (a), tipo-n (b) y tipo (p).	57
Figura 25. Sistema utilizado en pruebas de evolución de hidrogeno vía fotocatalisis	59
Figura 26. Difractogramas obtenidos en el tratamiento térmico de 1000 a 1300°C para $MgAl_2O_4$.	62
Figura 27. Difractogramas obtenidos en el tratamiento térmico de 1000 a 1300°C para $SrAl_2O_4$.	62
Figura 28. Difractogramas obtenidos en el tratamiento térmico de 1000 a 1300°C para $BaAl_2O_4$.	63
Figura 29. Difractograma de $MgAl_2O_4$ - α sintetizado vía estado sólido.	64
Figura 30. Difractograma de $SrAl_2O_4$ - β sintetizado vía estado sólido.	64
Figura 31. Difractograma de $BaAl_2O_4$ - γ sintetizado vía estado sólido.	65
Figura 32. Imágenes de SEM para (a) $MgAl_2O_4$, (b) $SrAl_2O_4$ y (c) $BaAl_2O_4$.	66
Figura 33. Micrografías de los materiales a) $MgAl_2O_4$ - α , (b) $SrAl_2O_4$ - β y (c) $BaAl_2O_4$ - γ .	66
Figura 34. Gráfico de absorbancia para los aluminatos MA_2O_4 -X (M = Mg, Sr y Ba; X = α , β y γ) sintetizados vía estado sólido.	68
Figura 35. Gráficos de Tauc para los aluminatos MA_2O_4 (M = Mg, Sr y Ba) en fase pura, para la determinación del band gap indirecto (a) y directo (b).	68
Figura 36. Gráficos de Tauc para los aluminatos MA_2O_4 -X (M = Mg, Sr y Ba; X = α , β y γ) para la determinación del band gap indirecto (a) y directo (b).	69
Figura 37. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato $MgAl_2O_4$ α bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu A cm^{-2}$.	71
Figura 38. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato $SrAl_2O_4$ α bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu A cm^{-2}$.	72

Figura 39. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato BaAl_2O_4 α bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.	72
Figura 40. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato MgAl_2O_4 α bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.	73
Figura 41. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato SrAl_2O_4 β bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.	73
Figura 42. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato BaAl_2O_4 γ bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.	74
Figura 43. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del MgAl_2O_4 .	74
Figura 44. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del SrAl_2O_4 .	75
Figura 45. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del BaAl_2O_4 .	75
Figura 46. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del MgAl_2O_4 - α .	76
<i>Figura 47. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del SrAl_2O_4-β.</i>	76
Figura 48. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del BaAl_2O_4 - γ .	77
Figura 49. Gráfico de Nyquist a -1.0 V de los aluminatos MAl_2O_4 y MAl_2O_4 -X (M = Mg, Sr, Ba; X= α , β y γ).	78
Figura 50. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato MgAl_2O_4 sintetizado vía estado sólido.	79
Figura 51. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato SrAl_2O_4 sintetizado vía estado sólido.	80

Figura 52. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato BaAl_2O_4 sintetizado vía estado sólido.	80
Figura 53. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato MgAl_2O_4 $-\alpha$ sintetizado vía estado sólido, con presencia de segunda fase.	81
Figura 54. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato SrAl_2O_4 $-\beta$ sintetizado vía estado sólido, con presencia de segunda fase.	81
Figura 55. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato BaAl_2O_4 $-\gamma$ sintetizado vía estado sólido, con presencia de segunda fase.	82
Figura 56. Evolución de hidrógeno de los aluminatos MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}$) y $\text{MAl}_2\text{O}_4 : \text{X}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{X} = \alpha, \beta \text{ y } \gamma$) sintetizados vía estado sólido bajo radiación UV a 254 nm.	83
Figura 57. Difractogramas del MgAl_2O_4 biomodificado vía Pechini utilizando plantillas de mariposa (PBW) y de cucaracha (PCW) para la modificación de su morfología así como su respectivo patrón de referencia.	85
Figura 58. Difractogramas del BaAl_2O_4 biomodificado vía Pechini utilizando plantillas de mariposa (PBW) y de cucaracha (PCW) para la modificación de su morfología así como su respectivo patrón de referencia.	86
Figura 59. Difractogramas del SrAl_2O_4 biomodificado vía Pechini utilizando plantillas de mariposa (PBW) y de cucaracha (PCW) para la modificación de su morfología así como su respectivo patrón de referencia.	87
Figura 60. Micrografías obtenidas por SEM de las bioplantillas de Ala de mariposa <i>Ascalapha Odorata</i> a X1,500 (a), X3,000 (b) y X10,000 (c), así como para el ala de cucaracha <i>Periplaneta Americana</i> a (d) X3,000 y (e) X10,000 y (f) X15,000.	88
Figura 61. Micrografías obtenidas por SEM para los materiales $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-P}$ a X10,000 (a), $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-PBW}$ a X1,500 (b), X5,000 (c), X15,000(d), X10,000 (d) y X15,000-2 (f), obtenidos por el método de Pechini.	89

Figura 62. Micrografías obtenidas por SEM para los materiales $MgAl_2O_4$ -P a X10,000 (a), $MgAl_2O_4$ -PCW a X1,500 (b), X1,500 punto A de análisis EDS (c), X5,000(d), X15,000 (e) y X3,000 punto B de análisis EDS (f), obtenidos por el método de Pechini. 90

Figura 63. Micrografías obtenidas por SEM para los materiales $BaAl_2O_4$ -P a X10,000 (a), $BaAl_2O_4$ -PCW a X1,000 (b), X1,000 punto B (c), X1,000(d) punto C, X3,000 (e) y X5,000 (f), obtenidos por el método de Pechini. 91

Figura 64. Micrografías obtenidas por SEM para los materiales $BaAl_2O_4$ -P a X10,000 (a), $BaAl_2O_4$ -PBW a X1,000 (b), X3,000 (c), X5,000(d), X10,000 (e) y X10,000 (f) punto B, obtenidos por el método de Pechini. 92

Figura 65. Micrografías obtenidas por SEM para los materiales $SrAl_2O_4$ -P a X10,000 (a), $SrAl_2O_4$ -PCW a X2,500 (b), X5,000 (c), X1,000(d), X10,000 (e) y X10,000 (f) punto B, obtenidos por el método de Pechini. 93

Figura 66. Gráfico de Absorbancia de 200 a 600 nm para los aluminatos de magnesio obtenidos por diferentes métodos de síntesis, $MgAl_2O_4$ -P, $MgAl_2O_4$ -PCW, $MgAl_2O_4$ -PBW, $MgAl_2O_4$ -ES, $MgAl_2O_4$ -Esα. 94

Figura 67. Gráficos de T_{auc} para la determinación de los E_g directo (a) e indirecto (b), para los materiales sintetizados por los diferentes método: $MgAl_2O_4$ -P, $MgAl_2O_4$ -PCW, $MgAl_2O_4$ -PBW, $MgAl_2O_4$ -ES, $MgAl_2O_4$ -Esα. 94

Figura 68. Gráfico de Absorbancia de 200 a 600 nm para los aluminatos de estroncio obtenidos por diferentes métodos de síntesis, $SrAl_2O_4$ -P, $SrAl_2O_4$ -PCW, $SrAl_2O_4$ -PBW, $SrAl_2O_4$ -ES, $SrAl_2O_4$ -Esα. 95

Figura 69. Gráficos de T_{auc} para la determinación de los E_g directo (a) e indirecto (b), para los materiales sintetizados por los diferentes método: $SrAl_2O_4$ -P, $SrAl_2O_4$ -PCW, $SrAl_2O_4$ -PBW, $SrAl_2O_4$ -ES, $SrAl_2O_4$ -Esα. 95

Figura 70. Gráfico de Absorbancia de 200 a 600 nm para los aluminatos de bario obtenidos por diferentes métodos de síntesis, BaAl ₂ O ₄ –P, BaAl ₂ O ₄ –PCW, BaAl ₂ O ₄ –PBW, BaAl ₂ O ₄ –ES, BaAl ₂ O ₄ –Esα.	96
Figura 71. Gráficos de Tauc para la determinación de los Eg directo (a) e indirecto (b), para los materiales sintetizados por los diferentes método: BaAl ₂ O ₄ –P, BaAl ₂ O ₄ –PCW, BaAl ₂ O ₄ –PBW, BaAl ₂ O ₄ –ES, BaAl ₂ O ₄ –Esα.	96
Figura 72. Espectros de emisión de Fotoluminiscencia de los materiales biomodificados.	98
Figura 73. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato MgAl ₂ O ₄ -P bajo radiación UV a 254 nm de 4400 μA cm ⁻² .	100
Figura 74. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado MgAl ₂ O ₄ -PBW bajo radiación UV a 254 nm de 4400 μA cm ⁻² .	100
Figura 75. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado MgAl ₂ O ₄ -PCW bajo radiación UV a 254 nm de 4400 μA cm ⁻² .	101
Figura 76. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado BaAl ₂ O ₄ -P bajo radiación UV a 254 nm de 4400 μA cm ⁻² .	102
Figura 77. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado BaAl ₂ O ₄ -PBW bajo radiación UV a 254 nm de 4400 μA cm ⁻² .	102
Figura 78. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado BaAl ₂ O ₄ -PBW bajo radiación UV a 254 nm de 4400 μA cm ⁻² .	103
Figura 79. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado SrAl ₂ O ₄ -P bajo radiación UV a 254 nm de 4400 μA cm ⁻² .	104
Figura 80. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado SrAl ₂ O ₄ -PBW bajo radiación UV a 254 nm de 4400 μA cm ⁻² .	104
Figura 81. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado SrAl ₂ O ₄ -PCW bajo radiación UV a 254 nm de 4400 μA cm ⁻² .	105
Figura 83. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato MgAl ₂ O ₄ -P.	107

Figura 84. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato $MgAl_2O_4$ -PBW.	108
Figura 85 Gráfico de Mott Schottky para el aluminato $MgAl_2O_4$ -PCW.	108
Figura 86. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato $SrAl_2O_4$ -P	109
Figura 87. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato $SrAl_2O_4$ -PBW	109
Figura 88. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato $SrAl_2O_4$ -PCW	110
Figura 89. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato $BaAl_2O_4$ -P	110
Figura 90. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato $BaAl_2O_4$ -PBW	111
Figura 91. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato $BaAl_2O_4$ -PCW.	111
Figura 92. Diagrama de bandas propuesto para los aluminatos estudiados, obtenidos vía estado sólido con y sin presencia de una segunda fase, así como los biomodificados mediante la síntesis de Pechini.	112
Figura 93. Pruebas de evolución de hidrógeno vía fotocatalítica de los materiales biomodificados.	114

Listado de Tablas

Tabla 1. Aportación de CO ₂ y otros gases liberados a la atmósfera al efecto invernadero. ...	5
Tabla 2. Información general de las capacidades de energéticas en un nivel mundial de las diferentes fuentes de energía renovables ⁶	7
Tabla 3. <i>Poder calorífico de los combustibles más utilizados en la actualidad.</i> (The National Institute of Standards and Technology, 2011).....	30
Tabla 4. Listado de materiales sintetizados vía estado sólido, nomenclatura asignada y temperatura de obtención.....	36
Tabla 5. Valores de energía de banda prohibida determinados mediante los gráficos de Tauc y área superficial determinada por el método BET, para los aluminatos MAl ₂ O ₄ (M = Mg, Sr, Ba) y MAl ₂ O ₄ : X (M = Mg, Sr, Ba; X = α, β y γ) sintetizados vía estado sólido.	69
Tabla 6. Resultados obtenidos de las pruebas de Cronoamperometría (ON/OFF) bajo radiación UV a 254 nm de los aluminatos puros y con presencia de una segunda fase, sintetizados vía estado sólido.	70
Tabla 7. Valores de E _g , bandas de valencia y conducción obtenidas a partir de los gráficos de Mott-Schottky y UV-Vis para los materiales obtenidos vía estado sólido.....	79
Tabla 8. Resultados obtenidos de pruebas de evolución de hidrógeno para los aluminatos sintetizados vía estado sólido.	84
Tabla 9. Valores de energía de banda prohibida determinados mediante los gráficos de Tauc, área superficial determinada por el método BET y tamaño de cristal para los aluminatos biomodificados: MgAl ₂ O ₄ PCW, MgAl ₂ O ₄ PBW, SrAl ₂ O ₄ PCW, SrAl ₂ O ₄ PBW, BaAl ₂ O ₄ PCW y BaAl ₂ O ₄ PBW.	97

Tabla 10. Resultados obtenidos de las pruebas de cronoamperometría (ON/OFF) bajo radiación UV a 254 nm de los aluminatos puros y con presencia de una segunda fase, sintetizados vía estado sólido.	106
Tabla 11. Valores de E_g , bandas de valencia y conducción obtenidas a partir de los gráficos de Mott-Schottky y UV-Vis para los materiales obtenidos vía Pechini.....	112
Tabla 12. Evolución de hidrógeno de los aluminatos biomodificados sintetizados vía Pechini.	113

Índice de ecuaciones y reacciones

(1) Reacción general de la producción de hidrógeno mediante el rompimiento de la molécula del agua.....	9
(2) Ecuación de Corriente	11
(3) Ecuación de Resistividad.....	11
(4) Ecuación de Resistividad Electronica (en relación a la movilidad eletrónica).....	11
(5) Ecuación de Campo Eléctrico.....	11
(6) Ecuación de Densidad de Corriente	12
(7) Reacción de reducción de la molécula del agua.....	16
(8) Reacción de oxidación de la molécula del agua	16
(9) Ecuación de la Energía libre de Gibbs.....	16
(10) Reacción del proceso de producción de H ₂ vía fotocátalisis a partir de la molécula del agua sobre TiO ₂	16
(11) Reacción de oxidación de la molécula de agua sobre TiO ₂	16
(12) Reacción de reducción de la molécula de agua sobre TiO ₂	16
(13) Reacción global de la oxidoreducción de la molécula del agua	16
(14) Reacción de obtención de MgAl ₂ O ₄ vía estado sólido.....	34
(15) Reacción de obtención de SrAl ₂ O ₄ vía estado sólido.....	34
(16) Reacción de obtención de BaAl ₂ O ₄ vía estado sólido	34
(17) Ley de Bragg.....	41
(18) Ecuación de Scherer	43
(19) Ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET).....	43
(20) Ecuación de BET para su análisis	44

(21) Ecuación para la determinación de la pendiente de BET	44
(22) Ecuación para la determinación de la intercepción de BET	44
(24) Ecuación para el cálculo de C (constante de BET) 44	
(25) Ecuación para la detemrinación del área de sección transversal molecular efectiva....	45
(26) Conversión de V_{mon} a cantidad de moles n_m para determinación de área superficial....	45
(27) Ecuación de Área superficial (A_s)	45
(28) Ecuación de Corriente de la Serie de Taylor.....	53
(29) Ecuación de Impedancia utilizando la Ley de Ohm	54
(30) Representación de la Impedancia en coordenadas polares.....	54
(31) Representación de la Impedancia en el plano cartesiano.....	54
(32) Ecuación de Mott Schottky.....	56
(33) Ecuación para la determinación de bandas de conducción y valencia a partir de E_g	57
(34) Ecuación para la determinacion de la relajación de la fotocorriente	58
(35) Ecuación para la determinación de la eficiencia cuántica de la evolución de H_2	59

1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se explica el panorama actual energético, la importancia de desarrollar nuevas tecnologías como la producción de hidrógeno vía fotocatalítica los principios de esta, así como el uso de semiconductores como fotocatalizadores y trabajos reportados hasta el momento dentro del área de estudio de este trabajo.

1.1 SITUACIÓN ENERGÉTICA MUNDIAL

En la actualidad la humanidad se enfrenta a diversos retos, entre ellos el cambio climático y el desarrollo económico, en los que el factor energético es uno de los más importantes, debido a que representan las principales causas de los problemas ambientales, sin embargo es un factor esencial para el desarrollo económico y social en el mejoramiento de la calidad de vida en todos los países.

El consumo mundial en 1990 fue alrededor de 1 billón de gigawatts y actualmente se registra un consumo aproximado de 10 billones de gigawatts. Este crecimiento es el resultado de un desarrollo de la economía global (Figura 1Figura 1. Consumo energético mundial 2000-2014 ²)¹.

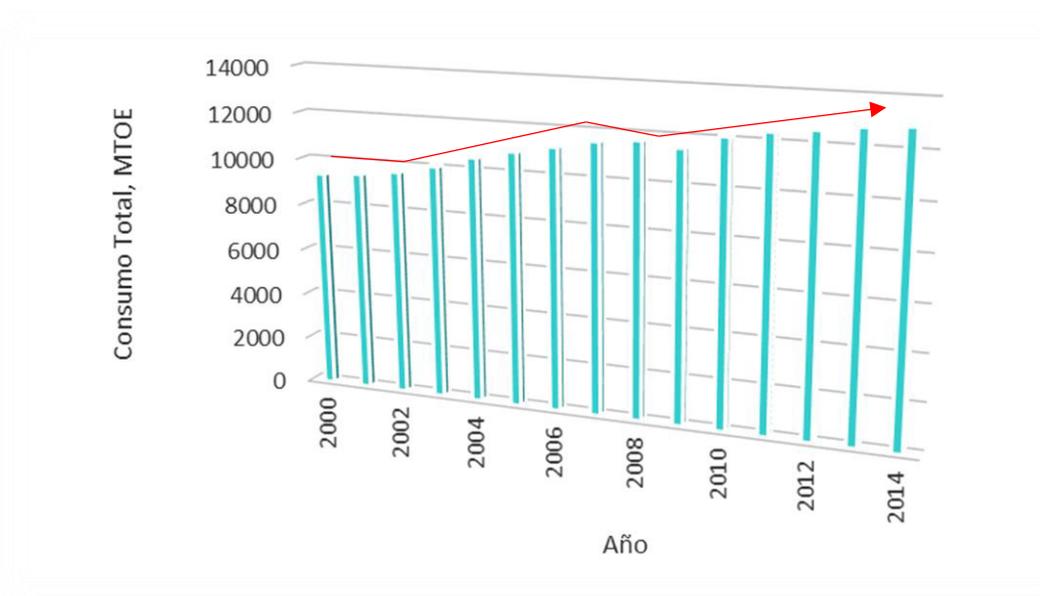


Figura 1. Consumo energético mundial 2000-2014 ².

En 2013, la producción energética mundial primaria fue de un total de 13,611.81 millones de toneladas equivalentes de petróleo (MMtep) (Figura 2), un 2.3% mayor que en el 2012. De los cuales, los países con una mayor aportación fueron China, Estados Unidos, Rusia, Arabia Saudita e India, con aportaciones del 19.2%, 13.2%, 9.8%, 4.5% y 3.8%, respectivamente; entre los que México se encontró en el décimo tercer lugar, con una aportación del 1.6% a la producción mundial total³.

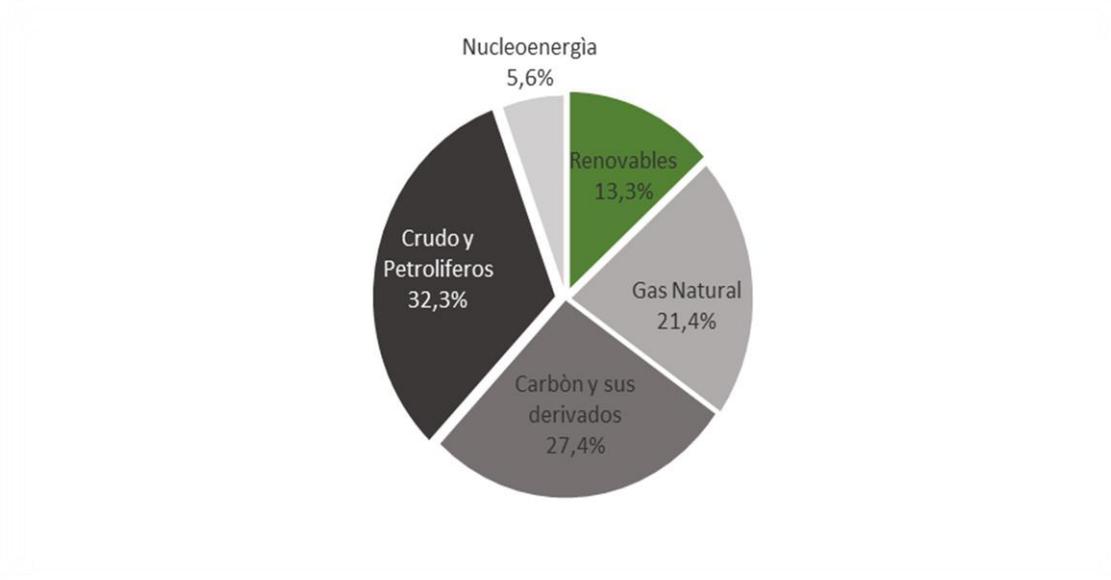


Figura 2. Producción mundial de energía primaria, 2013 13,611.81 MMtep³.

Este 1.6% representó un total de 8,826.15 PJ en 2014, un 2.1% menor respecto a 2013, del total producido en México durante el 2014 (Figura 3), del cual más del 90% proviene de combustibles fósiles (Petróleo, Carbón, Gas Natural, Nuclear) a diferencia de la aportación de energías renovables (Eólica, Hidroenergía, Geoenergía, Solar, Biomasa y Biogás), que tan sólo representan un 7.6% de la aportación total nacional³.

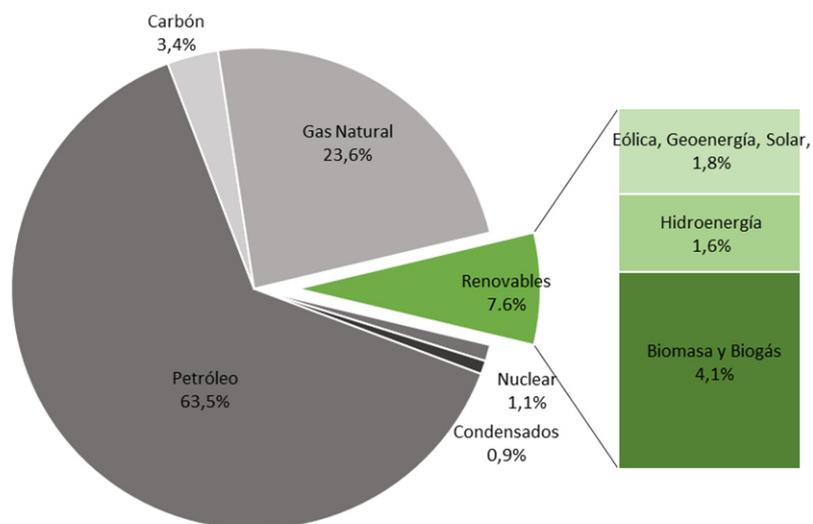


Figura 3. Producción energética primaria nacional (Petajoules), 2014³

Siendo uno de los recursos de mayor importancia para el desarrollo social, en las últimas décadas, debido al desarrollo de la humanidad y el rápido crecimiento de muchos países, se ha desencadenado un aumento considerable en el consumo energético, tendencia que se espera siga en aumento, por lo que el consumo energético de manera insostenible es una de las principales causas del deterioro ambiental, incluyendo la sobreexplotación y la contaminación ocasionada por el uso de energías provenientes de fuentes fósiles. En el año 2013 se reportó un consumo menor que el 20%, para las energías renovables (Figura 4), lo que sigue dando lugar al aumento en el uso de los combustibles fósiles.

Sin embargo, no sólo se enfrenta el problema del abastecimiento, sino también la principal causa de contaminación ambiental. En la Figura 2, se observa que alrededor de un 80% de la energía producida en el nivel mundial proviene de fuentes fósiles como el carbón, el gas y el petróleo.

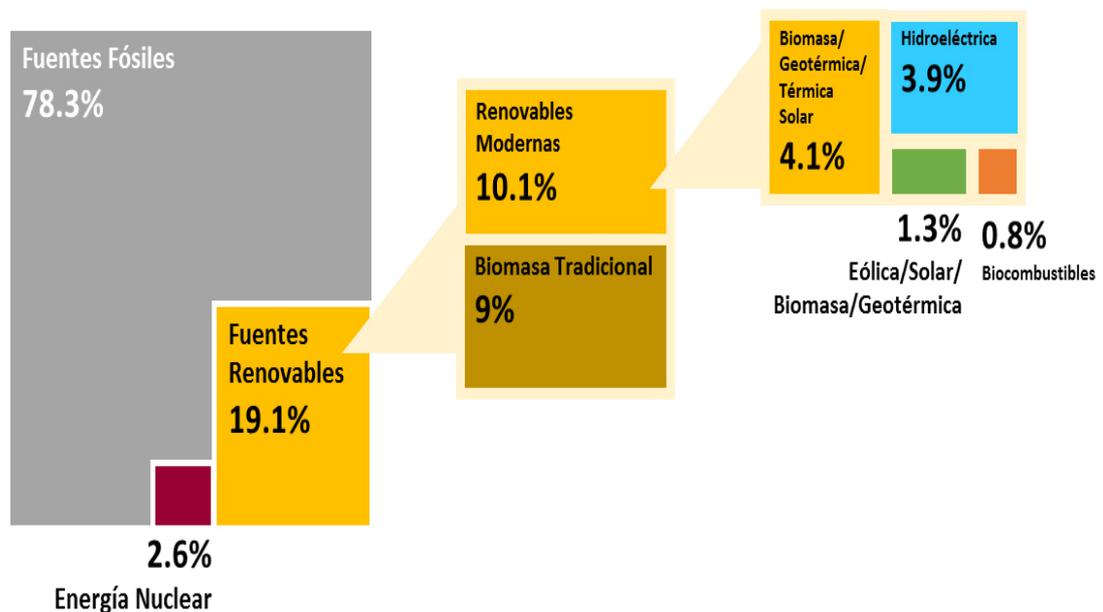


Figura 4. Consumo Final Global de Energías Renovables, 2013⁴.

Existen diversos problemas en el uso de los combustibles fósiles, debido a que además de no ser infinitos, no son renovables y principalmente que representan la mayor fuente de generación de CO₂ a la atmósfera.

En recientes años se ha observado un importante incremento en la contaminación ambiental lo que representa un peligro para la salud humana, así como al ambiente. Esto como resultado directo del consumo energético que en su mayoría proviene de la combustión de fuentes fósiles, que liberan grandes cantidades de contaminantes a la atmosfera como son: SO_x , NO_x , N_xO_y , partículas, CO y CO_2 , responsables de serios problemas ambientales. En el caso del CO_2 , en particular, se registró un incremento de casi cero a 22×10^{12} kg/año en el periodo de 1890 a 2009.

Estas elevadas concentraciones de CO_2 , en contribución con otros gases contaminantes, como se muestra en la Tabla 1, contribuyen alrededor del 55% al efecto invernadero, principal causa del incremento en la temperatura, que ha tenido un incremento de 0.85 °C desde el siglo XIX y se espera que esta cifra continúe en aumento para el siguiente siglo. Aunque parece poco, es importante considerar que el mayor incremento en la temperatura se registró durante las últimas décadas, en las que 14 de los 15 años más calientes registrados en la historia han sido durante el último siglo; sin embargo, en algunos lugares del planeta el incremento es mucho más notorio que en otros. Un ejemplo de esto es el caso del Ártico, donde se ha dado una alza en su temperatura convirtiéndose cada vez más caluroso durante los últimos 60 años, por lo que se estima que a este paso podría estar sin glaciares para el año 2040.

Tabla 1. Aportación de CO_2 y otros gases liberados a la atmósfera al efecto invernadero.

	Contribución al calentamiento global	Tiempo de vida	Capacidad de almacenamiento de calor
Dióxido de carbono, CO_2	55%	50- 500 años	/
Metano	32%	12 años	28 X CO_2
Óxido Nitroso, N_2O	6%	120 años	265 X CO_2
Halocarbonos y Gases Fluorinados	7%	miles de años	1-10 000 X CO_2

Otro de los daños relacionados con el cambio climático es la pérdida de una gran diversidad de especies, tanto marinas como terrestres, que a consecuencia de este cambio del clima se ven forzadas a emigrar hacia otros lugares, incrementando su posibilidad de extinción y alterando los ecosistemas. Además algunas especies de insectos han emigrado invadiendo nuevos lugares siendo los principales responsables de transmitir enfermedades como el dengue, la fiebre amarilla, la malaria, el chikungunya, entre otras, en lugares donde antes no se tenían estos tipos de enfermedades, lo que genera graves problemas de salud. Otro problema han sido las fuertes lluvias registradas que ocasionan severas inundaciones, ocasionando además de daños físicos y pérdida de miles de vidas, también afecta a miles de campos fértiles, generando escasez de alimentos. Esto solo por mencionar algunas de las consecuencias del cambio climático⁵.

De acuerdo con esto, se ha realizado una gran cantidad de esfuerzos para contrarrestar los daños ocasionados; sin embargo, no sólo es necesario corregir el daño, sino que es de vital importancia generar nuevas fuentes de energía que sean renovables y con bajas o cero emisiones de contaminantes.

1.2 USO DE ENERGÍAS RENOVABLES

Actualmente, la Agencia Internacional de Energía (IEA), considera diversos escenarios para las energías renovables, que contemplan distintos niveles de compromiso respecto a las políticas gubernamentales dirigidas a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y a la diversificación del portafolio energético. En este sentido, se prevé una expansión rápida en el uso de las energías renovables actuales hacia 2035. Se espera que el suministro de energía renovable (hidráulica, eólica terrestre y marina, solar, geotérmica, de los océanos y biomasa moderna) se incremente de 840 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtpe) en 2008 a una participación en el intervalo de 1,900 Mtpe a 3,250 Mtpe en 2035, en función de los diferentes escenarios. Sin embargo, dentro de todas estas energías

renovables, la energía solar presenta un mayor potencial en la generación de energía, de acuerdo con la Tabla 2, donde se muestran las diferentes energías renovables de la actualidad y su capacidad de generación energética, en el nivel mundial.

Tabla 2. Información general de las capacidades de energéticas a nivel mundial de las diferentes fuentes de energía renovables⁶.

Fuente energética	Poder energético (TW)	Observaciones
Eólica	4	Representa 10-15% del potencial técnico global en instalaciones dentro y fuera del mar.
Hidroeléctrica	1-2	Cuenta con un potencial restante de 0.5 TW sin explotar.
Mareomotriz	<2	
Geotérmica	12	Solo puede explotarse una pequeña fracción del total disponible.
Biomasa	10	Requiere del 10% de la superficie total del planeta para ser cubierto con pasto varilla (<i>panicum virgatum</i>).
Nuclear	10	Requiere la construcción de una planta de potencia de pico de 1 GW cada 35 h para los próximos 40 años. Los suministros de uranio finitos implican necesidad de neutrones rápidos o reactores de torio
Solar	>20	Requiere 0.6 % de la superficie de la tierra para ser cubierto con celdas solares eficientes en un 10%; La energía solar total que llega a la superficie terrestre es de 120.000 TW

En 2014, de la producción total primaria energética en México sólo el 7.6% correspondió a energías renovables; del cual, en menos del 1% se utilizó la energía solar como fuente primaria (fotovoltaica, solar térmica), se estima que este porcentaje crecerá de un 7.6% a un 35% para el año 2026⁷.

Entre las diferentes energías renovables, la energía proveniente del sol representa una alternativa viable y prometedora; ya que, además de ser una energía limpia, es infinita y con

un alto poder energético, ya que en tan solo 1 hora ($4.3 \times 10^{20} \text{J}$) es capaz de proveer a la tierra la energía necesaria para cubrir las necesidades mundiales de 1 año ($3.51 \times 10^{14} \text{J}$ en 2012) ^{8,9}.

De acuerdo con la ubicación geográfica de México (entre los 14° y 33° de latitud septentrional), se tiene una capacidad muy grande de aprovechamiento de este recurso, ya que la irradiación global media diaria en el territorio nacional es de alrededor de 5.5 kWh/m^2 , colocando al país dentro de los primeros lugares en el mundo. El Instituto de Investigaciones Eléctricas ha realizado estudios respecto al potencial de aprovechamiento de la energía solar térmica de concentración y ha estimado un potencial medio aprovechable en el corto plazo en las zonas norte y noroeste del país de $1,653 \text{ MW}^7$.

Durante las últimas décadas se han desarrollado diversas tecnologías para el aprovechamiento de la energía solar como fuente primaria de energía, como es el caso de las celdas solares, la energía térmica solar y la producción de hidrógeno vía fotocátalisis bajo radiación solar.

La producción de hidrógeno ha cobrado gran importancia en la última década, en especial con potencial aplicación como vector energético.

En la actualidad, el hidrógeno se produce industrialmente, a partir de hidrocarburos, como es el caso del metano, pero para poder hablar del desarrollo de un proceso de producción de hidrógeno desde el punto de vista ambiental, es necesario que la obtención de este combustible sea de manera amigable con el medio ambiente y sin generar subproductos que dañen el medio ambiente, como es el caso de la obtención vía fotocátalisis a partir de la separación de la molécula del agua usando una fuente de energía natural como el sol. Por todo lo anterior, la producción de hidrógeno vía fotocátalisis se plantea como una tecnología viable, prometedora y amigable con el medio ambiente.

De acuerdo con las consideraciones antes mencionadas, el uso de la energía solar para la conversión de agua en hidrógeno vía fotocatalítica parece ser una propuesta muy atractiva,

debido a que el agua es una abundante y se cuenta con el recurso necesario. De acuerdo con los cálculos realizados, se estima que $\sim 3.5 \times 10^{13}$ L de agua es suficiente para almacenar el consumo energético mundial de 1 año (4.7×10^{20} J) en hidrógeno. Esto corresponde a un 0.01 % del agua de lluvia en un año o un 0.000002% del total de agua en los océanos del mundo¹⁰.

1.3 PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO VÍA FOTOCATALÍTICA: PRINCIPIOS BÁSICOS

La producción de Hidrógeno mediante el rompimiento de la molécula del agua vía fotocatalisis empleando diversos semiconductores como fotocatalizadores ha recibido gran aceptación durante las últimas décadas, debido a su potencial energético además de un gran interés económico y medioambiental, ya que el uso del H₂ como combustible no genera subproductos contaminantes. En el 1970 Fujishima y Honda demostraron el potencial del semiconductor TiO₂ para la separación de la molécula del agua^{11,12};

La reacción general de la producción de hidrógeno mediante el rompimiento de la molécula del agua se describe de la siguiente manera:



Este proceso fotocatalítico de la separación de la molécula de agua bajo radiación solar o ultravioleta, sobre un fotocatalizador semiconductor envuelve tres pasos principales: (i) la absorción de fotones irradiados sobre las partículas semiconductoras, que poseen una energía superior a la energía de la banda prohibida, lo que permite dar lugar a la generación de electrones (e⁻) y huecos (h⁺); (ii) separación de estas cargas fotogeneradas seguida de la migración de las mismas hacia la superficie de las partículas del semiconductor; (iii) se da la reacción entre las cargas fotogeneradas que emigraron a la superficie con las moléculas de agua que se encuentran en la interface semiconductor/agua (Figura 5) y a su vez, se da un proceso simultáneo de recombinación del par hueco electrón, disminuyendo la eficiencia en

el proceso de fotocatalisis; es por eso que se han desarrollado diversos materiales que puedan cumplir con características que logren un aumento en la eficiencia ¹³.

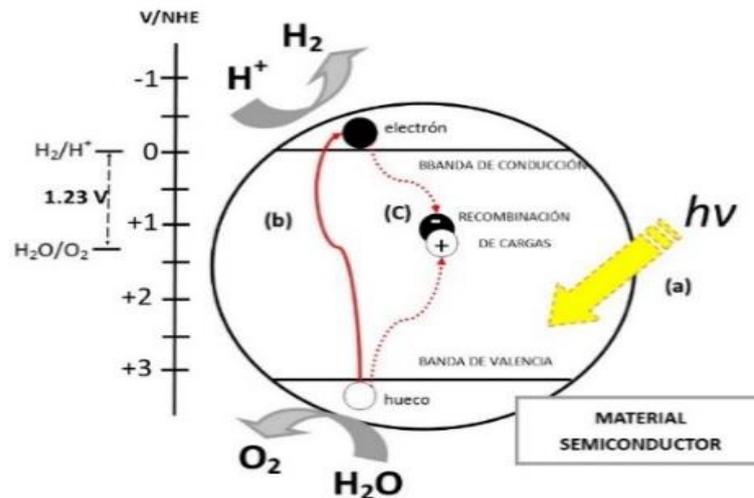


Figura 5. Proceso fotocatalítico de la separación de la molécula de agua bajo radiación.

1.4 MATERIALES SEMICONDUCTORES

La materia del estado sólido ha sido clasificada en tres grupos principales; los materiales aisladores, los semiconductores y los metales, los que presentan diferentes características y se diferencian entre sí de acuerdo con su grado de resistividad eléctrica.

Los semiconductores son aquellos que presentan una resistividad eléctrica mayor (10^{14} - 10^{22} ohmios·cm) y, por lo tanto, tienen un potencial para conducir electricidad muy bajo. A diferencia de los metales, que poseen una resistividad muy baja (10^{-6} - 10^{-4} ohmios·cm) característica que los hace excelentes conductores. En 1873 W. Smith observó el fenómeno denominado como fotoconductividad, que consiste en la disminución de la resistencia eléctrica bajo la influencia de la luz. Sin embargo, no fue hasta los años 30's que se aplicó esta propiedad a la fabricación de las primeras celdas fotoeléctricas semiconductoras.

Tomando en cuenta que la corriente está dada por el Voltaje entre la Resistividad del sólido, la sustitución de un sólido por otro, manteniendo el voltaje V constante, producirá una corriente I distinta (2), debido a que la resistencia eléctrica es proporcional a la resistividad ρ y, por tanto, varía de un sólido a otro, de acuerdo con la expresión (3), donde ρ es la resistividad de la muestra, l la longitud y A el área de su sección.

$$I = V/R \quad (2)$$

$$R = \frac{\rho \times l}{A} \quad (3)$$

La corriente es un fenómeno macroscópico resultante del transporte de cargas eléctricas por un alto número de portadores, que pueden ser, según el caso, electrones o huecos, por lo que existe una relación íntima entre la resistividad eléctrica y el número de portadores que participan en el proceso de conducción. Por ello es importante conocer el comportamiento de los portadores, si se quiere comprender los procesos eléctricos en los sólidos. Se puede definir la resistividad eléctrica como (4):

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \quad (4)$$

Donde n es la concentración de electrones (número/cm³) en el sólido, e es la carga eléctrica de un electrón y μ la movilidad; es decir, la velocidad de un electrón v por unidad de campo eléctrico aplicado. Las unidades de movilidad se expresan en cm³/voltio-segundo. De acuerdo con esto, es posible definir el campo eléctrico F como (5):

$$F = \frac{v}{l} \quad (5)$$

Combinando las ecuaciones (2),(3), (4) y (5) se obtiene:

$$\vec{j} = \frac{\vec{I}}{A} = ne\mu\vec{E} = ne\vec{v} \quad (6)$$

Esto indica que en los sólidos la densidad de corriente j es proporcional a la concentración de electrones n y que cuando la resistividad es más alta, menor es el número de electrones que participan en la conductividad. Por tanto se tiene, en orden descendente, que:

$$n \text{ (metales)} \rightarrow n \text{ (semiconductores)} \rightarrow n \text{ (aisladores)}$$

Entre los metales y los semiconductores existe una diferencia muy marcada, pues en los primeros no existe una variación muy marcada de la concentración de electrones en relación con el cambio de temperatura, mientras que en los segundos existe un aumento exponencial del número de electrones al aumentar la temperatura.

De acuerdo con las reglas de la mecánica cuántica, se han establecido los diferentes niveles de energía y las energías correspondientes a los electrones de un átomo cualquiera. Cada elemento, de acuerdo con su carga nuclear y con el número de electrones, posee un esquema característico de niveles de energía. Esto puede explicarse de acuerdo con la Teoría de bandas, que establece que los electrones deslocalizados pueden moverse con libertad a través de las bandas (orbitales moleculares con energías similares agrupados), que se forman por el traslape de los orbitales moleculares. Estos niveles energéticos llenos con una energía similar constituyen la banda de valencia, que se encuentra en el inferior y la banda superior, conocida como banda de conducción, corresponde con los niveles de energía superiores, que se encuentran vacíos (Figura 6)¹⁴.

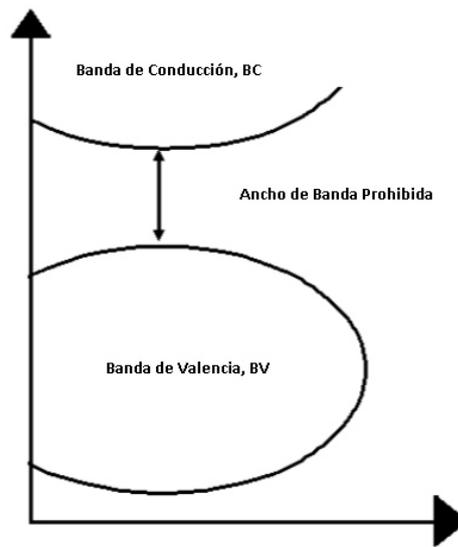


Figura 6. Diagrama de la Teoría de Bandas

Los semiconductores tales como el silicio y el germanio presentan una composición electrónica $ns^2 np^2$ muy parecida a la del diamante. La diferencia reside en el ancho de la banda prohibida, que es menor en el silicio y en el germanio que en el diamante. Ello permite la ocupación electrónica de niveles en la banda de conducción a temperaturas razonablemente bajas¹⁵.

La teoría de bandas de energía permite apreciar las diferencias entre los semiconductores, los metales y los aisladores (Figura 7). Como ejemplo, se tiene el caso de los metales, en los que la banda de valencia y la banda de conducción son adyacentes y la cantidad de energía necesaria para promover un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción es casi despreciable, esta libertad de movimiento de los electrones explica que los metales sean tan buenos conductores. De acuerdo con esto, se puede explicar que la conductividad eléctrica de un sólido depende del espaciamiento y del estado de ocupación de las bandas de energía¹⁴.



Figura 7. Comparación de los diagramas de bandas de los diferentes tipos de sólidos.

En los semiconductores los fenómenos físicos de interés se deben a transiciones electrónicas que se producen entre las bandas de valencia y de conducción. Dichos procesos son de interés dentro en diversas aplicaciones, como la fotocatalisis.

1.5 USO DE SEMICONDUCTORES EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS

El proceso de fotocatalisis sobre partículas semiconductoras, se puede resumir en tres pasos básicos y generales, los que involucran: (1) la absorción de fotones en las partículas del semiconductor; (2) la separación de las cargas fotogeneradas; (3), por último, se llevan a cabo las reacciones en la superficie entre las cargas fotogeneradas y los compuestos en contacto con la superficie, en este caso la molécula de agua (H_2O). Estos pares de huecos y electrones pueden también, a su vez, recombinarse formando nuevamente una partícula neutra, sin participar en las reacciones químicas.

En el caso de la aplicación de fotocatalisis para producción de hidrógeno a partir del rompimiento de la molécula del agua, es muy importante que la banda de conducción tenga un valor más negativo que el potencial de reducción del agua para producir hidrógeno, y la banda de valencia debe tener un valor más positivo que el potencial de reducción para producir el oxígeno, como se ilustra en la Figura 8. Además de esto el proceso de fotocatalisis debe ser estable en una solución acuosa, bajo condiciones de foto irradiación.

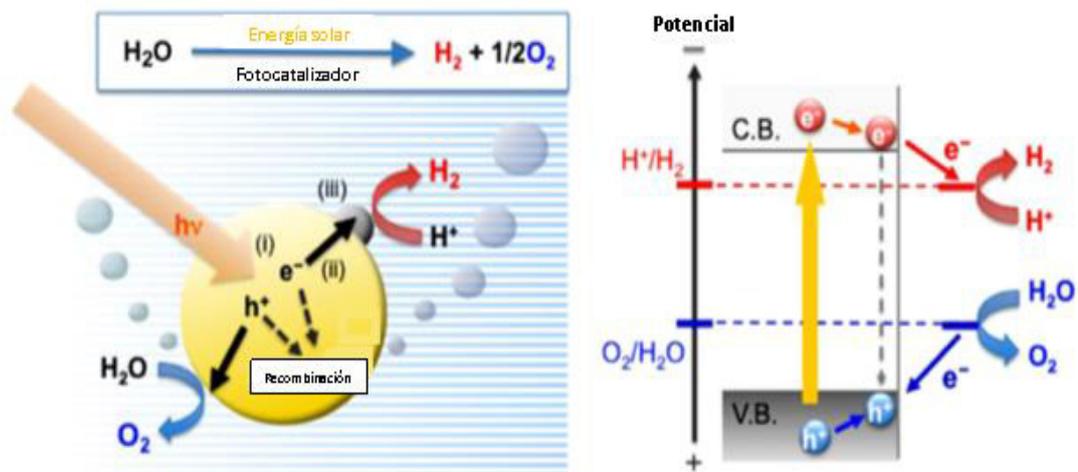


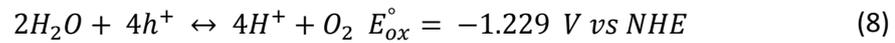
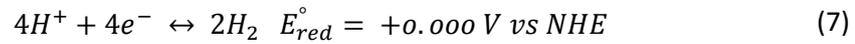
Figura 8. Ilustración de la producción de hidrógeno mediante el rompimiento de la molécula del agua vía fotocatalisis sobre un material semiconductor. ¹⁶

Para llevar a cabo el rompimiento de la molécula del agua en H_2 y O_2 , es necesario un cambio en la energía libre de Gibbs de 237 kJ/mol o 1.23 eV.

Sin embargo, el desarrollo de materiales semiconductores que cumplen todas estas especificaciones no es sencillo; debido a que, además de tener un potencial suficientemente negativo en la banda de conducción para generar el hidrógeno y suficientemente positivo para generar el oxígeno, también debe tener un ancho de banda suficiente para absorber en todo el intervalo del espectro de radiación solar.

Como se ha mencionado anteriormente, para facilitar la reacción de oxidación la banda de valencia debe tener un potencial más positivo que 1.23 eV a pH 0 y la banda de conducción debe tener un valor más negativo de 0 V vs NHE a pH 0, por lo que para poder llevar a cabo ambas reacciones redox para romper la molécula del agua el material debe tener una energía suficiente; sin embargo, los materiales semiconductores con anchos de banda menores requieren un mayor voltaje o agentes reductores externos para poder llevar a cabo las reacciones. Por lo tanto, lo ideal es tener un material con un ancho de banda mayor que

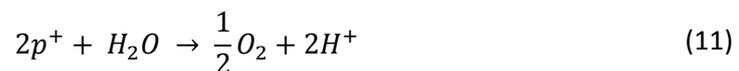
1.23 eV pero menor que 3.5 eV con la finalidad de que pueda tener actividad fotocatalítica bajo todo el espectro de la radiación solar. Ambas reacciones de oxidación y de reducción ocurren de acuerdo con las siguientes reacciones:



Donde el cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción total de rompimiento de la molécula del agua está dada por la expresión:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (9)$$

A una temperatura (298 K) y concentraciones (1mol/L, 1bar) estándar, con un voltaje electroquímico de la celda ΔE de -1.229 V que corresponde a una energía libre de Gibbs de *237 kJ/mol H_2 lo que demuestra que la reacción de separación de la molécula del agua no es un proceso favorecido termodinámicamente, por lo que para poder llevar a cabo la reacción se debe incidir una energía externa. De acuerdo con el trabajo reportado por Fujishima y Honda, sugieren que bajo la radiación en el intervalo visible del espectro solar es posible llevar a cabo la reacción de descomposición del agua mediante el uso de un semiconductor (TiO_2), sin la aplicación de un potencial externo, de acuerdo con las siguientes reacciones¹²:



Obteniendo como reacción global:



A lo largo de los últimos años se han estudiado diversos materiales semiconductores para su aplicación en la producción de hidrógeno; algunos de estos son: los tantalatos como el NaTaO_3 , LiTaO_3 , KTaO_3 , $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{B}_2\text{O}_{12}$, AgTaO_3 ¹⁷⁻²¹, composites de diferentes materiales como NiO/CdS@ZnO ²² o CdS/Au/TiO_2 ²³, Ferritas como NiFe_2O_4 ²⁴, o algunos aluminatos como ZnAl_2O_4 ²⁵; así mismo, otros semiconductores con estructura tipo espinela, como: CuM_2O_4 (M= Al Cr, Mn, Fe y Co) ²⁶.

Existen diversos factores que se ha demostrado tienen una influencia en la actividad fotocatalítica de los materiales semiconductores. Algunos de los más importantes son la cristalinidad, que se ha reportado que incrementa la actividad fotocatalítica debido a que se reduce la presencia de defectos que actúan como sitios para la recombinación de las cargas fotogeneradas disminuyendo así la actividad fotocatalítica del material ²⁷. Por otro lado el área superficial ha demostrado ser un factor de influencia en la actividad fotocatalítica. Aunque no en todos los casos es un factor determinante, este parámetro afecta en la transferencia de las cargas hacia la superficie y la separación de las mismas de manera que a menor tamaño de partícula y por ende una mayor área superficial se tiene una mayor facilidad de transferencia de las cargas, además de incrementar la cantidad de sitios activos donde se pueden llevar a cabo las reacciones redox de la molécula del agua²⁸.

Así mismo, la morfología del material ha demostrado ser un factor importante en la eficiencia del material, ya que ciertas morfologías ayudan facilitando la transferencia de las cargas fotogeneradas aumentando así la eficiencia de los materiales²⁹.

De acuerdo con esto, el catalizador debe cumplir ciertas características: primero debe tener un bajo valor E_g , para absorber tanta luz como pueda en la región visible y los procesos de reflexión o dispersión de la luz deben evitarse y segundo, el semiconductor debe tener una alta eficiencia en la generación de cargas excitadas a partir de los fotones absorbidos.

1.6 LOS ALUMINATOS

Dentro de los diferentes óxidos metálicos se encuentran los aluminatos con formula general: $A^{2+}B_2^{3+}O_4$, con una estructura tipo espinela, los que presentan una estructura cristalina cubica perteneciente al grupo espacial $Fd\bar{3}m$, que se encuentra formada por 32 átomos de oxígeno con los cationes ubicados en posiciones tetraédricas y octaédricas en un arreglo compacto. En las estructuras tipo espinela normales se encuentran 8 sitios tetraédricos ocupados por los metales con cargas divalente, y 16 sitios octaédricos se encuentran ocupados por los iones metálicos trivalentes. En el caso del $MgAl_2O_4$, éste presenta una estructura cubica, en la que los iones Mg^{2+} se encuentran localizados en los sitios tetraédricos (punto de simetría $\bar{4}3m$) y los iones Al^{3+} en los sitios octaédricos (punto de simetría $3m$).

Unas de las características de la espinela $MgAl_2O_4$, es la presencia de una gran cantidad de defectos intrínsecos durante el crecimiento de los cristales. En cristales sintéticos, aproximadamente un 30% de los sitios de Mg y Al presentan inversión, lo que genera una gran cantidad de defectos catiónicos de anti sitio. Como consecuencia de este efecto, se crea una gran cantidad de defectos intrínsecos que actúan como centros de captura de cargas fotogeneradas (electrones/huecos)³⁰, donde un sitio de Mg^{2+} que se coloca en un sitio de Al^{3+} actúa como una trampa para los electrones y un Al^{3+} que se coloca en un sitio de un Mg^{2+} actúa como una trampa para los huecos. Así, mismo existe otro tipo de vacancias como las de oxígeno, las cuales funcionan como defectos centrales-F y que a su vez actúan como trampas de electrones³¹.

Además, es importante mencionar que el aluminio es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre (8%), se obtiene a partir de la bauxita y otros minerales de gran abundancia, de donde se extrae la alúmina, que se utiliza como materia prima para la obtención del aluminio³². Estos materiales presentan una alternativa viable; ya que, además de su abundancia, tienen diversas propiedades como una alta estabilidad, tienen un mayor

brillo, además presentan un efecto de fosforescencia de alta persistencia cuando se encuentran dopados con diferentes cationes metálicos de tierras raras como Eu^{2+} , Dy^{3+} y Nd^{3+} ^{33,34}. Este efecto de fotoluminiscencia se produce como resultado de un cambio de nivel de energía de los electrones fotogenerados al irradiar el material con una fuente de luz, cuando estos electrones que se encuentran en niveles superiores de energía regresan a niveles más bajos liberan radiación en forma de luz. Este proceso está relacionado con la generación de una gran cantidad de cargas fotogeneradas, por lo que son ampliamente utilizados para diversos fines, como es el caso de la pintura luminosa en señalamientos, aeropuertos, edificios y productos cerámicos, así como en pigmentos fosforescentes, rutas de escape y otras aplicaciones como en tintes para la industria textil y aplicaciones ópticas³⁵.

Actualmente se reporta su aplicación en la degradación de contaminantes vía fotocatalisis con eficientes resultados, como el aluminato de magnesio (MgAl_2O_4), para el que se reporta un valor de energía de banda prohibida (E_g) de 4.13 eV. Se aplicó en la degradación del colorante rojo de metilo 4BL, obteniendo un 95.% de degradación³⁶ y el Aluminato de Calcio dopado con tierras raras y dióxido de titanio ($\text{CaAl}_2\text{O}_4 : (\text{Eu}, \text{Nd})/\text{TiO}_2\text{-xNy}$) fue empleado en la degradación de NO_x , obteniendo una degradación máxima de 95%³⁷.

Aprovechando las propiedades fotoluminiscentes y su capacidad de almacenamiento de energía, se busca modificar su valor de E_g y su morfología, con la finalidad de aumentar su capacidad de producción de cargas fotogeneradas y disminuir la recombinación de las mismas, para que sean aprovechadas de manera eficiente en el proceso de fotocatalisis bajo radiación ultravioleta y solar.

La fotocatalisis sobre partículas semiconductoras como los aluminatos se lleva a cabo en una serie de procesos básicos; éstos incluyen la absorción de luz en el fotocatalizador semiconductor, la generación de las cargas excitadas (electrones y huecos), la recombinación de estas cargas, la separación de las cargas excitadas, la migración de los electrones y los

huecos hacia la superficie y la transferencia de las cargas al agua u otras moléculas. Todos estos procesos afectan la producción final de hidrógeno en un sistema de fotocatalisis mediante el uso de un semiconductor, donde la cantidad total de hidrógeno generado se determina por la cantidad total de electrones excitados presentes en la superficie agua/catalizador, capaces de reducir el agua ²².

La eficiencia del fotocatalizador utilizado se determina dependiendo de la cantidad de electrones excitados que se encuentren en la interface agua/fotocatalizador, que son capaces de llevar a cabo la reacción de reducción del agua. Después de la generación del par hueco/electrón, se llevan a cabo dentro del fotocatalizador dos procesos competitivos muy importantes que son: la recombinación y la separación/migración de las cargas; los que tienen una influencia directa en la eficiencia del fotocatalizador. De acuerdo con esto, es fundamental lograr una separación eficiente de las cargas fotogeneradas para su aprovechamiento en los procesos redox, de manera que cualquier otro proceso simultáneo, como el proceso de recombinación de las cargas, debe ser minimizado para evitar que disminuya la cantidad de cargas fotogeneradas disponibles.

En los últimos años se ha trabajado en desarrollar diversas estrategias que minimicen este proceso de recombinación. Algunos de éstos son: el uso de agentes de sacrificio durante la reacción fotocatalítica, que actúan como donadores o aceptores de electrones que permiten tener un control sobre la dirección de la reacción, hacia reducción u oxidación, respectivamente¹⁶ y la otra es la creación de sitios fotoactivos en la superficie del fotocatalizador mediante el uso de co-catalizadores como Pt, Pd y Au por mencionar los más utilizados^{13,38,39}.

Además de estas estrategias, existen otras alternativas para incrementar la capacidad de almacenamiento y conversión de la energía solar; entre éstas se encuentran: el uso de iones metálicos o aniones como dopantes y el uso de semiconductores acoplados, entre otros. Sin

embargo, todas estas estrategias se centran principalmente en la modificación de su ancho de banda prohibida, debido a que crean niveles de energía en la banda prohibida lo que puede ser un nivel donador por encima de la banda de valencia o un aceptor debajo de la banda de conducción, los que modifican el ancho de banda del semiconductor.

Por otro lado, se sabe que otro de los factores importantes es la morfología del material, la que también está ligada a su respuesta en la producción de hidrógeno. Anteriormente se han realizado optimizaciones en la arquitectura de diversos materiales mediante la modificación de la morfología, ya sea en micro esferas⁴⁰, nano escalones⁴¹, nano partículas con diferentes formas⁴², nano fibras⁴³, etc. Todas estas morfologías presentan tamaños de partículas pequeños lo que facilita el transporte de las cargas fotogeneradas hacia la superficie del material aumentando así la actividad fotocatalítica del material.

En el mismo contexto, algunas de las morfologías presentan otros beneficios adicionales como el caso de los nanoescalones, donde se reporta que este tipo de morfología contribuye a la separación de las cargas fotogeneradas y los sitios fotoactivos, disminuyendo el proceso de recombinación, debido a que los bordes formados por los escalones ayudan a la migración de los electrones fotogenerados hacia la superficie, atrapando los huecos en las cavidades formadas y permitiendo así una mayor eficiencia en el aprovechamiento de los pares hueco/electrón fotogenerados. Existen diversas técnicas para lograr la modificación de la morfología como pueden ser: cambiar el método de síntesis, las condiciones de síntesis o emplear algún tipo de agente externo.

Hablando de utilizar agentes externos, en los últimos años se ha hecho uso de las características de algunos materiales y procesos naturales como fuente de inspiración para la modificación de materiales, como es el caso de la fotosíntesis, que ha servido como inspiración para el desarrollo de dispositivos que recrean de manera artificial este proceso con el fin de convertir CO₂ y agua en carbohidratos y oxígeno bajo radiación solar. Otro

ejemplo es el uso del efecto óptico creado por la combinación de la melanina y la estructura de las alas de mariposa en diversos dispositivos electrónicos. A esta rama de la investigación se le conoce como biomimética^{23,44,45}.

En los últimos años se ha dado un crecimiento importante en el área de la biomimética, a través de una amplia gama de aplicaciones, tanto en el ramo biológico como de la ingeniería, tomando como inspiración los sistemas naturales. Por ejemplo, en el área de la síntesis de materiales se emplea el uso de bio-plantillas con la finalidad de modificar la estructura morfológica de materiales sintéticos, para así obtener nano estructuras más estables, más fuertes, y tolerables a las altas temperaturas. Se reportan diferentes trabajos donde se han utilizado las alas de mariposa como bio-plantillas para la síntesis de materiales para diferentes aplicaciones como sensores ⁴⁶, y aplicaciones ópticas ^{47,48}. Asimismo se han encontrado diversas morfologías provenientes de fuentes naturales que incrementan el área superficial, incrementando así la cantidad de sitios activos del material. Un ejemplo de esto son las alas de cucaracha, de las que se han encontrado reportes de su aplicación en remoción de colorantes y contaminantes en aguas residuales, mediante procesos de absorción, además de tener una elevada capacidad de absorción de luz en un poco tiempo de exposición ^{49,50}.

1.7 ANTECEDENTES

En los últimos años, el proceso de fotocátalisis⁷, para su aplicación en la producción de hidrógeno usando materiales semiconductores como catalizadores, ha tenido un fuerte crecimiento debido al gran potencial de esta tecnología, tanto en el ámbito económico como en el ambiental, debido a que es una energía limpia y renovable. Durante los últimos 40 años se han desarrollado diversos materiales para la separación de la molécula de agua en H₂ y O₂ bajo radiación solar y UV. Desde el año 1972 Fujishima A. y Honda K. presentaron por primera vez una celda foto electroquímica usando un electrodo semiconductor de dióxido de titanio

(TiO₂). En este trabajo plantearon que la electrólisis del agua puede ocurrir sin necesidad de aplicar energía eléctrica, siempre y cuando el potencial para la evolución de oxígeno sea más negativo y por ello el potencial de la evolución de hidrógeno se hace más positivo. Asimismo, describen el mecanismo de descomposición del agua bajo radiación solar usando como catalizador el TiO₂ y un electrodo de platino, encontrando que en la superficie del TiO₂, al irradiar con luz visible, ocurre la evolución del oxígeno (reacción de oxidación) y en el electrodo de platino se da la evolución del hidrógeno (reacción de reducción). Asimismo, sugieren que al utilizar un semiconductor tipo-p en vez del electrodo de platino, se podría hacer más eficiente el proceso de fotoelectrólisis del agua ¹².

El uso de fotocatalizadores semiconductores para la separación del agua es una propuesta limpia y renovable a gran escala para la producción de hidrógeno. En este sentido, en los últimos 15 años, se han desarrollado más de 140 materiales, entre ellos: óxidos metálicos, perovskitas y oxinitrilos, por mencionar algunos, aplicados como catalizadores para la reacción de separación del agua en el proceso de fotocatalisis. Sin embargo, la eficiencia de estos aún se encuentra sin aclarar por completo, ya que quedan algunos aspectos del mecanismo de estos catalizadores sin identificar totalmente, como la transferencia de cargas entre los semiconductores y co-catalizadores así como la dependencia entre la macroestructura y sus características electrónicas en la fase, por lo que existe una gran área de oportunidad para desarrollar materiales semiconductores modificados para su aplicación en fotocatalisis bajo radiación solar ^{16,51}.

Dentro de la amplia gama de materiales semiconductores podemos mencionar a los óxidos con estructura tipo espinela los cuales tienen una fórmula general $A^{\text{tet}}B_2^{\text{oct}}O_4$, siendo el MgAl₂O₄ el más popular, algunos expertos creen este nombre procede de la palabra latina *spina*, por la forma puntiaguda de sus cristales más habituales, los octaédricos. Otros, en cambio, opinan que deriva del término griego *spinos*, que significa "chispa", en alusión al

color brillante de su variedad roja y a su brillo centelleante. Estos materiales han tenido un gran interés de estudio debido a su amplio campo de aplicación; algunos de sus usos son: materiales magnéticos, pigmentos, catalizadores y materiales refractarios, ya que presentan una alta estabilidad térmica, mecánica y una baja acidez superficial, además de tener elevados puntos de fusión. Estas propiedades los hacen prometedores en su aplicación como catalizadores; algunos de éstos son: BaCr_2O_4 ⁵², NiFe_2O_4 ²⁴, ZnFe_2O_4 ⁵³ y CuAl_2O_4 ⁵⁴, estos trabajos comprueban la efectividad de los semiconductores tipo espinela, tanto en la degradación de contaminantes orgánicos, como en la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis.

Enfocándonos más en las espinelas de metales alcalinotérreos, se reporta la síntesis de nano partículas de la espinela de aluminato de magnesio (MgAl_2O_4) y su aplicación en la degradación de contaminantes, utilizando un método de síntesis híbrido de sol-gel-combustión con ácido oxálico, urea, y ácido cítrico, para la degradación del colorante rojo de metilo bajo radiación de luz visible y UV. Se calcularon los valores de energía de banda prohibida (E_g) a partir de las bandas de absorción con la ecuación $E_g=1240 \text{ eV}/\lambda$ (nm), donde λ es el valor de la banda de absorción. Los valores estimados fueron 4.13, 4.62 y 4.5 eV, respectivamente, se explica que el tamaño de cristal afecta directamente los valores obtenidos, debido a que el material con el tamaño de cristal mayor resultó el de E_g más bajo y viceversa el de menor tamaño obtuvo el valor más alto de E_g . Este efecto lo atribuyen al uso de diferentes combustibles en la síntesis³⁶. Para la degradación del colorante utilizaron el material con menor tamaño de cristal y lo probaron bajo radiación solar (6h) y UV (7h), concluyendo que la fotodegradación del colorante rojo de metilo usando nanopartículas de aluminato de magnesio es más efectiva y eficiente bajo radiación solar (95.5%) que con UV (90%)⁵⁵.

Continuando con los aluminatos, se han encontrado diversas aplicaciones dentro de diferentes áreas, como las de fotocatalisis, ópticas, en sensores y otras, como es el caso del aluminato de bario (BaAl_2O_4), que fue sintetizado por el método de solvo-combustión, bajo presión atmosférica, sin ningún tratamiento previo, dopado con Eu^{2+} , Nd^{3+} a diferentes relaciones molares de Ba/Al. Se estudió el efecto que tienen las diferentes relaciones sobre la estabilidad, la homogeneidad y la estructura del material así como su persistencia luminiscente. Encontraron que las diferentes relaciones molares de los principales componentes (Ba:Al) afectan en la formación de diferentes fases, así como la existencia de una relación directa en el método de síntesis con el tamaño de cristal sintetizado, donde el método de estado sólido dio lugar a un tamaño de cristal mayor ($>$ a 200 nm) que el material sintetizado vía solvo-combustión (80-90 nm), lo que afecta de manera directa en los procesos de fotoluminiscencia, pues al incrementar el tamaño de cristal el efecto de fotoluminiscencia disminuye, lo que podría estar ocasionando un retraso a la hora de liberar los electrones, debido a que en el caso de los materiales sintetizados vía estado sólido se genera una mayor cantidad de trampas de electrones en el material, a diferencia de los sintetizados vía solvo-combustión. Presentaron bandas de adsorción a $\lambda=210$ y 280 nm y se determinaron los valores de E_g 5.9 y 4.43 eV respectivamente. El efecto de luminiscencia de larga persistencia y su elevada intensidad hacen posible su aplicación para pantallas de plasma, LED y dispositivos de emisión de luz ⁵⁶.

Posteriormente, en 2003, sintetizaron vía estado sólido cromato de bario (BaCr_2O_4) con estructura tipo espinela y reportaron su eficiencia en la evolución de hidrógeno vía fotocatalisis bajo radiación UV y visible, en una solución de metanol y platino (0.2 PV%) con 0.5 g de BaCr_2O_4 . Reportaron que el material presentó una mayor actividad de degradación en la región visible, a una longitud de onda de 540 nm, teniendo una tasa de producción de H_2 de $100 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. Propusieron la estructura electrónica de bandas, donde establecieron que la actividad fotocatalítica principalmente se debe a la excitación de los electrones que

van de los orbitales Cr3d-t2g al Cr3d-eg. Así mismo, encontraron que ocurre un proceso de reabsorción de O₂ sobre el material semiconductor, por lo que no se observó producción de O₂, aunque la ubicación de las bandas indicó que ambos procesos (reducción y oxidación) son posibles ⁵².

Como se demuestra en los trabajos anteriores, existen muchos reportes de los aluminatos para diferentes aplicaciones de interés en el presente trabajo, como es el caso del aluminato de bario, que presenta ciertas características, como un elevado punto de fusión, excelentes propiedades dieléctricas, piroeléctricas y dureza hidráulica, por lo que ha sido ampliamente estudiado para aplicaciones como revestimientos y cementos refractarios, además de tener un buen desempeño como material fotoluminiscente. En 2007 Zhang y colaboradores, sintetizaron BaAl₂O₄ y SrAl₂O₄ vía termal en atmósfera de hidrógeno, con la finalidad de incrementar su capacidad de fotoabsorción mediante la introducción de defectos superficiales en el material. Realizaron pruebas antes y después de aplicar un tratamiento a los materiales en atmósfera reductora de hidrógeno, reportaron que los materiales expuestos al tratamiento reductor incrementan en un 90% su capacidad de absorción en el intervalo de 200 a 2500 nm. Este resultado lo asocian con las vacancias de O₂ generadas mediante el tratamiento reductor ⁵⁷.

Asimismo, Zakharchuk y colaboradores, sintetizaron el SrAl₂O₄ vía combustión glicina-nitrato con un tratamiento térmico a 1773 °C en atmósfera de aire; estudiaron las propiedades eléctricas y de expansión térmica variando la concentración de estroncio; establecieron que el SrAl₂O₄ es un conductor mixto con predominancia a conductividad iónica y presenta un incremento en contribuciones electrónicas tipo n y p, en condiciones reductoras y oxidantes, respectivamente ³⁴.

Por otro lado, en relación al uso de fuentes naturales como inspiración para la síntesis de materiales, en 2013 Ding y colaboradores, sintetizaron CdS/Au/TiO₂ utilizando alas de la

mariposa negra *P. nephelus boisduval* como plantillas en la modificación de la morfología del material, mediante técnicas de inmersión-calcinación y realizaron el acoplamiento de CdS y Au sobre el TiO₂ por foto-deposición. Reportaron que la combinación de las alas de mariposa con el composito CdS/Au/TiO₂ disminuye el efecto de recombinación, esto debido a que la arquitectura de las alas de mariposa impide la reflexión de la luz en el rango visible, incrementando así la eficiencia de almacenamiento-conversión de energía solar del material. Aumentando la evolución de hidrógeno en un 200%, obtuvieron una tasa de producción de $64 \mu\text{mol h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ²³.

En 2014, Zhu y colaboradores, reportan la aplicación de alas de *Papilio paris* para la modificación de Fe₂O₃/TiO₂ mediante la técnica de sol-gel-impregnación y calcinación a 500 °C durante 3h, para su posterior aplicación en producción fotocatalítica de hidrógeno. Utilizaron Na₂S 0.35 M y Na₂SO₃ 0.25 M como agentes de sacrificio para incrementar la eficiencia del proceso, también utilizaron radiación visible, con una lámpara de Xenón de 300W (filtro $\lambda > 420\text{nm}$). Dentro de los resultados obtenidos reportaron la determinación de las bandas de conducción a partir de los gráficos de Mott Schottky y establecieron que el Fe₂O₃/TiO₂ es un semiconductor tipo-n. Confirmaron también que el cambio en la morfología modifica los potenciales de la banda de conducción de los materiales, promoviendo la absorción de luz e incrementando el área superficial. Concluyeron que la replicación de la estructura 3D de las alas de la mariposa *Papilio paris* es capaz de proveer abundantes sitios activos para la generación y transferencia de cargas foto-inducidas, pasos de conversión de energía claves para la generación de hidrógeno bajo radiación visible ⁵⁸.

En 2006, Wang y colaboradores, reportaron el estudio de la estructura de las alas de la mariposa *Morpho Peleides*, para su aplicación como plantilla, sobre la que depositaron óxido de aluminio (Al₂O₃), mediante la técnica de deposición de capa atómica (ALD) a baja temperatura, logrando una replicación total y uniforme de la estructura. Removieron la bio-

plantilla mediante un tratamiento térmico a 800 °C y determinaron que con el tratamiento térmico se forma una estructura policristalina de Al_2O_3 con un espesor controlado. Asimismo, lograron reproducir algunas propiedades ópticas, así como la existencia de energías de banda responsables de distintos fenómenos ópticos, como inhibición o emisión espontánea de luz. Se detectaron señales de reflexión en el rango visible, tanto en las alas sin la alúmina como en la réplica, por lo que propusieron una posible aplicación en construcción de chips, con una alta reproducibilidad y un bajo costo de fabricación, comparado con las tecnologías actuales, además de ser una técnica sencilla y económica ⁴⁸.

En 2003, Cook y colaboradores, realizaron un estudio utilizando diferentes materiales naturales como plantillas para depositar sílice por la técnica de deposición química de vapor (CVD). Los materiales que usaron fueron: la planta (*colocasia esculenta*), alas de mariposas (mariposa pavo real) y alas de mosca doméstica. Describieron la técnica de CVD para depositar diversos materiales sobre bio-plantillas bajo condiciones suaves, como baja presión y temperatura. Para remover la bio-plantilla realizaron un tratamiento térmico a 500 °C, en atmosfera de aire, demostrando que en todos los casos se obtenían réplicas de la morfología exitosamente y con un espesor conocido y controlado, con lo cual propusieron a esta técnica como una opción viable, ya que además de sencilla es económica ⁴⁷.

En 2013 Chen y colaboradores, reportaron el uso de alas de mariposa *Papilio paris Linnaeus* como bioplantillas en la síntesis de CdS/Pt-TiO_2 vía sol gel, para la deposición del Pt y CdS. Utilizaron la técnica de foto reducción y baño químico, y probaron su eficiencia en la producción de H_2 vía fotocátalisis bajo radiación visible a 420 nm. Los resultados obtenidos del análisis de fotoluminiscencia mostraron que los materiales con la morfología de las mariposas tenían una menor intensidad en emisión de luz, lo que se puede traducir como una disminución en la recombinación del par hueco/electrón, lo que incrementa la eficiencia en el proceso de fotocátalisis ⁵⁹.

Así como existen diversos trabajos en los que se utilizaron las alas de mariposa como bioplantillas, también existen otros materiales naturales que se han estudiado para diversos fines, como las alas de cucaracha. En el presente año Kaya y colaboradores, realizaron un trabajo donde estudiaron la morfología en las alas de cucaracha. Asimismo, extrajeron la quitina de las alas y realizaron pruebas de absorción de contaminantes como metales pesados y orgánicos presentes en agua residual. En este trabajo reportaron que el tipo de morfología presente en este material es de poros de aproximadamente 150 a 200 nm, lo que conduce a una elevada área superficial, parámetro importante para un eficiente proceso de fotocátalisis⁵⁰.

De acuerdo con los antecedentes encontrados, se puede afirmar que existe una gran área de oportunidad para el estudio de los aluminatos del tipo MAI_2O_4 (M: Mg, Sr y Ba), ya que no se encontró reporte alguno de su aplicación para producción fotocatalítica de hidrógeno, sin embargo, muestra como una técnica prometedora el uso de materiales naturales, en específico las alas de insectos como mariposas y cucarachas, en su aplicación como bioplantillas para la modificación de la morfología de los aluminatos con la finalidad de incrementar su eficiencia en la producción de hidrógeno bajo radiación ultravioleta.

De acuerdo con lo anterior, en este proyecto se plantea el uso de las alas de mariposa *Ascalapha odorata* y alas de cucaracha *Periplaneta Americana*, como plantillas naturales utilizadas en la obtención de Aluminatos del tipo MAI_2O_4 (M: Mg, Sr y Ba), para su potencial aplicación en la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo radiación UV.

1.8 JUSTIFICACIÓN

La necesidad por desarrollar nuevas tecnologías de generación de energía limpia y renovable hacen de la producción de hidrógeno vía fotocatalítica bajo radiación solar una opción viable, ya que es una tecnología limpia e infinita y tiene un elevado poder calorífico, en comparación con otros combustibles (Tabla1). Debido a que uno de los principales factores de dicho

proceso es el material semiconductor, que debe tener ciertas características, como una alta estabilidad, bajo costo, abundancia y presentar fotoactividad bajo radiación ultravioleta. Se propone el uso de aluminatos del tipo MAI_2O_4 (M: Mg, Sr y Ba), que serán asistidos mediante la modificación de la morfología con bioplantillas y el uso de co-catalizadores, con la finalidad de incrementar la eficiencia en la producción fotocatalítica de hidrógeno bajo radiación solar.

Tabla 3. Poder calorífico de los combustibles más utilizados en la actualidad. (The National Institute of Standards and Technology, 2011)

Combustible	Estado físico	Poder calorífico, kJ/kg
Metano	Gas	55000
Metanol	Líquido	19000
Gasolina	Líquido	47500
Etanol	Líquido	47970
Gas LP (mezcla propano-butano, aprox. 40-60%)	Gas	50000
Hidrógeno	Gas	141800

1.9 HIPÓTESIS

La síntesis de los materiales tipo espinela MAI_2O_4 (M: Mg, Sr y Ba), utilizando como bioplantillas alas de mariposa *Ascalapha odorata* y de cucaracha *Periplaneta Americana* para la modificación de su morfología, permitirá un cambio en la morfología de los materiales sintetizados, de manera que ésta provoque una disminución en la reflexión de la luz incidente, lo cual permitirá un aumento en la eficiencia de producción de hidrógeno vía fotocatalítica bajo radiación UV.

1.10 OBJETIVOS

1.10.1 Objetivo General

Sintetizar los materiales bioinspirados con estructura tipo espinela MAI_2O_4 (M: Mg, Sr y Ba) permitiendo así un incremento en la eficiencia fotocatalítica de los aluminatos, para su aplicación en el proceso de producción de hidrógeno vía fotocatalítica, bajo condiciones de radiación ultravioleta.

1.10.2 Objetivos específicos

- I. Sintetizar y caracterizar los materiales MAI_2O_4 (M: Mg, Sr y Ba), mediante la técnica de estado sólido.
- II. Sintetizar los materiales biomodificados mediante el uso de alas de mariposa *Ascalapha odorata* y alas de cucaracha *Periplaneta Americana* vía Pechini.
- III. Realizar pruebas de producción fotocatalítica de hidrógeno y la caracterización de los materiales sintetizados por ambos métodos.
- IV. Determinar la eficiencia de producción de hidrógeno de los materiales mediante fotocátalisis bajo radiación UV.

2 METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la metodología seguida para la realización de este trabajo explicando de manera detallada el fundamento de las técnicas de síntesis utilizadas, así mismo las técnicas de caracterización de los materiales.

2.1 ETAPA 1

En esta etapa se obtuvieron los aluminatos de Mg, Sr y Ba mediante la técnica de estado sólido como punto de comparación; de acuerdo con lo reportado en bibliografía, se realizó la caracterización fisicoquímica así como electroquímica de los materiales obtenidos y su posterior evaluación fotocatalítica, como se muestra en el diagrama general, en la

Figura 9.

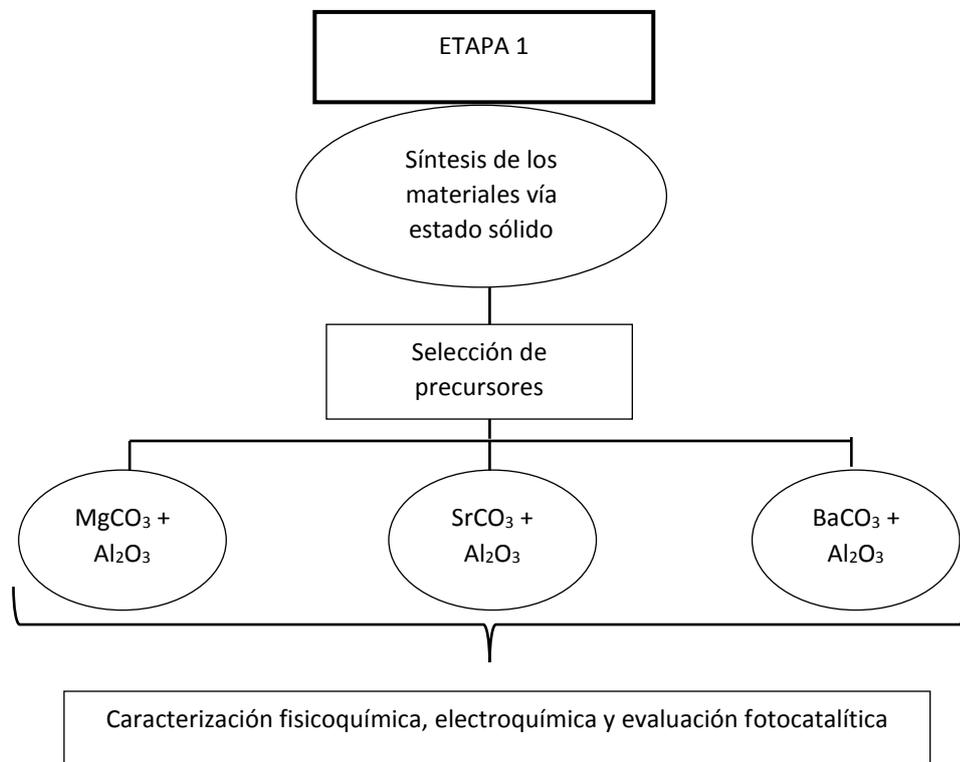


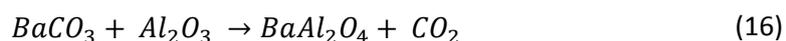
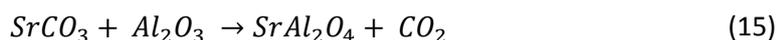
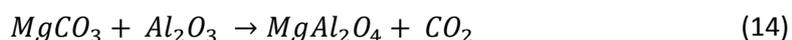
Figura 9. Diagrama general de la metodología: ETAPA 1

2.1.1 Obtención de los aluminatos vía estado sólido

Uno de los métodos más utilizados para la obtención de materiales policristalinos (polvos) es la reacción en estado sólido, donde se realiza una mezcla homogénea de la materia prima. Este tipo de síntesis se lleva a cabo en dos etapas: la nucleación y el crecimiento de dichos núcleos⁶¹.

Las reacciones de estado sólido no suceden a temperatura ambiente, por lo que requieren de altas temperaturas (> que 1000 °C), dependiendo el material a sintetizar. Debido a esto el costo energético para la obtención del material con la estructura cristalina deseada es elevado, por lo que es necesario proponer nuevas rutas de síntesis de estos materiales y que además, tengan las características adecuadas.

Las composiciones seleccionadas para la obtención de cada uno de los materiales fueron las siguientes:



Para las tres se realizaron los cálculos estequiométricos correspondientes. Cada uno de los precursores seleccionados fue previamente caracterizado por la técnica de difracción de rayos X, para asegurar que se encontraran libres de cualquier impureza. Se seleccionaron los carbonatos de los metales alcalinotérreos ($MgCO_3$, $SrCO_3$ y $BaCO_3$), con una pureza del 99%, marca Aldrich® y como fuente de aluminio se utilizó óxido de aluminio (Al_2O_3) en todos los casos.

Una vez que se realizaron los cálculos, los precursores previamente secados en estufa a 120°C durante 4 h, se pesaron adecuadamente en una balanza analítica marca Precisa® serie 320 XT, modelo XT220A. Posteriormente se homogeneizaron los precursores de cada uno de los materiales a sintetizar, en un mortero de ágata durante 10 min, añadiendo 5 ml de acetona durante el proceso de molienda; esto para incrementar la homogeneización de los precursores. Se colocaron en un crisol de platino, para después llevar a tratamiento térmico en una mufla LGO Linderberg/Blue marca Thermo Scientific®. Posteriormente, se realizó un análisis de temperatura de 800 a 1200 °C durante 24 h, esto de acuerdo con los diagramas de fases consultados en la base de datos ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams Database⁶², con la finalidad de encontrar la temperatura óptima de formación de las fases deseadas, en cada uno de los materiales. Una vez obtenidos los materiales se homogeneizaron nuevamente y se realizó la caracterización correspondiente en cada uno.

Posteriormente se realizó una segunda síntesis de los materiales por estado sólido, a temperatura más baja, con la finalidad de obtener los materiales con presencia de una fase secundaria. Estos materiales fueron sintetizados con la misma metodología y mismos precursores que los primeros, lo que permitió trabajar a temperaturas más bajas obteniendo la presencia de fases secundarias en los tres materiales sintetizados. En la Tabla 4, se presentan los materiales sintetizados, así como la temperatura de obtención y la nomenclatura asignada a cada muestra.

Tabla 4. Listado de materiales sintetizados vía estado sólido, nomenclatura asignada y temperatura de obtención.

Muestra	Nomenclatura asignada	Temperatura de Síntesis, °C
MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄ ES	1300
SrAl ₂ O ₄	SrAl ₂ O ₄ ES	1300
BaAl ₂ O ₄	BaAl ₂ O ₄ ES	1300
MgAl ₂ O ₄ :Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄ α	1200
SrAl ₂ O ₄ : Sr ₃ Al ₂ O ₆	SrAl ₂ O ₄ β	1200
BaAl ₂ O ₄ : Ba ₄ Al ₂ O ₇	BaAl ₂ O ₄ γ	1100

2.2 ETAPA 2

Una vez caracterizados y probados los materiales sintetizados vía estado sólido, se sintetizaron los materiales biomodificados mediante la técnica de Pechini. Esta técnica fue seleccionada debido a que el uso de bioplantillas orgánicas no permite trabajar a altas temperaturas, por lo que se requería un método de los denominados “métodos suaves”, que trabajan a temperaturas bajas. Las bioplantillas utilizadas fueron las alas de mariposa *Ascalapha odorata* y de cucaracha *Periplaneta americana*. Una vez sintetizados los materiales, éstos fueron caracterizados tanto fisicoquímica como electroquímicamente. Así mismo, se probó su eficiencia en la producción de hidrógeno vía fotocatalisis, como se muestra en el Figura 10.

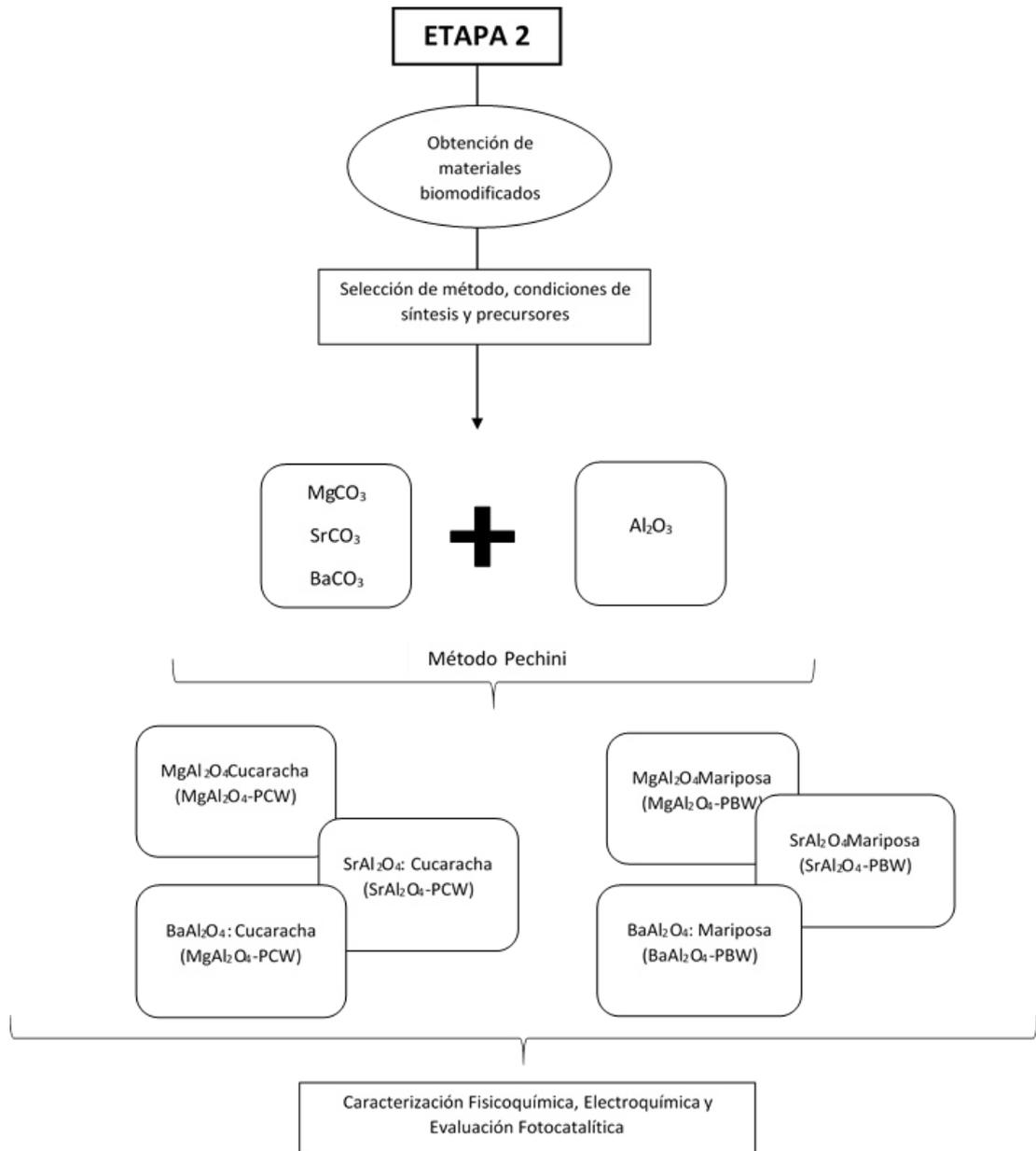


Figura 10. Diagrama general de la metodología: ETAPA 2

2.2.1 Obtención de los materiales biomodificados vía Pechini

Como se mencionó anteriormente, el método de estado sólido ha sido utilizado ampliamente para la síntesis de materiales cerámicos, incluyendo los aluminatos; lo que, por lo general, da como resultado materiales con una baja homogeneidad obtenidos a altas temperaturas de calcinación. Con la finalidad de evitar estos problemas se ha recurrido al uso de otros métodos de síntesis, entre estos el sol gel, siendo el método Pechini una variación del método sol-gel tradicional⁶³.

El método Pechini patentado en 1963 por Maggio P. Pechinni⁶⁴, es ampliamente utilizado para la síntesis de materiales óxidos metálicos multicomponentes homogéneos, debido a que presenta diversas ventajas, como la obtención de polvos puros ultrafinos a bajas temperaturas, con una alta área superficial y una elevada distribución de tamaño de poro. Este método incluye el proceso de la formación de quelatos polibásicos, formados entre un ácido hidroxicarboxílico que contenga al menos un grupo hidroxil, como el ácido cítrico, y un ácido glicólico con los iones metálicos. Este quelato se somete a una poli esterificación durante el calentamiento con un alcohol polifuncional, como el etilenglicol. Durante el continuo calentamiento se da la formación de una resina viscosa, posteriormente esta resina pasa a ser un sólido rígido y, finalmente, durante el secado y después de un tratamiento térmico, se obtiene un fino polvo^{65,66}.

Los materiales biomodificados se obtuvieron mediante el método de Pechini, utilizando como bioplantillas alas de cucaracha y de mariposa. Como precursores se utilizaron nitratos de los metales alcalinotérreos propuestos (MgNO_3 , SrNO_3 , BaNO_3 >99% de pureza marca Sigma-Aldrich[®]) y nitrato de aluminio como fuente de aluminio en todos los casos ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ >98% de pureza marca Fermont[®]). Se realizaron los cálculos estequiométricos pertinentes para cada uno de los materiales a sintetizar y posteriormente se pesó cada uno de los precursores y se colocó el precursor del metal; MNO_3 (M= Mg, Sr y Ba), en un vaso de precipitado y se añadieron 5 ml de etilenglicol, bajo agitación constante, hasta la disolución completa. Enseguida se añadió ácido cítrico y se calentó a 50 °C durante una hora. En otro vaso de precipitado se colocó el precursor de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), con 15 ml de etilenglicol bajo agitación constante hasta la disolución completa. Posteriormente se mezclaron ambas disoluciones, se elevó la temperatura a 75 °C durante 1 h y se añadió la bioplantilla previamente lavada y seca (alas de cucaracha/alas de mariposa) en diferentes relaciones (1:1 y 1:10) con respecto al metal (Figura 11), se elevó la temperatura a 125 °C durante 2 h hasta obtener una resina color café la cual se llevó a tratamiento térmico en un

crisol de porcelana a 900 °C durante 4 h. El polvo obtenido se homogeneizó mediante molienda en un mortero de ágata para su posterior caracterización fisicoquímica y electroquímica así como la realización de las pruebas de producción de hidrógeno vía fotocatalítica (Figura 12).



Figura 11. Procedimiento de limpieza de bioplantillas.



Figura 12. Síntesis de aluminatos biomodificados vía Pechini.

2.3 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA

2.3.1 Difracción de Rayos X

Los Rayos-X son una radiación electromagnética de una longitud de onda de $\sim 1\text{\AA}$ (10^{-10} m), que se encuentra en el espectro electromagnético (*Figura 13*), entre los rayos- γ y la región ultravioleta (UV). Estos rayos-x son generados cuando se colisionan partículas cargadas de alta energía (electrones acelerados a través de 30 000 V), contra una materia en específico; por lo general se utiliza el cobre. Estos electrones incidentes sobre el blanco de cobre con la suficiente energía para ionizar a los electrones del Cu de los niveles de energía 1s, al liberar un electrón de este nivel, los electrones de los orbitales siguientes (2p o 3p) inmediatamente bajan a ocupar el lugar vacío en el nivel 1s. Durante este proceso se libera energía en forma de Rayos-X. Para las transiciones de los niveles 2p \rightarrow 1s se libera una energía denominada K α , con una longitud de onda de 1.5418 \AA y para las transiciones del nivel 3p \rightarrow 1s es denominada K β , con una longitud de onda de 1.3922 \AA . La radiación K α es generada con mayor frecuencia y es de mayor intensidad, por lo que es la utilizada para la técnica de análisis por difracción de rayos X.

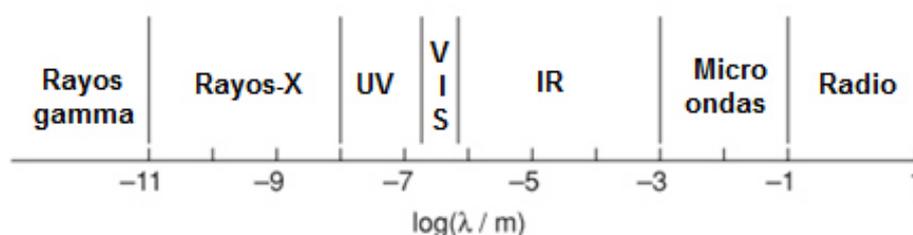


Figura 13. Espectro electromagnético.

Para el análisis por difracción de Rayos-X en polvos, se genera una cantidad de rayos-X a partir del Cu, que se hacen incidir sobre la muestra que se desea analizar, dicha muestra está compuesta por una gran cantidad de cristales, ordenados de manera aleatoria y homogénea en diferentes posibles orientaciones. Al incidir la radiación sobre la muestra, ésta es

difractada en ciertos ángulos; esto de acuerdo con la orientación de los planos de cada cristal presente en la muestra. No todos estos cristales se encuentran orientados de manera que cumplan la ley de Bragg, pero aquéllos que si cumplan con esta orientación difractarán los rayos que serán detectados en cierto ángulo de acuerdo con la posición de sus planos(Figura 14).

$$2\text{sen } \theta = n/\lambda \quad (17)$$

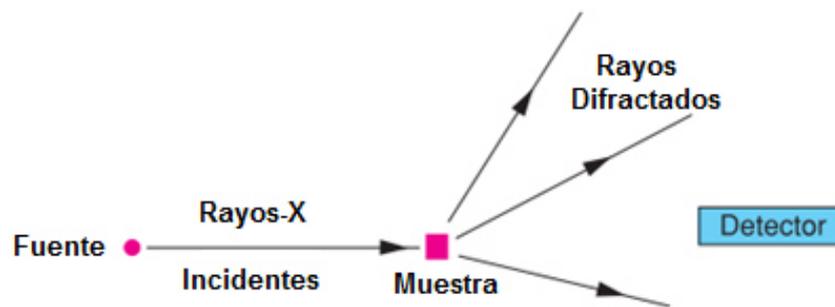


Figura 14. Esquema de la difracción de Rayos-X.

El patrón se genera a partir de la detección de los rayos X dispersados por los átomos de dos planos paralelos, como se ilustra en la Figura 15. La técnica de Rayos-X permite conocer las fases presentes en la muestra así como su estructura cristalina.

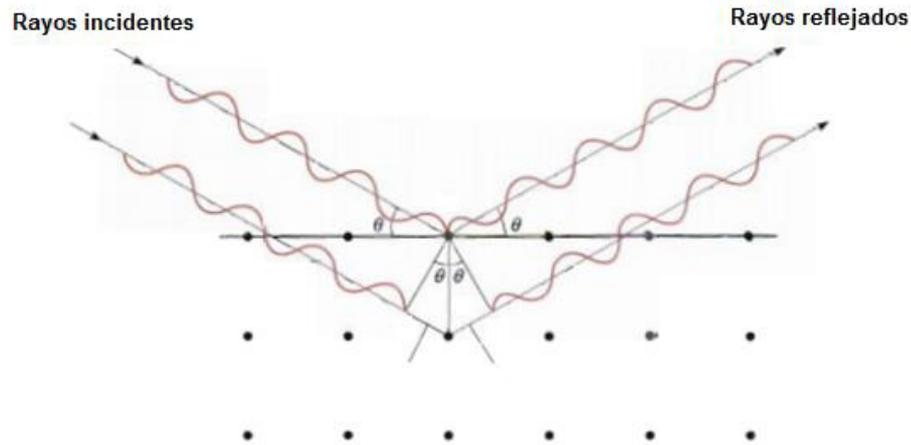


Figura 15. Reflexión de rayos X de dos planos de átomos.

Los materiales en polvo obtenidos en ambas etapas (1 y 2) fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX) en un Difractómetro de Rayos-X D8 Advance marca Bruker, con detector rápido Vantec, para corroborar que se obtuvo la fase deseada de los materiales, los cambios en su estructura cristalina durante el estudio del tratamiento térmico⁶¹. Los resultados obtenidos se compararon con sus respectivas tarjetas, de acuerdo con la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

2.3.2 Cálculo de tamaño de cristal según la ecuación de Scherrer

A partir de los datos obtenidos por difracción de rayos-X se determinó el tamaño de las nanopartículas presentes en cada muestra, de acuerdo con lo establecido en el método de Scherrer, que nos permite conocer el tamaño relativo de los cristallitos en un intervalo entre 50 y 5000 Å, aunque la precisión disminuye a medida que el tamaño del cristal va aumentando; es decir, a medida que la relación entre la anchura del pico y la anchura instrumental se aproximan a la unidad. El cálculo se realizó sobre los picos de mayor intensidad de los difractogramas correspondientes a cada muestra, a partir de la ecuación:

$$D = \frac{0.945 \cdot \lambda}{\omega \cdot \cos \theta} \quad (18)$$

En donde, D es el tamaño de cristal promedio, ω es el punto medio de la intensidad del pico de difracción, θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos-X (0.154 nm)⁶⁷.

2.3.3 Área superficial método BET

El área superficial de los materiales se determinó mediante la técnica de absorción de nitrógeno, por el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET) en un equipo NOVA 2000e de Quantachrome.

Esta técnica desarrollada en 1938 por Stephen Brunanuner, P.H. Emmet and Edward Teller, está basada en la adsorción de una gas mediante un proceso físico, conocido como fisorción, en el que las moléculas de gas (absorbato) son adheridas a la superficie del material (absorbente), a una presión menor que la presión de vapor de dicho gas y a una temperatura constante. Este tipo de atracciones son débiles (no iónicos ni covalentes).

La teoría BET para la determinación del área superficial asume que el absorbato se coloca sobre dos tipos de sitios específicos diferentes: uno de ellos es la superficie del absorbato y la otra es sobre las moléculas absorbidas.

La cantidad de gas adsorbido en la superficie del material a una presión dada permite determinar el área superficial del mismo, esto mediante la ecuación de BET:

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{C_x}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (19)$$

Donde: $X=P/P_s$, V es la cantidad de gas adsorbido en la superficie del material a temperatura y presión estándar, V_{mon} es el volumen de gas requerido para una monocapa, P_s es la presión de vapor, P es la presión de adsorción y C una constante. Para su análisis esta ecuación es reorganizada de la siguiente forma:

$$\frac{X}{V(1-x)} = \frac{1}{CV_{mon}} + \frac{C-1}{CV_{mon}}x \quad (20)$$

Para el análisis BET la variable dependiente es $Y = \frac{x}{v(1-x)}$ y la variable independiente es $X = P/P_o$. Al realizar el gráfico de X-Y se determina el intercepto y la pendiente en la parte lineal del gráfico, a partir de estos datos se pueden determinar los valores de S_{BET} y I_{BET} , usando la expresión para la pendiente y la intercepción, respectivamente para cada uno de los valores, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$S_{BET} = \frac{C-1}{CV_{mon}} \quad (21)$$

$$I_{BET} = \frac{1}{CV_{mon}} \quad (22)$$

Resolviendo los parámetros de interés a partir de los datos del intercepto y la pendiente, se pueden determinar los valores de V_{mon} y C con las siguientes ecuaciones:

$$V_{mon} = \frac{1}{S_{BET} + I_{BET}} \quad (23)$$

$$C = \frac{1}{V_{mon}I_{BET}} \quad (24)$$

De acuerdo con lo establecido en el método de BET se puede relacionar V_{mon} con el número de moles presentes en la monocapa. Para poder convertir este dato en un valor de área superficial, la IUPAC estableció un valor de 16.2 \AA (0.162 nm^2) para la molécula de nitrógeno, como un valor estándar. Este número fue recomendado por Emmett y Brunauer, obtenido a partir de la siguiente ecuación:

$$a = 1.091 \left(\frac{M_{ad}}{N_A P} \right) \quad (25)$$

Donde a es el área de sección transversal molecular efectiva, 1.091 es un valor constante referido como factor de empaquetamiento, P es la densidad líquida y M_{ad} es la masa molar.

De acuerdo con lo establecido por Pickering y Emkstorm, el valor de a es dependiente del adsorbato y el absorbente. Posteriormente, de acuerdo con Emmett es también función de C .

Debido a que los valores de V_{mon} se encuentran en mililitros, se deben convertir a moles para obtener n_m , con la siguiente expresión:

$$n_m = \frac{V_{\text{mon}}}{22,400} \quad (26)$$

Una vez obtenidos estos datos es posible calcular el área superficial con la siguiente expresión:

$$A_s = \frac{n_m a}{m} N_A \quad (27)$$

Donde: A_s es el área superficial, n_m es la cantidad de moles, m es la masa en gramos de la muestra, a es el área de sección transversal molecular efectiva y N_A es el número de Avogadro ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)⁶⁸.

2.3.4 Determinación de energía de banda prohibida (E_g)

El valor de energía de banda prohibida (E_g) se determinó por Espectroscopía de Reflectancia Difusa mediante un Espectrofotómetro UV-VIS-NIR con esfera de integración marca Agilent Technologies. Los valores de E_g se obtuvieron a partir de los gráficos de Tauc en los que se grafican los valores de $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$ vs E (nm) para el E_g indirecto y $[F(R) \cdot hv]^2$ vs E (nm) para el valor del E_g directo esto dependiendo de la naturaleza de las transiciones ópticas de cada material (

Figura 16). Donde $F(R)$ es el valor de la función de Kubelka-Munk⁶⁹ derivada del espectro de reflectancia de la ecuación $F(R) = (1-R)^{2/2R}$ y hv es la energía del fotón^{10,67,70}.

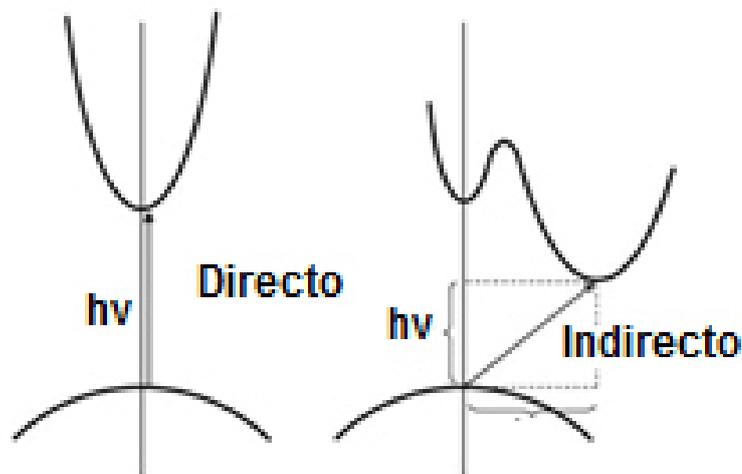


Figura 16. Diagrama de las transiciones ópticas con un ancho de banda prohibida directo e indirecto para materiales semiconductores¹⁰.

2.3.5 Morfología y análisis químico mediante SEM

La caracterización morfológica se realizó en un Microscopio electrónico de barrido (SEM), marca JEOL JSM-6490LV, equipado con una sonda de microanálisis de Energía dispersiva de Rayos X (EDS) mostrado en la

Figura 17. Asimismo, se realizó el análisis químico por EDS en diferentes zonas del material, para corroborar la ausencia de material orgánico de las bioplantillas utilizadas.



Figura 17. Microscopio electrónico de barrido (SEM), marca JEOL modelo JSM-6490LV.

SEM es una técnica de alta resolución para la obtención de micrográficas de superficies. Esta técnica utiliza una gran cantidad de electrones para la obtención de las imágenes. Esta técnica presenta diversas ventajas sobre la microscopia de luz visible, entre las que se encuentran:

- Mayores magnificaciones ($> 100,000X$).
- Una mayor profundidad del área, alrededor de 100 veces más que la microscopía de luz visible.
- Se puede obtener información tanto cualitativa como cuantitativa, mediante el uso de un espectrofotómetro de energía dispersiva de Rayos-X (EDS) acoplado al SEM.

Durante el análisis de las muestras, el SEM genera un haz de electrones incidentes dentro de la columna que se encuentra sobre la cámara de la muestra. Estos electrones se producen mediante una fuente de emisión térmica como un filamento de Tungsteno, o mediante un campo de emisión catódico. La energía de los electrones incidentes puede ser del intervalo entre 100 eV a 30 eV; esto dependiendo en la valuación de los objetivos.

Los electrones incidentes se dirigen hacia la muestra mediante una serie de lentes electromagnéticas dentro de la columna del SEM. El haz de electrones se escanea sobre la superficie de la muestra originando así la imagen. Este haz de luz puede ser dirigido en un punto específico para el análisis por Rayos-X (Figura 18).

Para crear una imagen de SEM, los electrones incidentes se dirigen hacia la muestra mediante una serie de lentes electromagnéticas dentro de la columna. Este haz de electrones es escaneado a través de la superficie de la muestra. Los electrones emitidos se detectan para cada posición en el área escaneada mediante un detector de electrones. La intensidad de la señal emitida de los electrones es transformada a brillo en un tubo de rayos catódicos (CTR, por sus siglas en inglés). Mediante la sincronización del escaneo del CTR con el escaneo del haz de electrones, el CTR genera una representación de la morfología de la superficie del área escaneada de la muestra⁷¹.

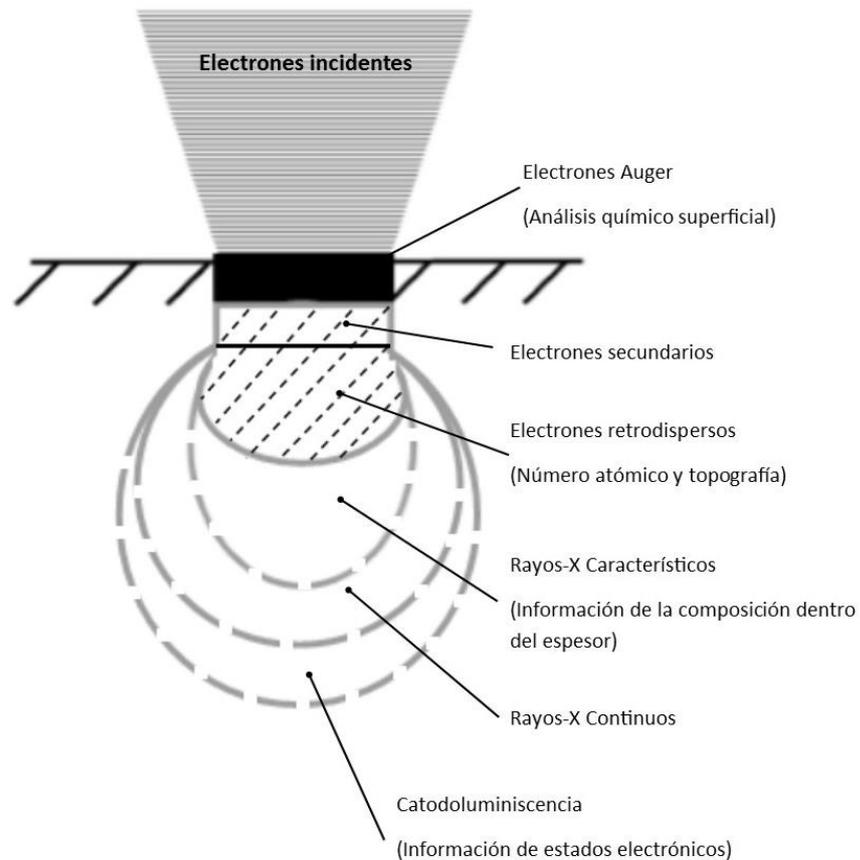


Figura 18. Diagrama de interacción entre el haz de electrones y la muestra analizada.

2.3.6 Fotoluminiscencia

Se conoce como fotoluminiscencia a los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia. Estos se diferencian en el tiempo de vida media del proceso de emisión, que es menor a los 10^{-8} s y mayor a los 10^{-8} s, respectivamente.

Durante el proceso de fotoluminiscencia las moléculas del analito son excitadas a una cierta longitud de onda, para dar como respuesta una emisión de luz, que suministra información para el análisis cuantitativo y cualitativo del mismo. En ambos procesos (fluorescencia y fosforescencia), la excitación se consigue mediante la absorción de fotones provenientes de

una fuente de radiación, los que excitan los electrones que se encuentran en sus estados electrónicos fundamentales a los diversos estados excitados (niveles energéticos superiores). Estos electrones excitados pierden energía debido a colisiones con otros y regresan a niveles energéticos inferiores, emitiendo un fotón durante este proceso (Figura 19). Debido a que estos electrones regresan a diferentes niveles energéticos, los fotones emitidos tendrán entonces diferentes energías y de este modo, diferentes frecuencias. Por tanto, por el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitidas en la espectroscopia de fluorescencia junto con sus intensidades relativas, puede ser determinada la estructura de los diferentes niveles vibratorios⁷².

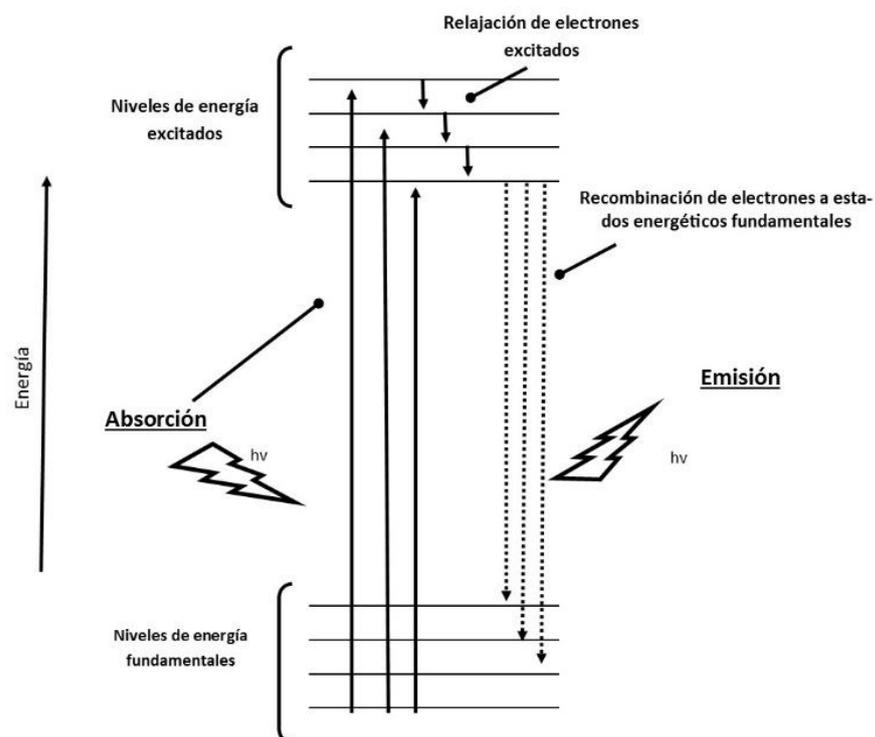


Figura 19. Diagrama del proceso de Fotoluminiscencia.

La espectroscopia de fluorescencia, también llamada espectrofotometría o fluometría, es un tipo de espectroscopia electromagnética, que analiza la fluorescencia de una muestra. Esto involucra el uso de un haz de luz, comúnmente de luz ultravioleta, que excita a los electrones

en las moléculas de ciertos componentes originando la emisión de luz; típicamente, pero no necesariamente, luz visible. Su técnica complementaria es el espectro de absorción que nos arroja datos de manera cualitativa y cuantitativa. El equipamiento que mide la fluorescencia es llamado fluorómetro o fluorímetro.

Los análisis se llevaron a cabo en un Espectrofotómetro de Fluorescencia Cary Eclipse marca Agilent Technologies, a diferentes longitudes de onda, para conocer la respuesta a la incidencia de la radiación sobre el material, así como la disminución en el efecto de recombinación de las cargas fotogeneradas en los materiales biomodificados, esto mediante la disminución en la intensidad de los espectros de fotoluminiscencia^{43,73}.

2.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

La caracterización electroquímica de los materiales obtenidos en las dos etapas se llevó a cabo en un potenciostato/galvanostato Marca Autolab® PGSTAT302N, conectado a una computadora personal equipada con el software NOVA® para el control de los experimentos y al adquisición de los datos (Figura 20).

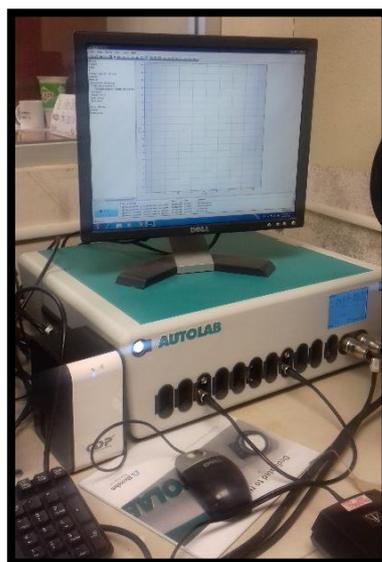


Figura 20. Potenciostato/Galvanostato marca Autolab® modelo PGSTAT302N

Las pruebas electroquímicas se realizaron con la finalidad de conocer los procesos de transferencia de carga en la interface agua/superficie del material, así como su respuesta a la incidencia de la radiación UV. Para estas pruebas se utilizó una celda electroquímica con un arreglo sencillo de tres electrodos, utilizando el material semiconductor (ES- MAl_2O_4 ; ES- MAl_2O_4 -X X= α , β y γ ; MAl_2O_4 -PCW y MAl_2O_4 -PBW M= Mg, Sr y Ba) como electrodo de trabajo depositado sobre un sustrato de cinta de cobre (3M Company®), para favorecer la transferencia electrónica, con un área efectiva expuesta de 0.28 cm^2 . Como contra electrodo se utilizó un electrodo de platino y como referencia un electrodo de Ag/AgCl. Como electrolito soporte se utilizó una solución de Na_2SO_4 0.5M, provistos con una trampa de oxígeno (Figura 21).

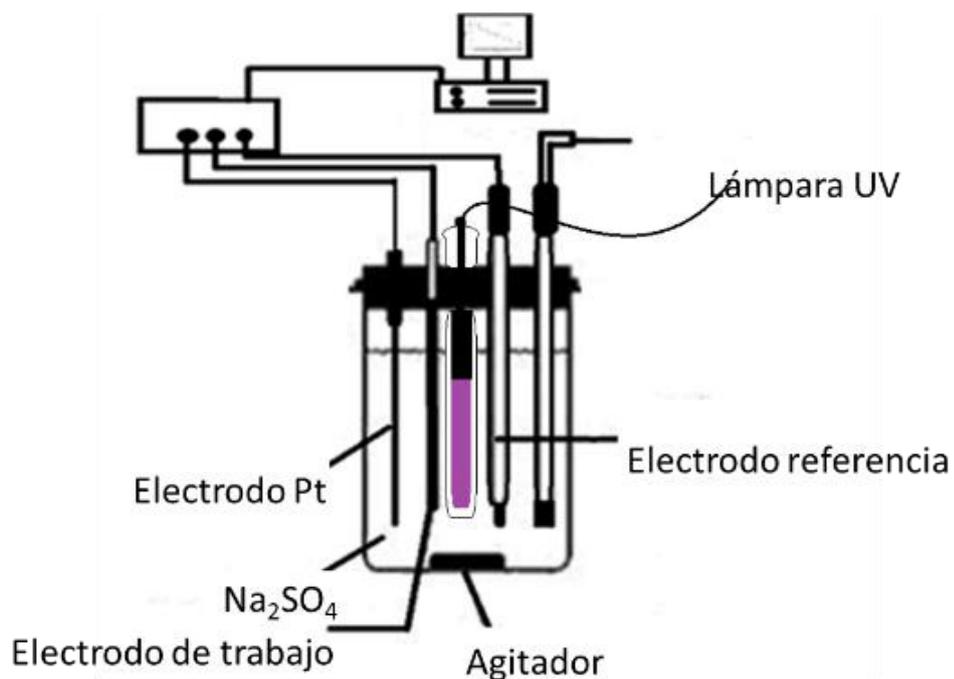


Figura 21. Esquema de la celda electroquímica utilizada durante la caracterización electroquímica.

2.4.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica electroquímica ampliamente utilizada en la caracterización de materiales para su aplicación en baterías y celdas de combustible, que permite analizar en un amplio intervalo de frecuencias con una sola medición, con la capacidad de aislar los efectos de fenómenos físicos y químicos durante el experimento y distinguir la influencia sobre el material a analizar, al aplicar diferentes potenciales.

La base fundamental de las técnicas de impedancia se encuentra en la aplicación de una señal de excitación sinusoidal de baja amplitud al sistema que se encuentra bajo análisis y la medición de su respuesta a esta excitación.

Una onda sinusoidal de baja amplitud $\Delta E \cdot \text{sen}(\omega t)$, a una frecuencia en particular ω , se superpone en el voltaje de polarización de corriente directa E_0 . Esto resulta en una repuesta de corriente, de acuerdo con la onda sinusoidal superpuesta en la respuesta de la corriente directa $\Delta i \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi)$. La corriente respuesta cambiará, dependiendo al potencial aplicado.

El desarrollo de la serie de Taylor para la corriente está dada por:

$$\Delta i = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E_0/0} \Delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2i}{dE^2} \right)_{E_0/0} \Delta E^2 + \dots \quad (28)$$

Donde, si la magnitud de la señal perturbadora ΔE es pequeña, entonces la respuesta puede ser considerada como una aproximación lineal. Los términos mayores en las series de Taylor pueden ser despreciados. La impedancia en el sistema puede ser determinado usando la ley de Ohm:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{i(\omega)} \quad (29)$$

Este radio es conocido como impedancia $Z(\omega)$ del sistema y es una cantidad compleja con una magnitud y fase dependientes en el cambio de frecuencia de la señal. Típicamente, los intervalos utilizados van de 100 a 0.1 kHz.

Como se menciona anteriormente, la impedancia $Z(\omega)$, es una cantidad compleja y puede ser representada en un plano cartesiano, así como en coordenadas polares, y se representa por:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi\omega} \quad (30)$$

Donde, $|Z(\omega)|$ es la magnitud de la impedancia y φ es el cambio de fase.

En un plano Cartesiano, la impedancia está dada por:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) - j \cdot Z''(\omega) \quad (31)$$

Donde: $Z'(\omega)$ es la parte real de la impedancia y $Z''(\omega)$ es la parte imaginaria y $j = \sqrt{-1}$.

El gráfico de la representación imaginaria contra la parte real de la impedancia es conocido como Gráfico de Nyquist (Figura 22)⁷⁴.

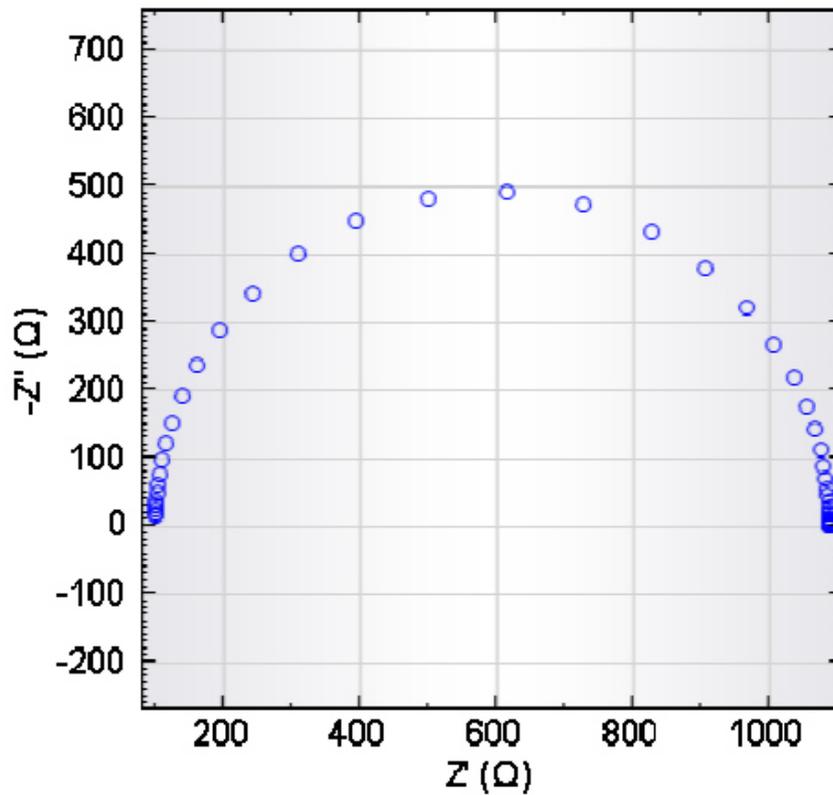


Figura 22. Representación típica del gráfico de Nyquist.

Las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se llevaron a cabo a diferentes potenciales, con la finalidad de determinar la capacitancia interfacial para cada sistema aluminato-electrolito. A partir de los datos obtenidos se obtuvieron los gráficos de Nyquist, los que nos proporcionan información acerca de los procesos de transferencia de carga, donde el semicírculo formado a una frecuencia dada representa el proceso de la transferencia de carga y el diámetro de los semicírculos indican la movilidad de las cargas, por lo que, un menor diámetro de semicírculo, se puede interpretar que existe una velocidad mayor en la transferencia de las cargas y, a medida que este diámetro aumenta la velocidad va disminuyendo³⁹.

A partir de la información obtenida en los gráficos de Nyquist obtenidos por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), se construyeron los gráficos Mott-Schottky, con ayuda

del software NOVA®, en los cuales se determina la capacitancia aparente de los materiales, como una función del potencial, bajo condiciones de depleción. Estos cálculos se realizan de acuerdo con la relación de Mott Schottky:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (32)$$

Donde: C_{sc} es la capacitancia en la región de carga, ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor, ϵ_0 es la permisividad del espacio libre, N es la densidad de donadores (concentración de electrones donadores para un semiconductor tipo-n o concentración de huecos aceptores para un semiconductor tipo-p), E es el potencial aplicado y E_{FB} es el potencial de la banda plana.

Los graficos de Mott Schottky se obtienen graficando el inverso de la capacitancia vs el potencial aplicado ($1/C^2$ vs. E). En la Figura 23, se muestran los gráficos característicos para un semiconductor tipo n y un tipo p.

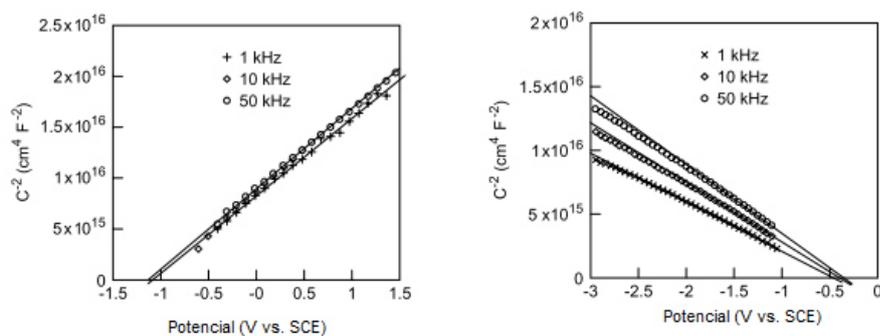


Figura 23. Gráficos de Mott Schottky, para semiconductores tipo n (a) y tipo p (b).

Un parámetro de importancia es el nivel de Fermi (E_f), que está definido como el nivel de energía en el que la probabilidad de que este se encuentre ocupado por un electrón es $\frac{1}{2}$.

Por ejemplo, en un semiconductor intrínseco (a) el E_f se encuentra en un punto medio del

ancho de banda prohibida, E_g . Sin embargo, los cambios en el semiconductor favorecen el movimiento en el E_f , de manera que para un semiconductor del tipo-n (b) este nivel se encuentra por debajo muy cercano a la banda de conducción, a diferencia de un semiconductor tipo-p (c) en donde este nivel se encuentra justo debajo de la banda de valencia, como se representa en la Figura 24 ⁷⁵.

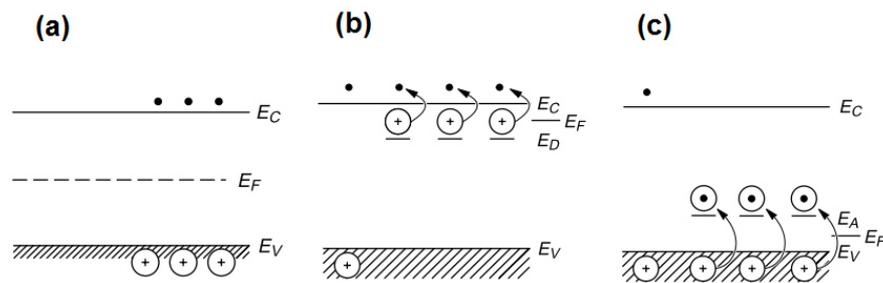


Figura 24. Diagrama esquemáticos de los niveles de energía para los semiconductores: intrínseco (a), tipo-n (b) y tipo (p).

De acuerdo con esto, a partir de los gráficos de Mott Schottky, se puede determinar la densidad de donadores mediante la pendiente y el potencial de banda plana (E_{fb} E_f) mediante extrapolación de $C = 0$. De esta manera se determinó el potencial de la banda de valencia o conducción, respectivamente, para cada tipo de semiconductor tipo-p o tipo-n⁷⁵.

Una vez determinados los valores de E_{fb} y su aproximación a una u otra banda, dependiendo el tipo de semiconductor, se determinó la posición de la otra banda, de acuerdo con la siguiente formula¹⁵:

$$E_g = BV - BC \quad (33)$$

Donde: E_g es el valor de ancho de banda prohibida determinado mediante espectroscopia de UV-Vis, BV es el valor del potencial de la banda de valencia y BC el valor del potencial de

la banda de conducción, ambos determinados mediante extrapolación de los gráficos de Mott Schottky.

2.4.2 Pruebas ON/OFF por Cronoamperometría

Adicionalmente, se realizaron pruebas de fotocorrosión a potencial de circuito abierto, de donde se obtuvieron los gráficos ON/OFF de los materiales bajo radiación UV, utilizando una lámpara de mercurio con de $4400 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ @ 254 nm UVP's estándar marca Pen-Ray®, mediante pruebas de Cronoamperometría en ciclos de 30s durante 10 min, a partir del cambio en corriente generado por la incidencia de la radiación sobre el material se determinó la cantidad de cargas fotogeneradas, las constantes de recombinación y en conjunto con los resultados obtenidos de las pruebas de hidrógeno se obtuvo el porcentaje en la eficiencia cuántica en producción de hidrógeno para cada uno de los materiales sintetizados ¹⁰.

$$\zeta = \frac{I(t) - I_{st}}{I_0 - I_{st}} = e^{(-t/\tau)} \quad (34)$$

De acuerdo con esta ecuación es posible conocer la relajación de la fotocorriente generada durante la irradiación de la luz, donde: τ es la constante de tiempo transcurrido que depende del grado de recombinación entre los pares de electrón/hueco generados, $I(t)$ es la corriente medida en un tiempo t , I_{st} es la corriente estacionaria después de la estabilización, I_0 es la corriente inicial a la que es iniciado cada ciclo de irradiación de luz. Con base en la ecuación para la determinación de la relajación de fotocorriente de los valores de $\ln(\zeta)$ fueron graficados vs el tiempo y utilizando un ajuste lineal se extrapolaron los datos y se determinó la pendiente, que es el inverso de τ ⁷⁶.

La eficiencia cuántica se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{STH} = \frac{\Phi_{H_2} G_{f,H_2}^{\circ}}{P_{light}} \quad (35)$$

Donde Φ_{H_2} es la cantidad de H_2 sobre el área iluminada ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), G_{f,H_2}° es la energía libre de Gibbs liberada durante la formación del H_2 ($237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), y P_{light} es la radiación incidente proveniente de la lámpara utilizada ($254 \text{ nm}@4400 \mu\text{W cm}^{-2}$).

2.5 PRUEBAS DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO VÍA FOTOCATÁLISIS.

Las pruebas fotocatalíticas para la evolución de hidrógeno se realizaron en un reactor de cuarzo (250 ml), acoplado a un cromatógrafo de gases modelo 3GC Ultra marca Thermo Scientific®, provisto de una columna con detector TCD para el análisis del hidrógeno producido, se colocaron 0.2 g de los materiales obtenidos en ambas etapas ($\text{MAI}_2\text{O}_4\text{-ES M: Mg, Sr y Ba}$; $\text{MAI}_2\text{O}_4\text{-PCW/PBW M: Mg, Sr y Ba}$) en 200 ml de agua desionizada en el reactor. Las muestras fueron previamente desoxigenadas mediante burbujeo de nitrógeno durante 10 min, posteriormente se dio inicio a la reacción fotocatalítica hacer incidir la irradiación de la luz UV utilizando una lámpara de mercurio de $4.4 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2} @ 254 \text{ nm}$ UVP's standard Pen-Ray®, la reacción se llevó a cabo durante 3 h tomando muestras en intervalos de 30 min (Figura 25).



Figura 25. Sistema utilizado en pruebas de evolución de hidrogeno vía fotocatalisis

3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante este capítulo se detallan los resultados obtenidos en cada una de las pruebas de caracterización realizadas tanto Físicoquímicas como Electroquímicas, así como la obtención de los materiales por los métodos de síntesis utilizados durante el desarrollo del proyecto (Estado sólido y Pechini).

3.1 ALUMINATOS OBTENIDOS VÍA ESTADO SÓLIDO

3.1.1 Caracterización Físicoquímica

a. *Difracción de Rayos X*

En las Figuras Figura 26, Figura 27

Figura 28, se observan los difractogramas obtenidos para los materiales sintetizados vía estado sólido MgAl_2O_4 , SrAl_2O_4 y BaAl_2O_4 así como sus respectivos patrones de referencia. En los tres casos se realizó un barrido de temperatura de 1000°C a 1300°C , esto con la finalidad de obtener la temperatura óptima en la que se formaba la fase deseada, para así poder disminuir la temperatura de obtención de los materiales. El difractograma obtenido para el MgAl_2O_4 (Figura 26) indica la formación de una estructura cúbica tipo espinela, que presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, de acuerdo con la tarjeta JCPDS-01-071-4914. En el caso de SrAl_2O_4 , se obtuvo una estructura cristalina monoclinica del tipo espinela la que concuerda con el archivo de la tarjeta JCPDS-00-030-1275 (Figura 27). Para el BaAl_2O_4 se obtuvo una estructura hexagonal que se puede corroborar con la tarjeta JCPDS-01-082-2001 (Figura 28). En todos los casos, los aluminatos sintetizados (MgAl_2O_4 , SrAl_2O_4 y BaAl_2O_4) presentan una estructura tipo espinela con fórmula AB_2O_4 .

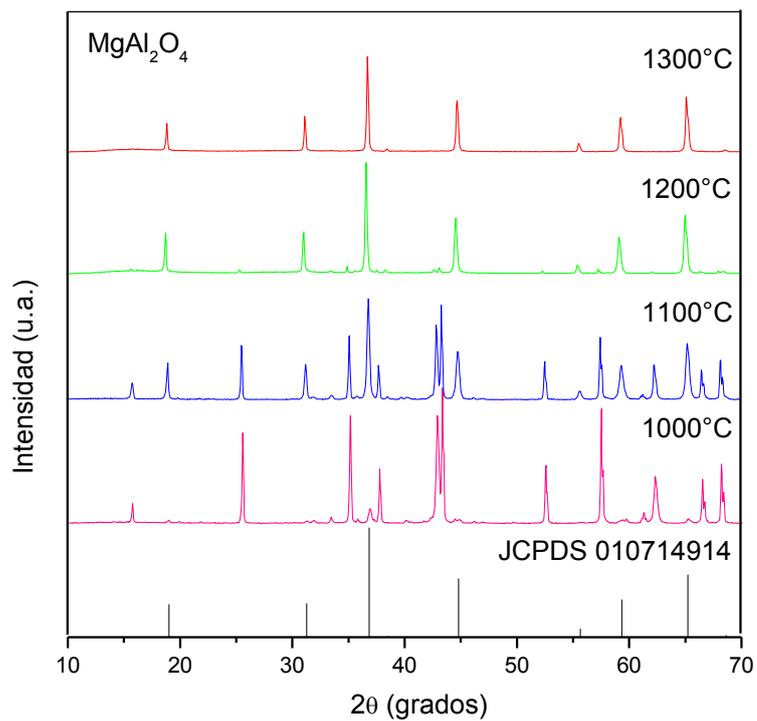


Figura 26. Difractogramas obtenidos en el tratamiento térmico de 1000 a 1300°C para MgAl_2O_4 .

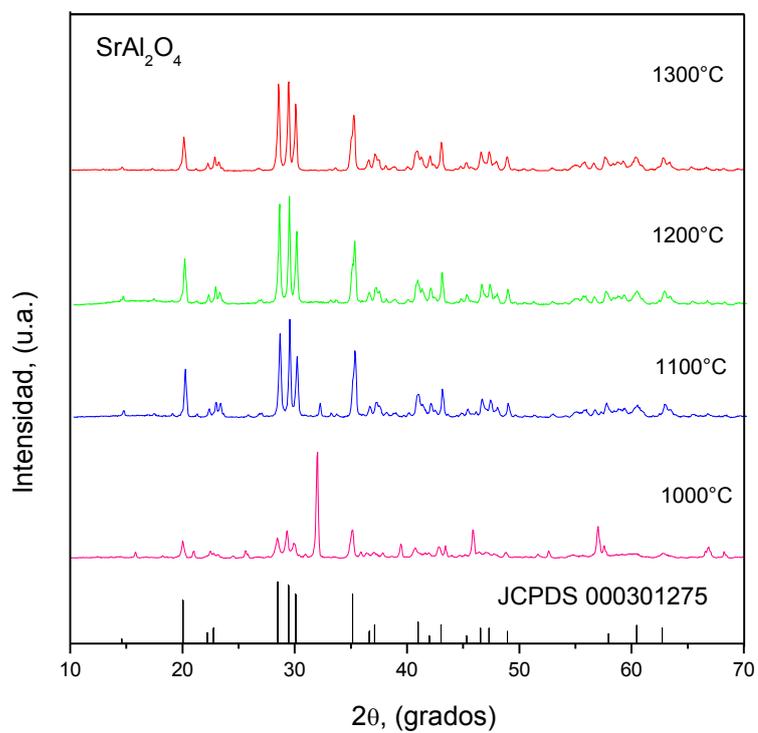


Figura 27. Difractogramas obtenidos en el tratamiento térmico de 1000 a 1300°C para SrAl_2O_4 .

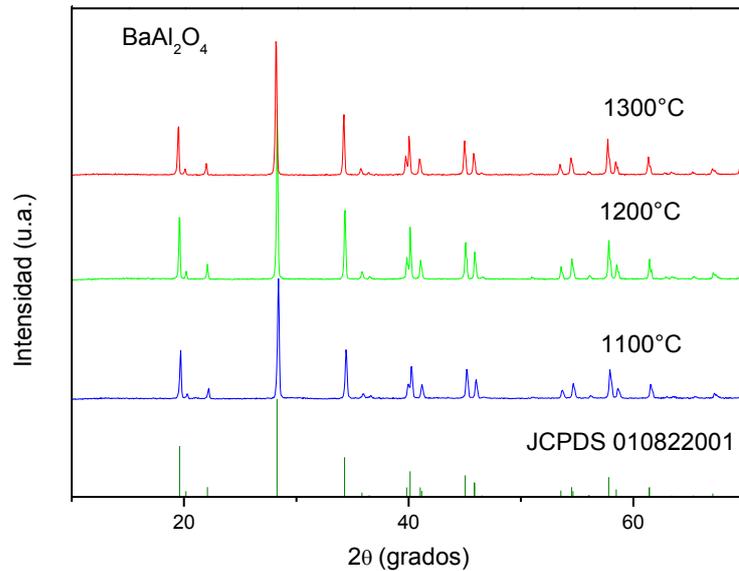
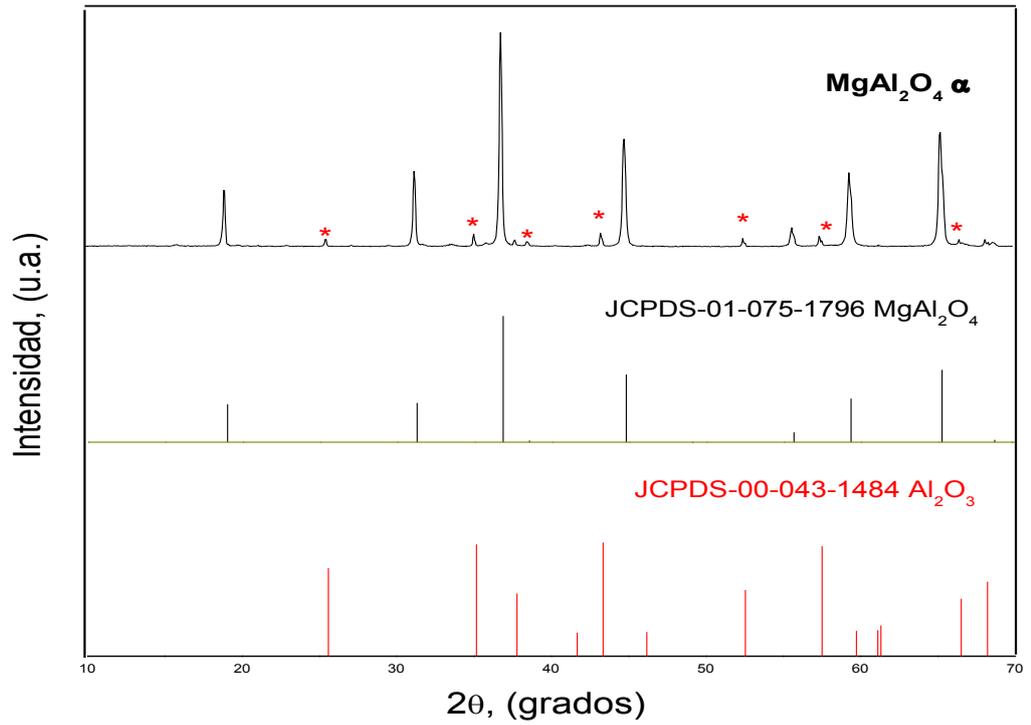
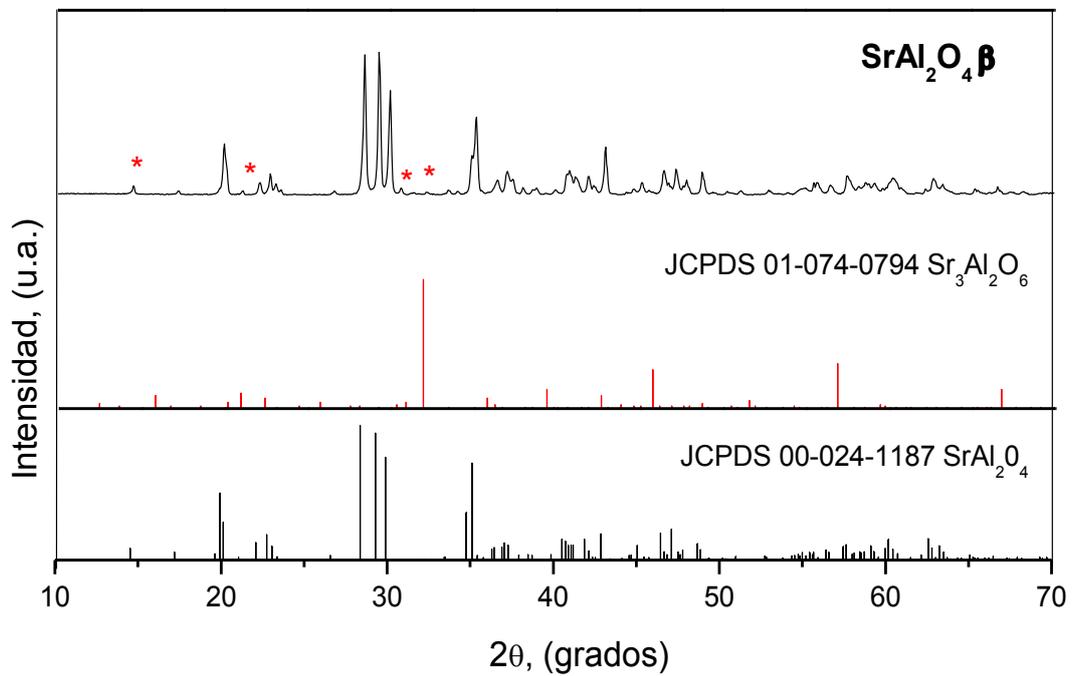


Figura 28. Difractogramas obtenidos en el tratamiento térmico de 1000 a 1300°C para BaAl₂O₄.

Posteriormente, se realizó la síntesis de los materiales dejando la presencia de una segunda fase, esto con la finalidad de estudiar el efecto de la presencia de esta segunda fase. Para el caso de MgAl₂O₄ en la Figura 29, se observó la presencia de Óxido de Aluminio (Al₂O₃) en un 5% aproximadamente, de acuerdo con el patrón correspondiente al Al₂O₃ JCPDS- 01-075-1796. En el caso de la muestra sintetizada de SrAl₂O₄, se obtuvo la presencia de la segunda fase Sr₃Al₂O₆ en aproximadamente un 3%, la cual corresponde al patrón JCPDS-01-074-0794 a que podemos observar en la Figura 30 y para el BaAl₂O₄ en la Figura 31 se observa la presencia de Ba₄Al₂O₇ como segunda fase en un 2% aproximadamente, estos porcentajes fueron determinados de manera semicuantitativa mediante la relación de intensidades de las fases presentes obtenidas de los difractogramas de cada muestra, determinada mediante relación lineal, tomando como 100% la señal de mayor intensidad y en referencia a esta se determinó el porcentaje de la segunda fase tomando como referencia la señal de mayor intensidad de esta segunda.

Figura 29. Difractograma de MgAl₂O₄-α sintetizado vía estado sólido.Figura 30. Difractograma de SrAl₂O₄-β sintetizado vía estado sólido.

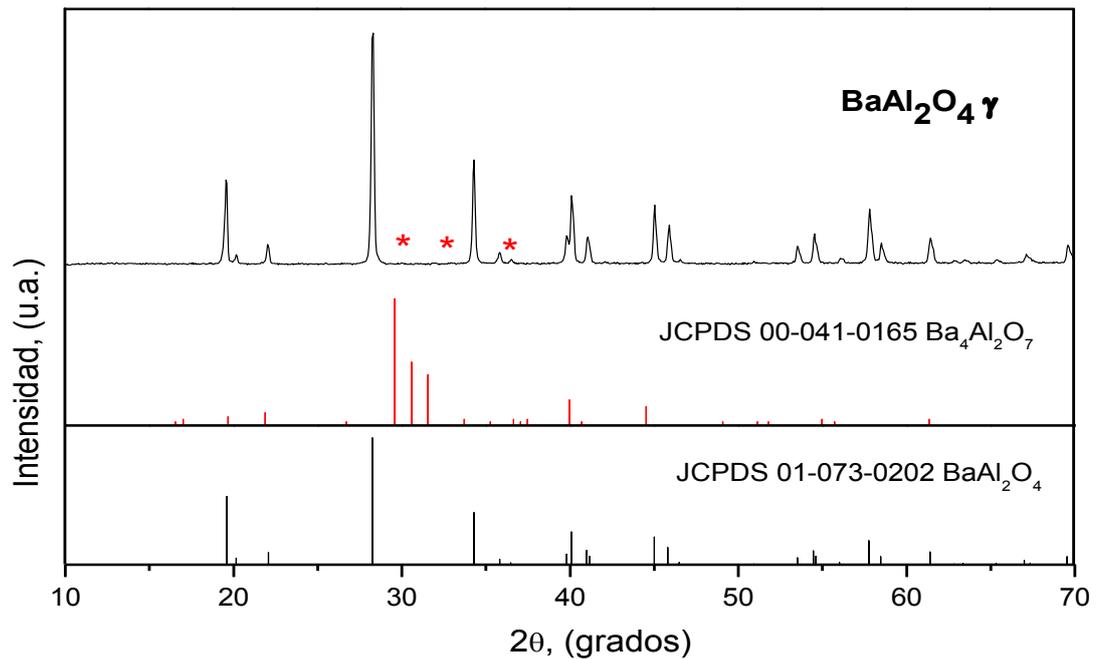


Figura 31. Difractograma de $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-}\gamma$ sintetizado vía estado sólido.

b. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron las micrografías de los materiales sintetizados vía estado sólido, con la finalidad de conocer su morfología (Figura 32). Se observó la formación de pequeñas partículas de un tamaño menor a $1 \mu\text{m}$ con forma de cubos para el MgAl_2O_4 (a), a diferencia de la micrografía obtenida para el SrAl_2O_4 (b) donde se formaron partículas aglomeradas de mayor tamaño. Así mismo, se observa que esta aglomeración da lugar a la formación de cavidades con una forma indefinida y un tamaño aproximado de $5 \mu\text{m}$. En el caso de BaAl_2O_4 se formaron aglomerados de aproximadamente $30 \mu\text{m}$ con una superficie rugosa y sin una forma específica (c).

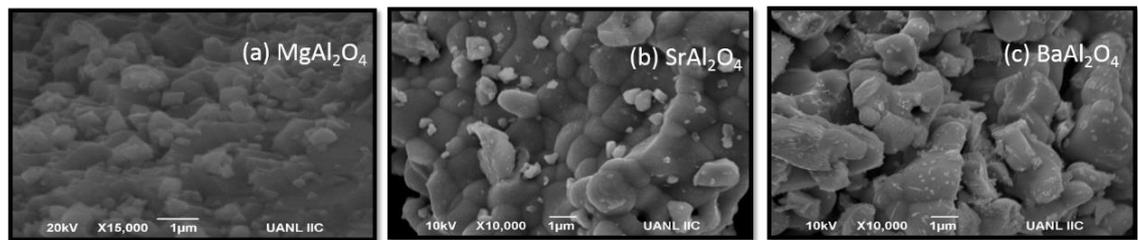


Figura 32. Imágenes de SEM para (a) MgAl_2O_4 , (b) SrAl_2O_4 y (c) BaAl_2O_4 .

Así mismo, se obtuvieron las micrografías de los materiales con la presencia de una segunda fase (Figura 33). Para el caso del MgAl_2O_4 - α (a), se observó la formación de cubos aglomerados que dan lugar a la formación de escalones conocidos como “nanoescalones”, de un tamaño menor a $1\ \mu\text{m}$, para el SrAl_2O_4 - β (b). Al igual que en el caso del material puro, se formaron partículas menores a $1\ \mu\text{m}$ que al aglomerarse formaron partículas de tamaños mayores a los $5\ \mu\text{m}$ con superficies lisas y con formación de cavidades entre los aglomerados. En la Figura 33 (c), se observa la micrografía obtenida para el BaAl_2O_4 - γ formado por partículas redondas menores a $1\ \mu\text{m}$, aglomeradas, formando partículas muy grandes de una superficie rugosa.

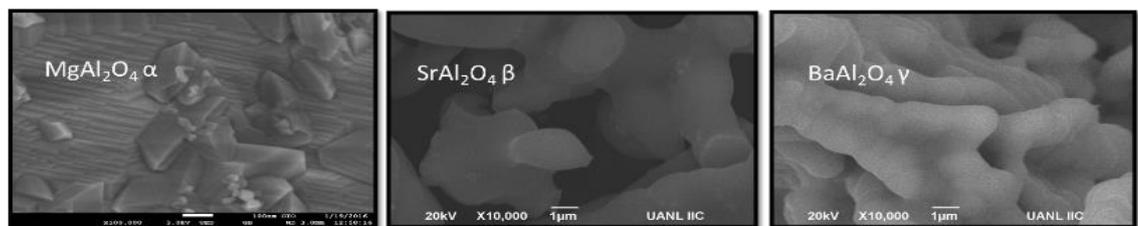


Figura 33. Micrografías de los materiales a) MgAl_2O_4 - α , (b) SrAl_2O_4 - β y (c) BaAl_2O_4 - γ .

De acuerdo con estos resultados, se puede decir que la presencia de una segunda fase no afectó de manera significativa en la morfología del material para el caso de los aluminatos de Sr y Ba; sin embargo, se observó un cambio notable en el aluminato de Mg debido a la formación de los nanoescalones.

c. *Determinación de ancho de banda prohibida (UV-Vis).*

Los valores de la energía de banda prohibida (E_g) se determinaron mediante la técnica de Espectroscopía de Reflectancia Difusa, de acuerdo con los datos de absorbancia obtenidos en $F(R)$ la función Kubelka-Munk, cuyo significado está relacionado con la transformación del espectro de reflectancia difusa a su equivalente en unidades de absorbancia. Mediante la ecuación de Tauc se obtuvieron los gráficos para la determinación del ancho de banda prohibida (E_g), indirecto y directo, para cada uno de los materiales sintetizados. En la Figura 34 se observan los gráficos de absorbancia para cada uno de los materiales, observando dos puntos de absorción de radiación a diferentes longitudes de onda, lo que es característico de los materiales que presentan un ancho de banda prohibida directo e indirecto. Estos valores se determinaron mediante los gráficos de Tauc, respectivamente, los que se muestran en las Figura 35 y Figura 36. Asimismo se observa una absorbancia máxima en la región entre los 300 y 400 nm para todos los materiales; para el caso de los aluminatos de Sr y Ba se puede observar una absorbancia que va hasta los 500 nm, permitiendo que los tres materiales se activen mediante radiación UV-Vis. Los resultados obtenidos de E_g para cada material se muestran en la Tabla 5. Esta modificación en el valor de absorbancia de los materiales se atribuye al cambio en los niveles de energía al estar en interacción con una segunda fase, se observa que en los casos donde existe una segunda fase la absorción se ve incrementada hacia la región UV. Esto se atribuye a la interacción de la segunda fase que modifica los niveles energéticos de los materiales necesitando de una mayor energía para promover la movilidad electrónica entre sus enlaces.

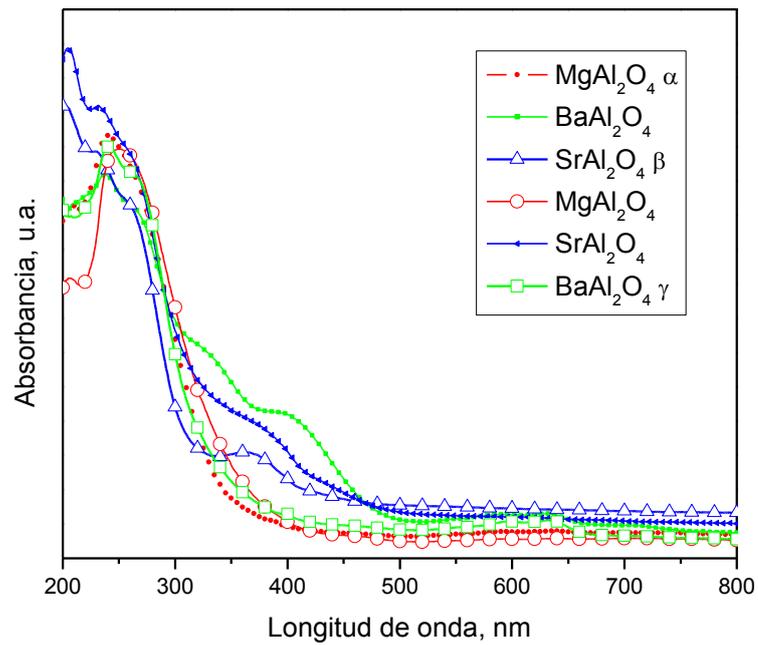


Figura 34. Gráfico de absorción para los aluminatos MAI_2O_4 -X ($M = Mg, Sr$ y Ba ; $X = \alpha, \beta$ y γ) sintetizados vía estado sólido.

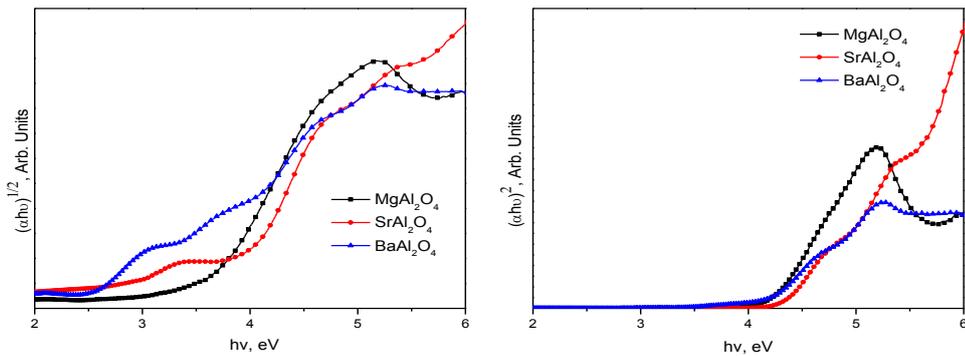


Figura 35. Gráficos de Tauc para los aluminatos MAI_2O_4 ($M = Mg, Sr$ y Ba) en fase pura, para la determinación del band gap indirecto (a) y directo (b).

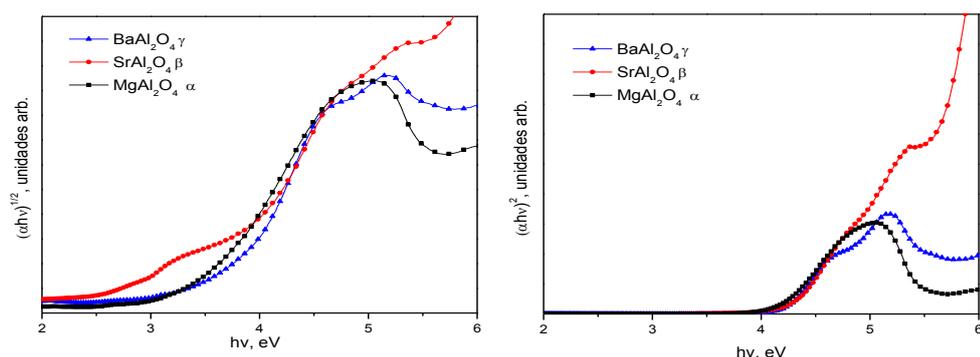


Figura 36. Gráficos de Tauc para los aluminatos MAI_2O_4-X ($M = Mg, Sr$ y Ba ; $X = \alpha, \beta$ y γ) para la determinación del band gap indirecto (a) y directo (b).

d. *Determinación del área superficial (BET)*

Como se explicó en la metodología el área superficial de los materiales se determinó mediante la técnica de adsorción de nitrógeno. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5 en conjunto con los demás parámetros fisicoquímicos analizados como E_g y el tamaño del cristalito.

Tabla 5. Valores de energía de banda prohibida determinados mediante los gráficos de Tauc y área superficial determinada por el método BET, para los aluminatos MAI_2O_4 ($M = Mg, Sr, Ba$) y $MAI_2O_4 : X$ ($M = Mg, Sr, Ba$; $X = \alpha, \beta$ y γ) sintetizados vía estado sólido.

Muestra	E_g , (eV)		Área superficial, BET (m^2/g)	Tamaño Cristalito (nm)
	Directo	Indirecto		
$MgAl_2O_4$	3.6	4.2	<5	97
$MgAl_2O_4-\alpha$	3.4	4.1		435
$SrAl_2O_4$	3.8	4.3		9849
$SrAl_2O_4-\beta$	3.5	4.2		176
$BaAl_2O_4$	3.3	4.1		3283
$BaAl_2O_4-\gamma$	3.6	4.3		1479

3.1.2 Caracterización electroquímica

a. Cronoamperometría

Se realizaron las pruebas de Cronoamperometría con la finalidad de conocer la respuesta de los materiales sintetizados a la incidencia de la irradiación UV sobre el material. Se realizaron pruebas ON/OFF para los aluminatos MAl_2O_4 $M=Mg, Sr$ y Ba obtenidos vía estado sólido en fase pura, los tres materiales se presenta reproducibilidad en los ciclos de irradiación de luz. En la Figura 37, se muestra el caso de $MgAl_2O_4$ se observa un mayor cambio en corriente y presenta una mayor estabilidad durante todos los ciclos. En el caso del $SrAl_2O_4$ (Figura 38), la estabilidad en la corriente inicial no se mantiene, posiblemente atribuido a la fotocorrosión en el material o pérdida del mismo durante la prueba; sin embargo no generar cambios en la fotocorriente generada. En la Figura 39, se observa la fase $BaAl_2O_4$ que presenta estabilidad en los ciclos y en la corriente inicial pero el cambio en la fotocorriente generada no es de una magnitud mayor a la generada por el $MgAl_2O_4$. En la Tabla 6 se muestran los resultados de la fotocorriente y las constantes de recombinación obtenidas a partir de los datos de Cronoamperometría, donde se puede observar que de los materiales puros el $MgAl_2O_4-\alpha$ obtuvo una mayor fotocorriente generada y una menor constante de recombinación.

Tabla 6. Resultados obtenidos de las pruebas de Cronoamperometría (ON/OFF) bajo radiación UV a 254 nm de los aluminatos puros y con presencia de una segunda fase, sintetizados vía estado sólido.

Muestra	Fotocorriente Generada, A	Constante de Recombinación, s^{-1}
$MgAl_2O_4$	2.9×10^{-7}	25
$SrAl_2O_4$	8.1×10^{-8}	7.4
$BaAl_2O_4$	1.2×10^{-6}	8.7
$MgAl_2O_4-\alpha$	6.8×10^6	5
$SrAl_2O_4-\beta$	8.6×10^{-8}	11
$BaAl_2O_4-\gamma$	8.7×10^{-8}	8.8

Las constantes de recombinación fueron determinadas mediante la regresión lineal de los datos obtenidos a partir de los ciclos de irradiación de luz en las pruebas ON/OFF. En las Figuras *Figura 43* *Figura 48*, se observan los gráficos $\ln \zeta$ vs el tiempo y su ajuste lineal para cada uno de los materiales sintetizados vía estado sólido. Los resultados obtenidos de las constantes de recombinación en presencia de una segunda fase no es un factor predominante para la reducción de la constante de recombinación. El material que presentó una constante menor fue el $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-}\alpha$ el material con un valor mayor fue el MgAl_2O_4 (*Figura 40*), debido a la presencia del Al_2O_3 como impureza en conjunto con el tipo de morfología lo que indica que el proceso de recombinación es más lento con una mayor cantidad de cargas fotogeneradas y una baja resistencia a la transferencia de carga para tener un mayor aprovechamiento del par hueco-electrón en la superficie del material y poder llevar a cabo los procesos redox de la molécula del agua durante la reacción fotocatalítica.

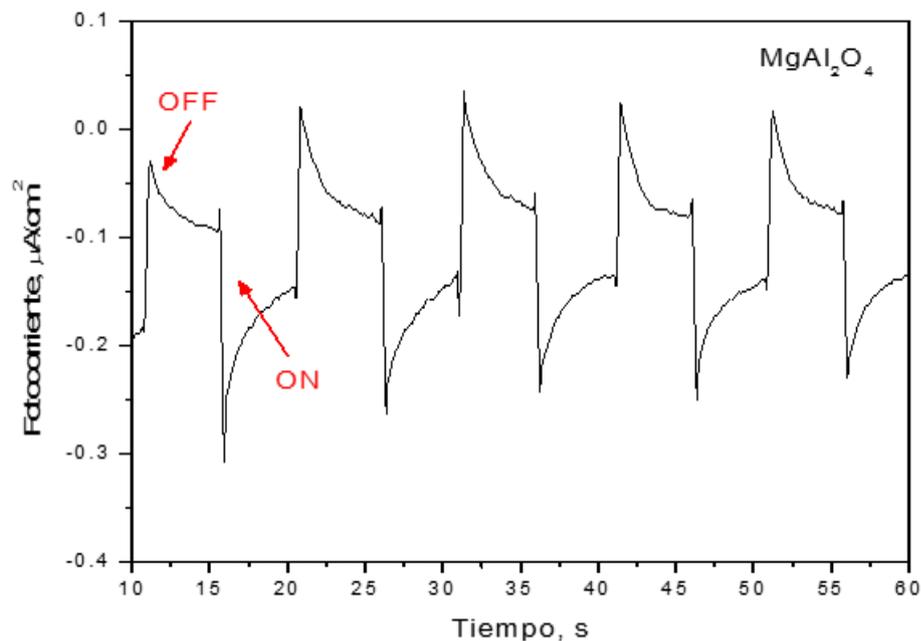


Figura 37. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato

MgAl_2O_4 abajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.

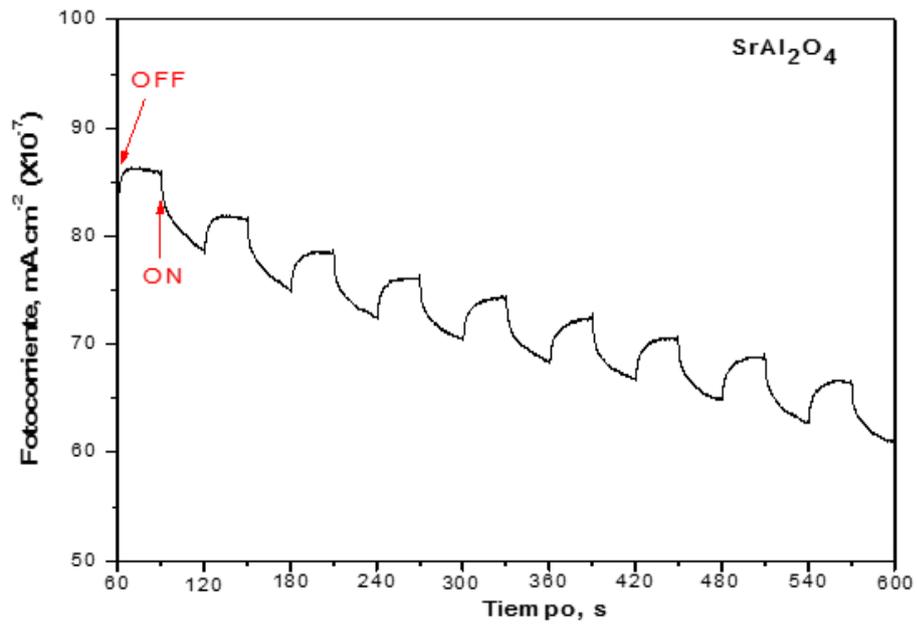


Figura 38. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato

SrAl_2O_4 αbajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$

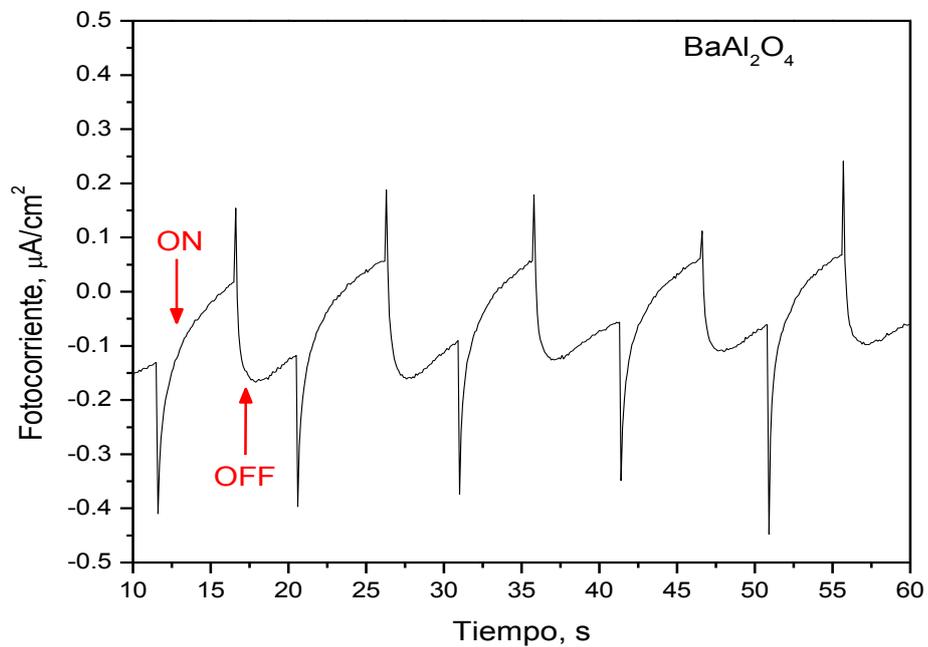


Figura 39. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato

BaAl_2O_4 αbajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.

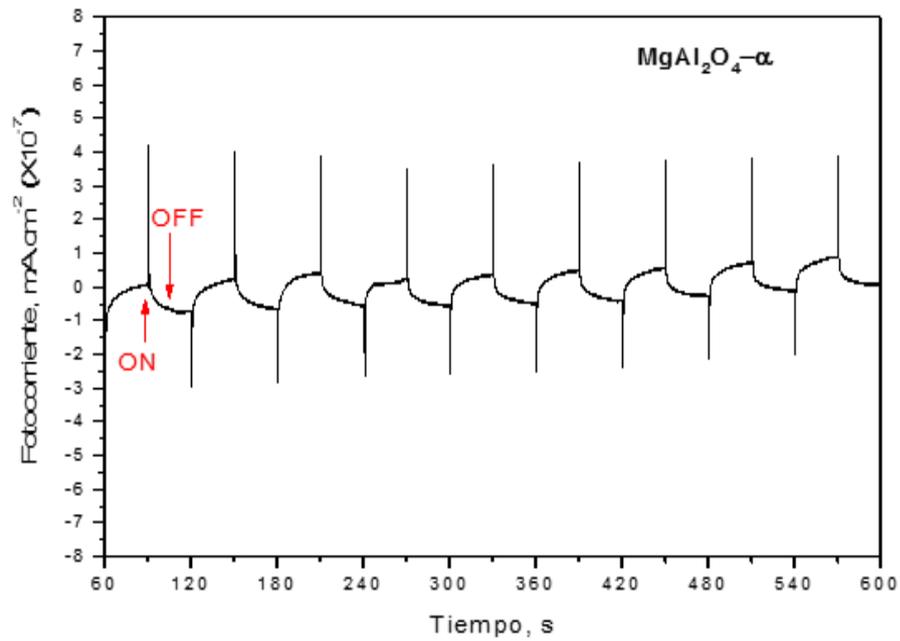


Figura 40. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato $\text{MgAl}_2\text{O}_4\alpha$ bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.

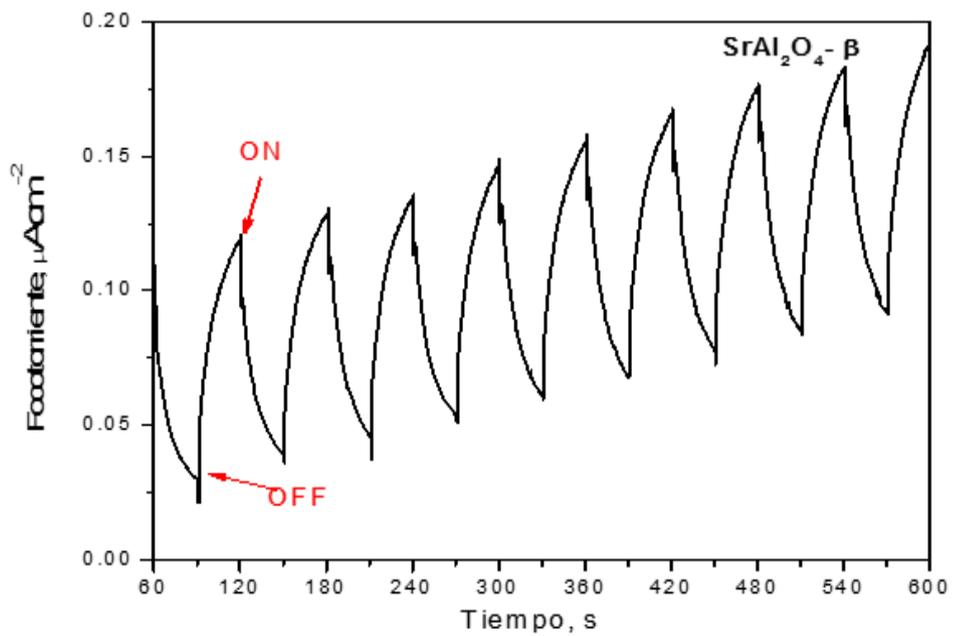


Figura 41. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato $\text{SrAl}_2\text{O}_4\beta$ bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.

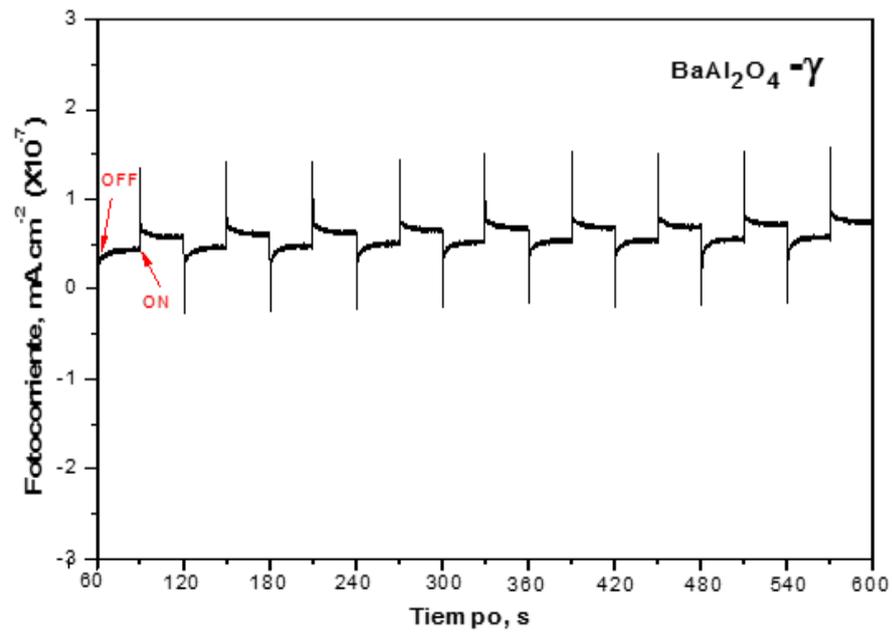


Figura 42. Cronoamperograma obtenido en la prueba de fotocorriente ON/OFF para el aluminato

BaAl_2O_4 y bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$

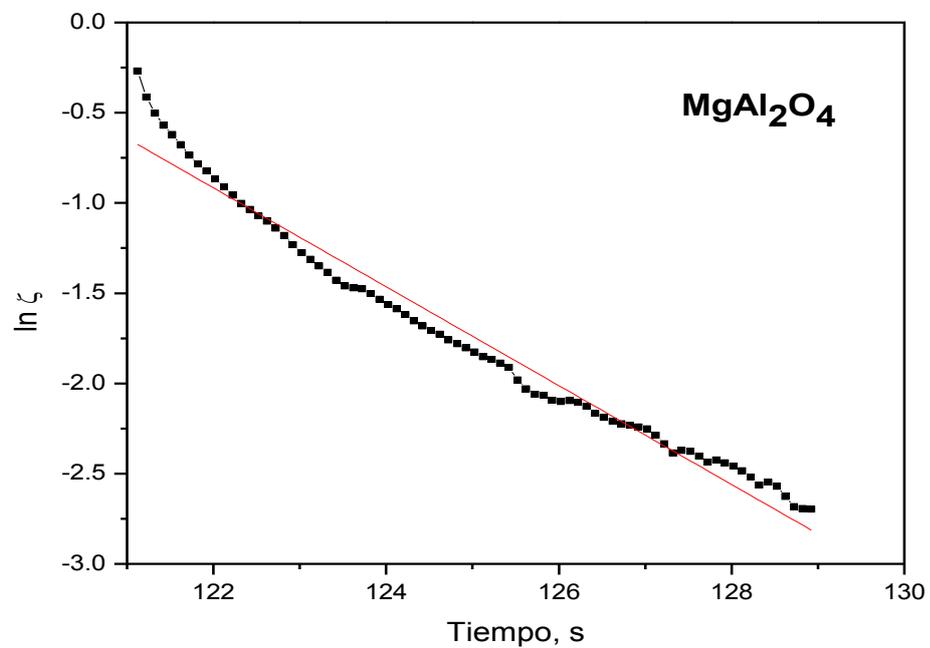


Figura 43. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del

MgAl_2O_4 .

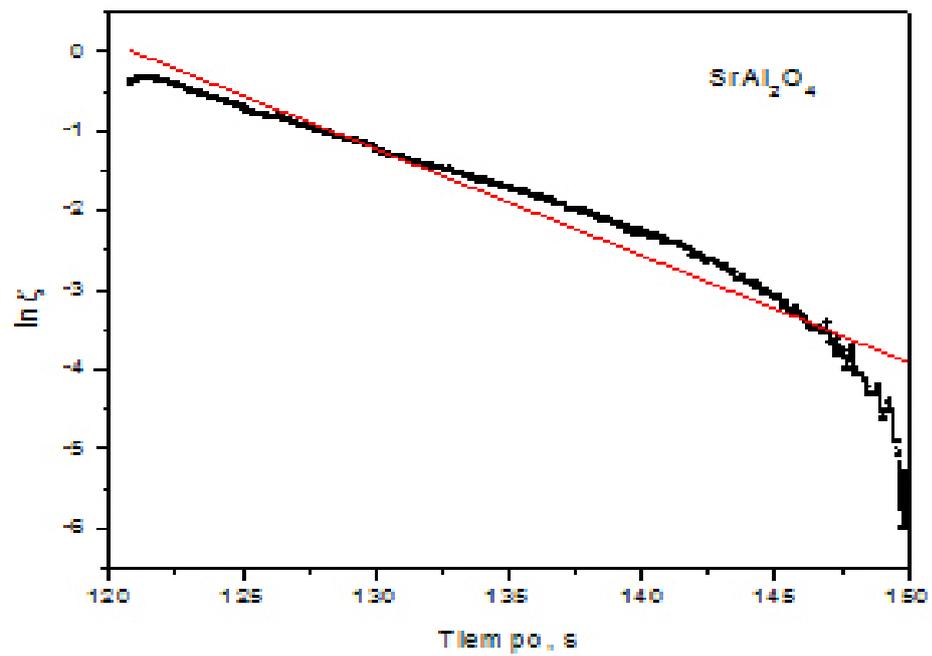


Figura 44. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del SrAl_2O_4 .

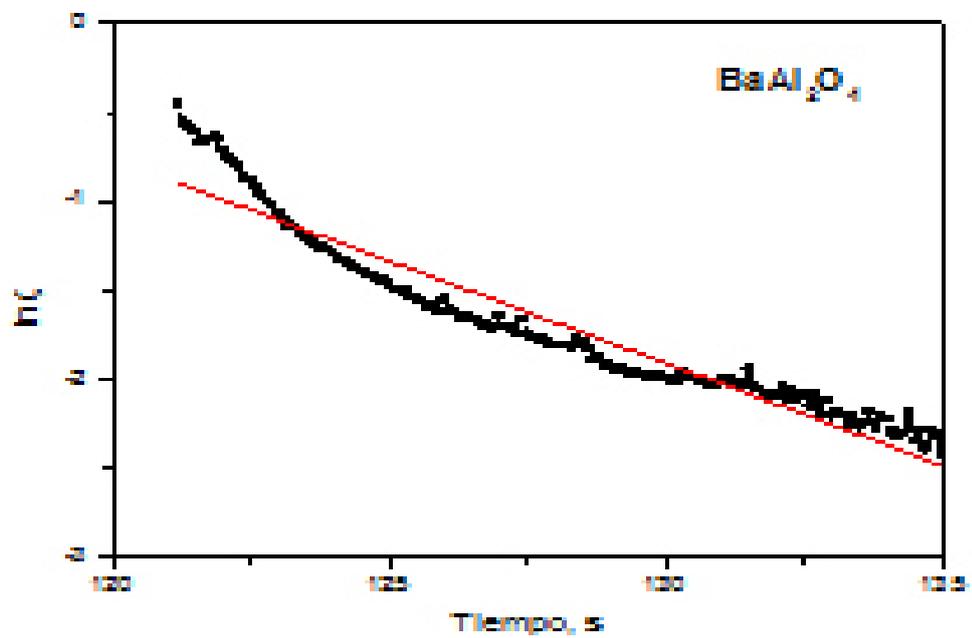


Figura 45. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del BaAl_2O_4 .

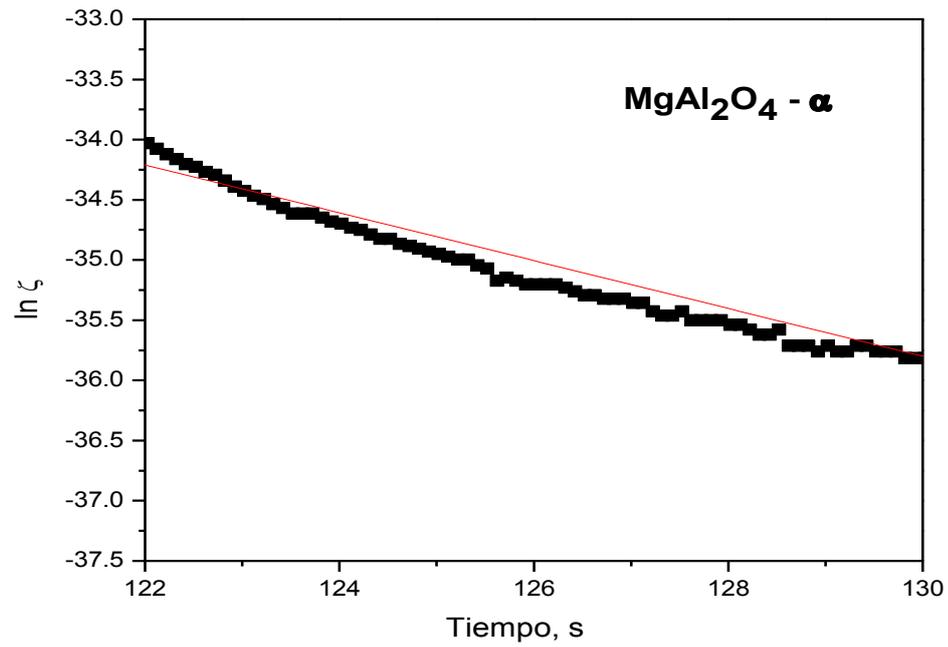


Figura 46. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \alpha$.

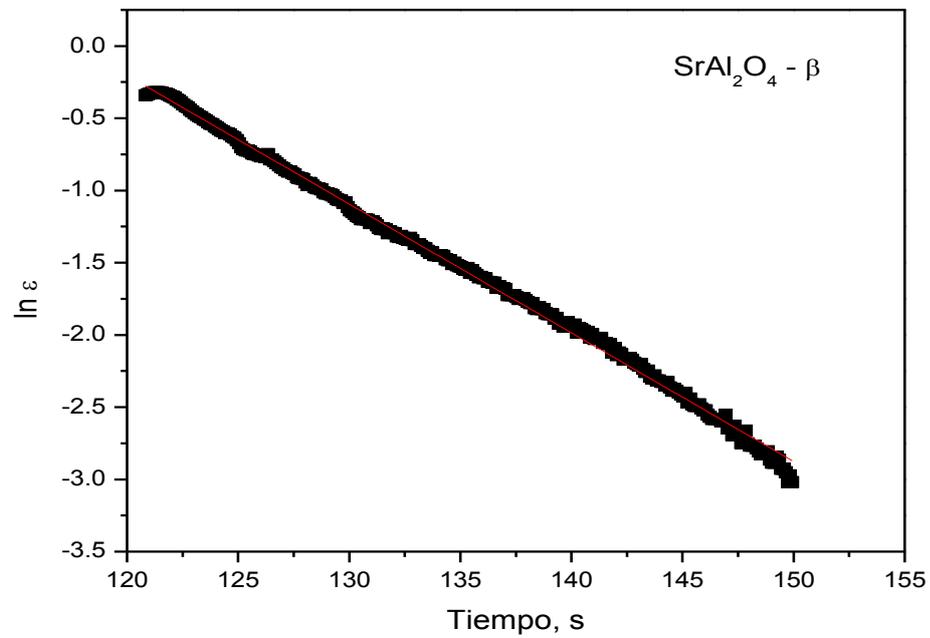


Figura 47. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del $\text{SrAl}_2\text{O}_4 - \beta$.

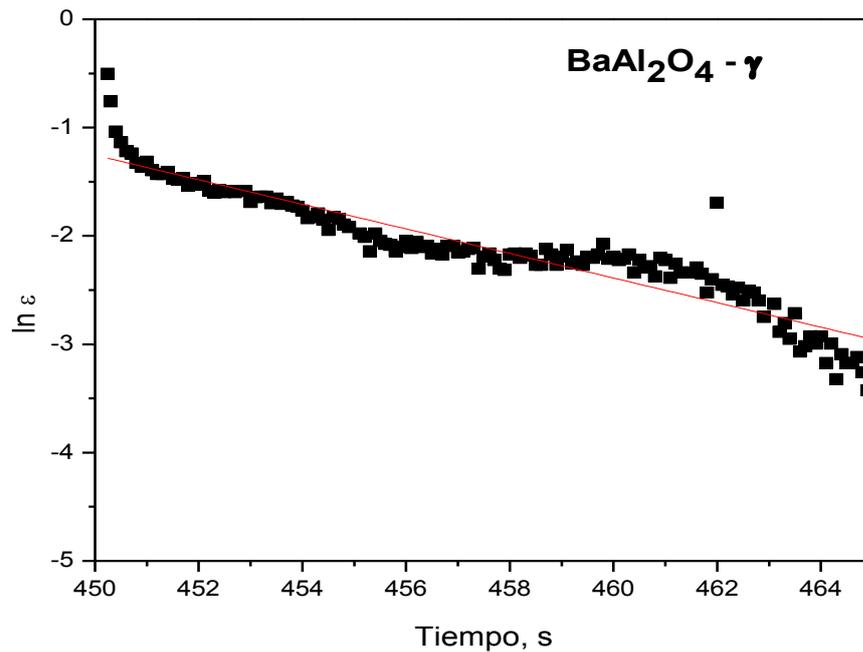


Figura 48. Gráfico de regresión lineal para la determinación de constante de recombinación del $\text{BaAl}_2\text{O}_4-\gamma$.

b. Pruebas de Impedancia Electroquímica (EIS)

En la Figura 49 se muestra el gráfico de Nyquist para los aluminatos obtenidos vía estado sólido, en forma pura y con mezcla de fases en los que podemos corroborar que en los materiales con presencia de una segunda fase presentan una resistencia a transferencia de carga (R_{ct}) menor; es decir, que existe una mayor facilidad en el transporte, atribuido a la presencia de la segunda fase que ayuda promoviendo la movilidad electrónica entre ambas fases. En este caso, los que presentaron una menor R_{ct} fueron el $\text{SrAl}_2\text{O}_4-\beta$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\alpha$ (Figura 49). Sin embargo, el $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\alpha$ presentó una menor constante de recombinación y una mayor fotocorriente generada durante la irradiación de luz, lo que se puede interpretar como una mayor respuesta a la incidencia de la luz generando una mayor cantidad de cargas fotogeneradas.

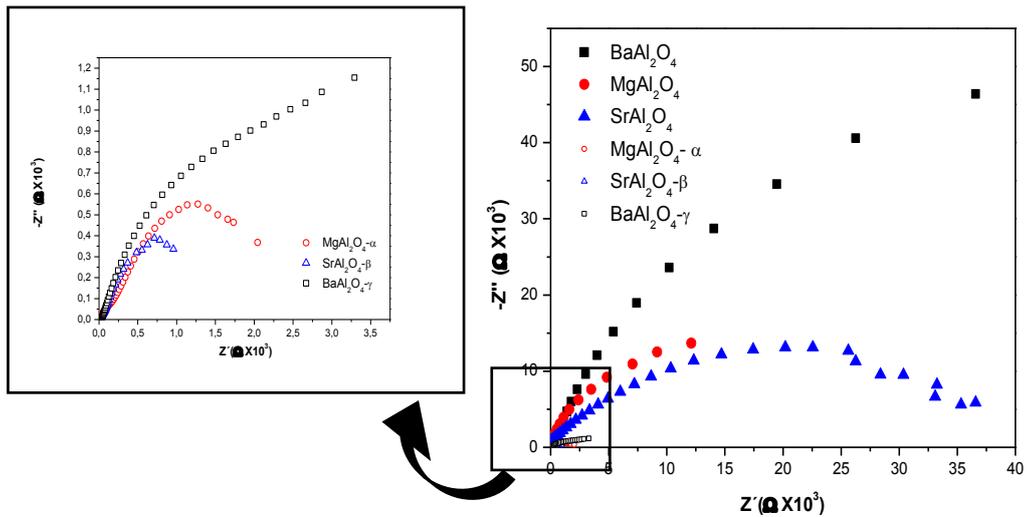


Figura 49. Gráfico de Nyquist a -1.0 V de los aluminatos MAI_2O_4 y MAI_2O_4-X ($M = Mg, Sr, Ba$; $X = \alpha, \beta$ y γ).

c. *Determinación de posicionamiento de bandas de energía*

Para la determinación de los valores de los potenciales de las bandas de valencia y de conducción se utilizó una técnica en conjunto de EIS con UV-Vis donde, a partir de las pruebas de EIS, se determinaron los gráficos de Mott-Schottky para cada material, y se pudo determinar a través de la extrapolación de los datos obtenidos los valores de los potenciales de la banda plana (E_{fb}), que representa el potencial necesario para reducir la banda de flexión a cero. La posición de la E_{fb} muestra el nivel de fermi del semiconductor, en referencia al potencial del electrodo utilizado (Ag/AgCl). En las Figura 50Figura 55 se muestran los gráficos de Mott-Schottky obtenidos para los aluminatos sintetizados vía estado sólido, a partir de los cuales de determino el valor E_{fb} por extrapolación, los valores obtenidos para cada material se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores de E_g , bandas de valencia y conducción obtenidas a partir de los gráficos de Mott-Schottky y UV-Vis para los materiales obtenidos vía estado sólido.

Muestra	E_g , eV	BV, eV	BC, eV
$MgAl_2O_4$	3.6	-1.7	-5,3
$SrAl_2O_4$	3.4	-0,8	-4,2
$BaAl_2O_4$	3.8	-1,5	-5,3
$MgAl_2O_4-\alpha$	3.5	2,1	2,1
$SrAl_2O_4-\beta$	3.3	1,98	1,98
$BaAl_2O_4-\gamma$	3.6	2,52	2,52

En los materiales obtenidos en fase pura, tal y como se muestra en las Figuras Figura 50, Figura 52 presentaron una pendiente positiva, lo que indica que el potencial de la banda de Fermi se encuentra en aproximación a la banda de valencia, por lo que requiere de un potencial mayor positivo para disminuir la banda de flexión. En las mezclas de fases, como se observa en las Figuras Figura 53, Figura 54, Figura 55, tienen una pendiente negativa, lo que indica que la banda de Fermi se encuentra aproximada a las banda de conducción y requiere de un potencial negativo para reducir la banda de flexión¹⁰.

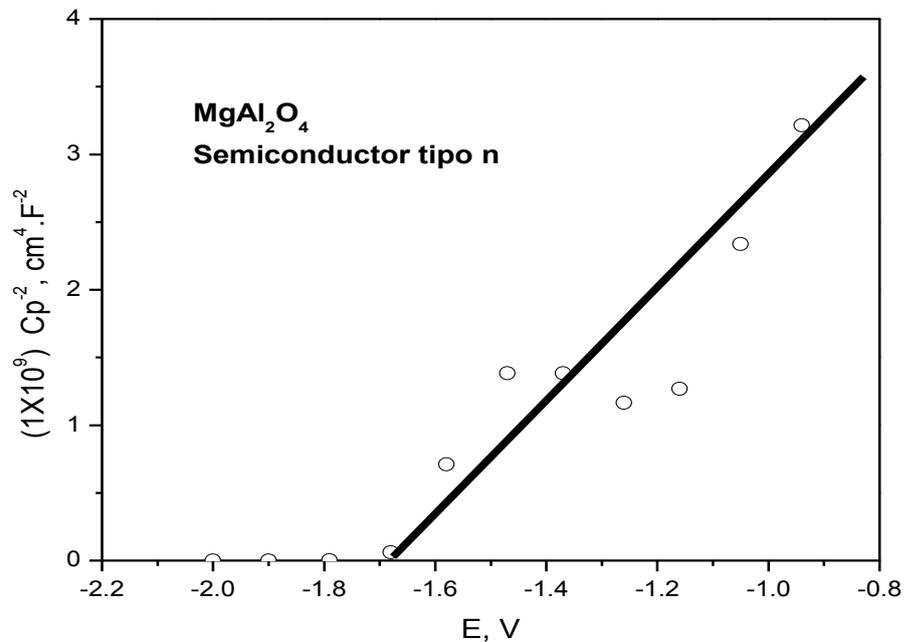


Figura 50. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato $MgAl_2O_4$ sintetizado vía estado sólido.

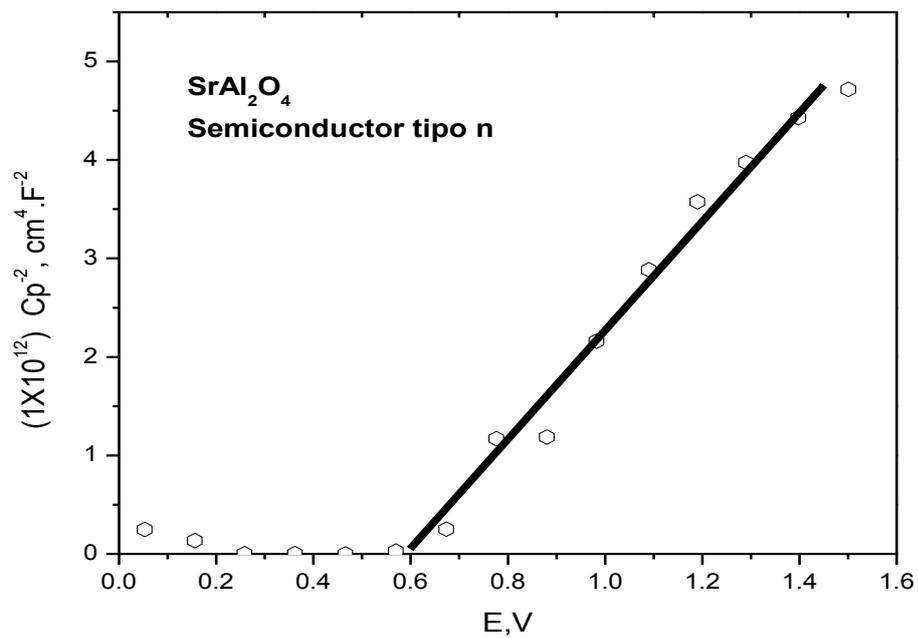


Figura 51. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato SrAl₂O₄ sintetizado vía estado sólido.

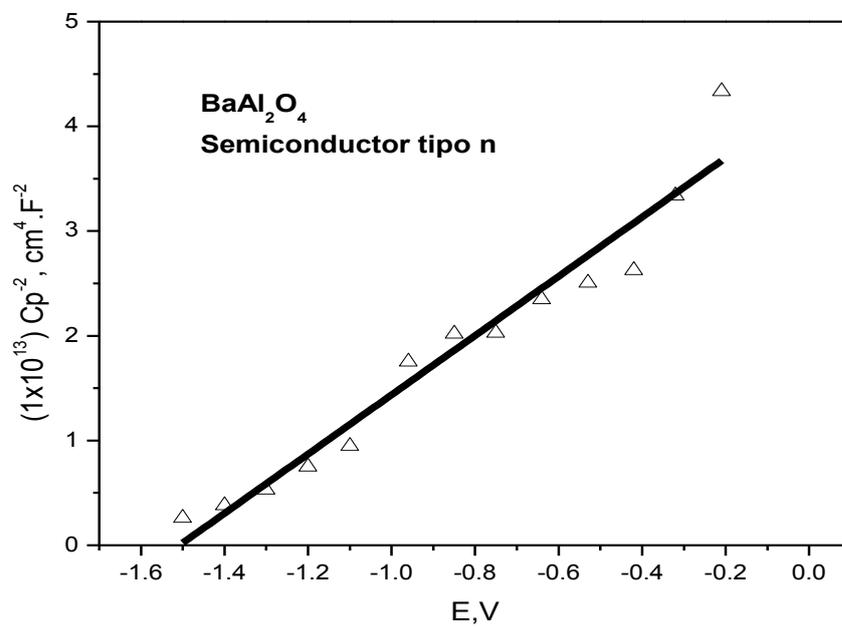


Figura 52. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato BaAl₂O₄ sintetizado vía estado sólido.

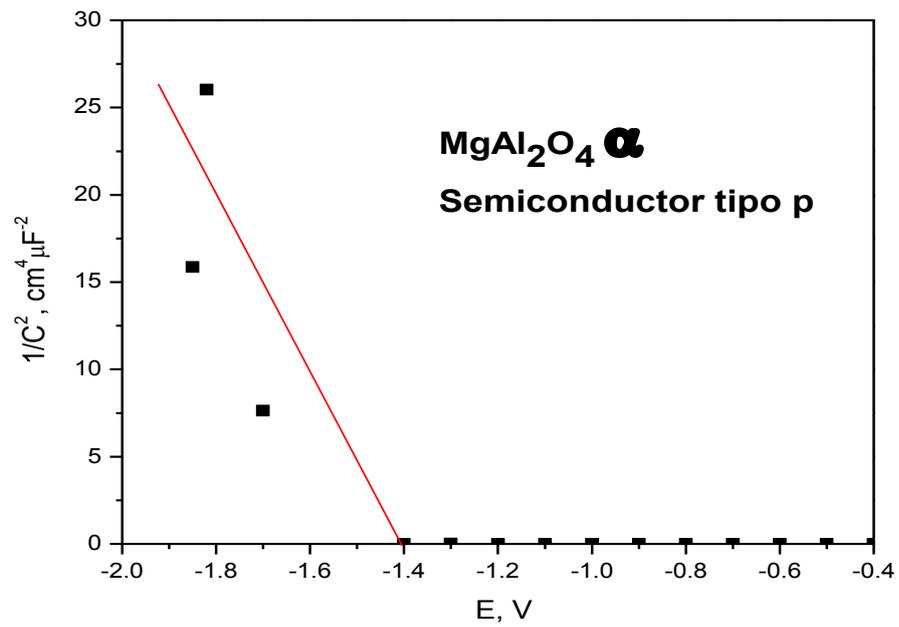


Figura 53. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato MgAl_2O_4 α sintetizado vía estado sólido, con presencia de segunda fase.

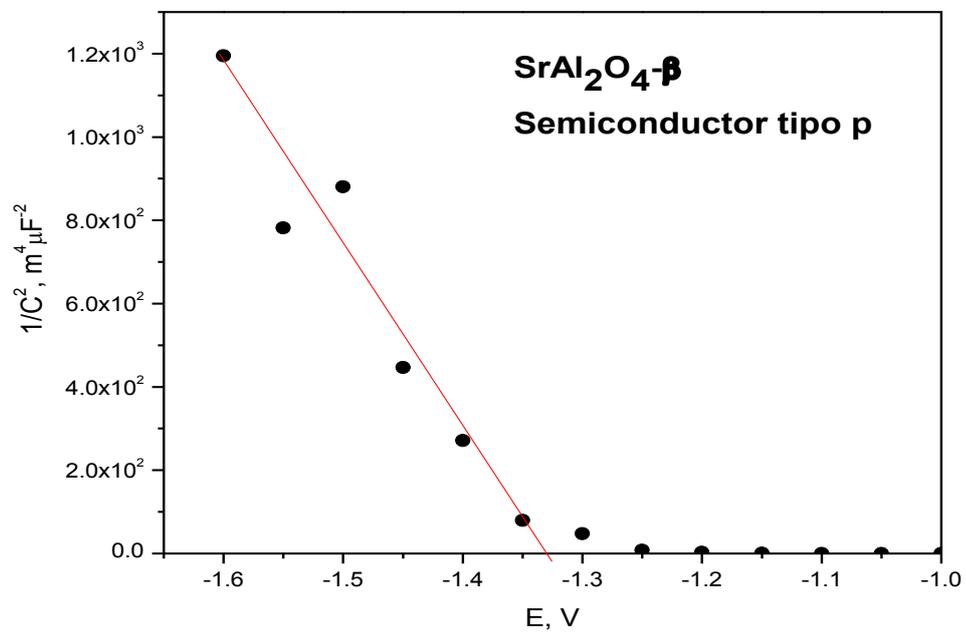


Figura 54. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato SrAl_2O_4 β sintetizado vía estado sólido, con presencia de segunda fase.

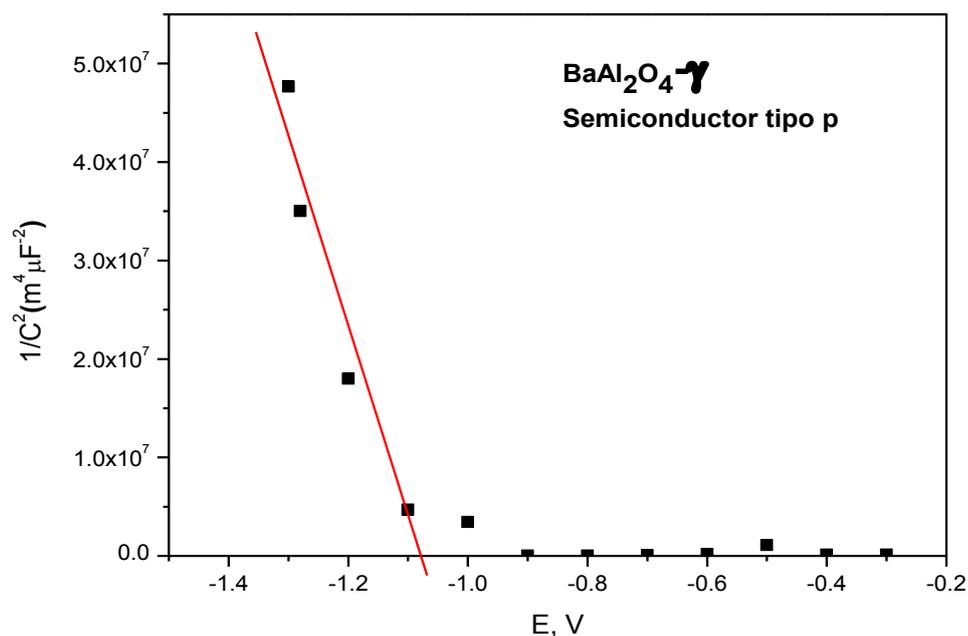


Figura 55. Gráfico de Mott-Schottky obtenido para el aluminato BaAl_2O_4 - γ sintetizado vía estado sólido, con presencia de segunda fase.

3.1.3 Pruebas Fotocatalíticas de Evolución de H_2

Los materiales obtenidos vía estado sólido, tanto en fase pura como con presencia de una segunda fase fueron probados para evolución de hidrógeno vía fotocatalítica, bajo radiación UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$). En la Figura 56 se muestran los resultados de su actividad fotocatalítica obtenidos para MgAl_2O_4 , SrAl_2O_4 , BaAl_2O_4 , MgAl_2O_4 - α , SrAl_2O_4 - β and BaAl_2O_4 - γ en función del tiempo; la tasa máxima obtenida fue de $64 \mu\text{mol de H}_2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, para el MgAl_2O_4 - α .

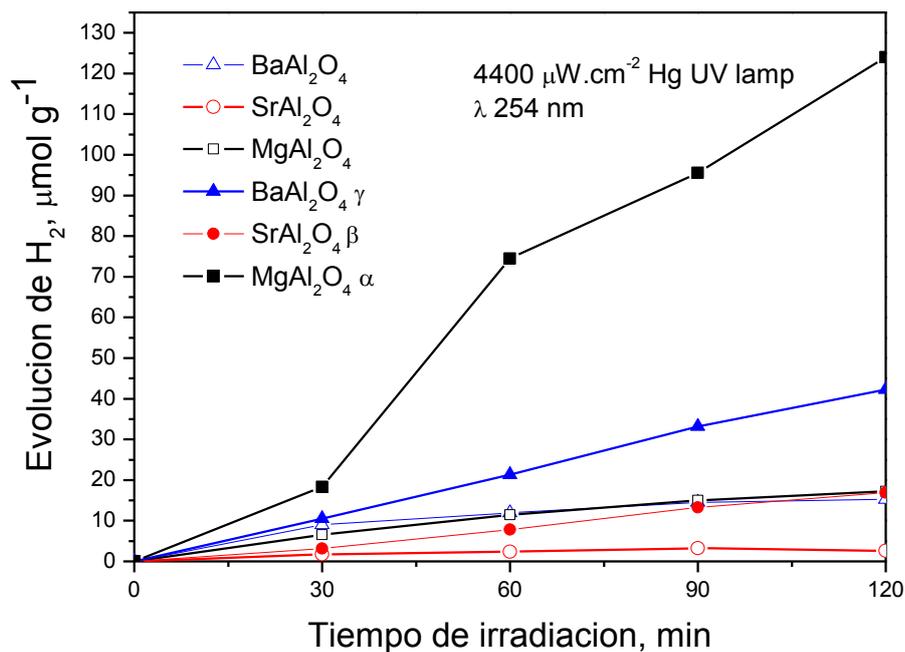


Figura 56. Evolución de hidrógeno de los aluminatos MAI_2O_4 ($M = Mg, Sr, Ba$) y $MAI_2O_4 : X$ ($M = Mg, Sr, Ba; X = \alpha, \beta$ y γ) sintetizados vía estado sólido bajo radiación UV a 254 nm.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que la actividad fotocatalítica siguió la siguiente tendencia: $MgAl_2O_4-\alpha > BaAl_2O_4-\gamma > SrAl_2O_4-\beta > MgAl_2O_4 > BaAl_2O_4 > SrAl_2O_4$. Así mismo, se observó que en el caso de los aluminatos de $SrAl_2O_4-\beta$, $SrAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$ y $BaAl_2O_4$, después de 90 min, se estabilizaba la actividad fotocatalítica, a diferencia de $MgAl_2O_4-\alpha$ y $BaAl_2O_4-\gamma$, cuya actividad se vio incrementada durante todo el tiempo transcurrido. Este comportamiento se puede atribuir a la presencia de una fase secundaria que permite una mayor transferencia de las cargas fotogeneradas y disminuye el efecto de recombinación aprovechando así de manera más eficiente las mismas. Por otro lado, un factor importante en el caso del $MgAl_2O_4-\alpha$ y $MgAl_2O_4$ es la morfología en forma de cubos aglomerados que forman nanoescalones, que se ha reportado aumentan la eficiencia en los procesos fotocatalíticos, debido a que forman cavidades en los en las esquinas de los cubos, lo que permite que aprovechen de manera más eficiente las cargas fotogeneradas⁷⁷.

Considerando las características de la lámpara utilizada, se calculó el porcentaje de eficiencia de la evolución de hidrógeno. Los resultados de la tasa de producción, así como la eficiencia

en la evolución de hidrógeno se muestran en la Tabla 8. De acuerdo con los valores de eficiencia obtenidos, se puede establecer que el proceso de separación del par hueco-electrón es más eficiente en los materiales que presentan una fase secundaria, debido a que actúan como trampas de electrones aumentando así la eficiencia del proceso, y se atribuye una mayor eficiencia para el $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\alpha$ a que las estructuras cristalinas cúbicas presentan una mayor estabilidad. En adición con esto los enlaces Mg-O presentan una mayor reactividad, además de ser los más pequeños (1.980 Å) en comparación a los enlaces Sr-O y Ba-O estudiados en el presente trabajo.

Tabla 8. Resultados obtenidos de pruebas de evolución de hidrógeno para los aluminatos sintetizados vía estado sólido.

Muestra	Tasa de Producción de hidrógeno, $\mu\text{moles H}_2/\text{g}\cdot\text{h}$	% Eficiencia de la evolución de H_2
$\text{MgAl}_2\text{O}_4-\alpha$	64	4.05
$\text{BaAl}_2\text{O}_4-\gamma$	21	1.41
$\text{SrAl}_2\text{O}_4-\beta$	9	0.56
MgAl_2O_4	5.22	0.36
BaAl_2O_4	7.30	0.57
SrAl_2O_4	0.85	0.08

3.2 ALUMINATOS BIOMODIFICADOS

3.2.1 Caracterización Físicoquímica de materiales biomodificados

a. Difracción de Rayos X

Los materiales biomodificados mediante el uso de bioplantillas (alas de mariposa *Ascalapha Odorata* y de cucaracha *Periplaneta Americana*), sintetizados vía Pechini, fueron analizados mediante la técnica de DRX, para conocer la fase presente y asegurar la formación de la fase deseada, sin presencia de una segunda fase o trazas de material orgánico o de alguna otra

fase, además de esto, pudimos observar una diferencia en la intensidad y el ancho de las señales al usar las diferentes bioplantillas y del material sin biomodificar, lo que se atribuye a un cambio en el tamaño de partícula durante la síntesis de los mimos, en donde en el material biomodificado con alas de cucaracha se observan señales más anchas, lo que nos indica un tamaño de cristales con mayor grado de dispersión y menores, en contraste con el biomodificado con las alas de mariposa en donde las señales más finas nos indican un tamaño de cristal mayor y más homogéneo además de una mayor cristalinidad.

Los resultados obtenidos para cada uno de los materiales sintetizados se muestran en las Figura 57, Figura 58 y Figura 59, en las que se muestran los difractogramas obtenidos, así como sus respectivos patrones de referencia, obtenidos de la base de datos JCPDS.

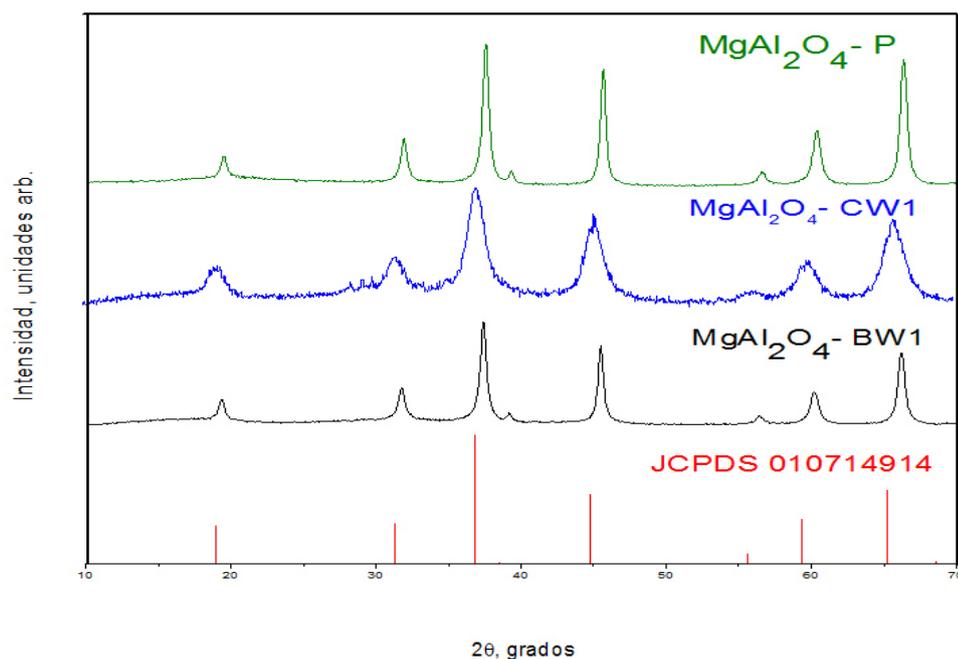


Figura 57. Difractogramas del $MgAl_2O_4$ biomodificado vía Pechini utilizando plantillas de mariposa (PBW) y de cucaracha (PCW) para la modificación de su morfología así como su respectivo patrón de referencia.

En el difractograma obtenido para el $MgAl_2O_4$ biomodificado, se corroboró la presencia de la fase deseada, sin presencia de una segunda fase o trazas de material orgánico o de alguna

otra fase. Además de esto se pudo observar una diferencia en la intensidad y en el ancho de las señales, al usar las diferentes bioplantillas y del material sin biomodificar, lo que se atribuye a un cambio en el tamaño de partícula durante la síntesis de los mismos, donde en el material biomodificado con alas de cucaracha se observan señales más anchas, lo que indica un tamaño de cristales con mayor grado de dispersión y menores, en contraste con el biomodificado con las alas de mariposa, donde las señales más finas indican un tamaño de cristal mayor y más homogéneo, además de una mayor cristalinidad. Los tamaños de partícula fueron determinados mediante la ecuación de Scherrer como se describió en la metodología, los resultados se encuentran englobados para todos los materiales en la Tabla 9.

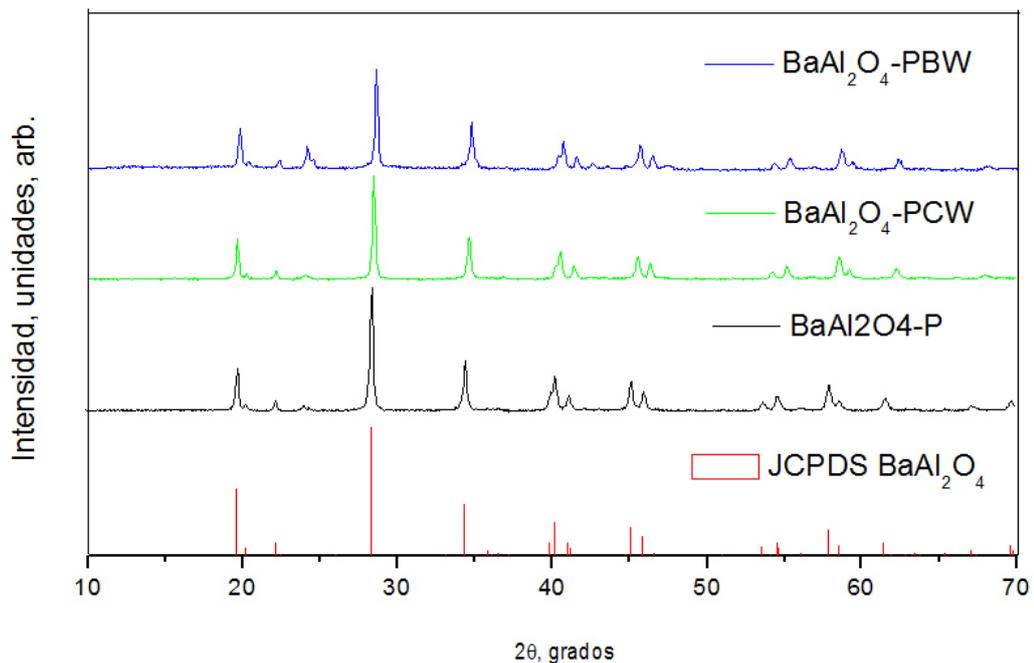


Figura 58. Difractogramas del BaAl₂O₄ biomodificado vía Pechini utilizando plantillas de mariposa (PBW) y de cucaracha (PCW) para la modificación de su morfología así como su respectivo patrón de referencia.

En los difractogramas obtenidos para el BaAl_2O_4 obtenido vía Pechini, así como en los biomodificados con ambas bioplantillas, se observa que en los tres casos se obtuvo la fase deseada sin presencia de alguna impureza o fase secundaria, de acuerdo con el patrón de referencia mostrado en la Figura 58. En las señales obtenidos en los difractogramas se puede observar que se obtuvo un tamaño de cristal similar en los tres casos y no se vio afectada de manera significativa la cristalinidad del material obtenido al ser biomodificado, en comparación con el obtenido vía Pechini sin modificar.

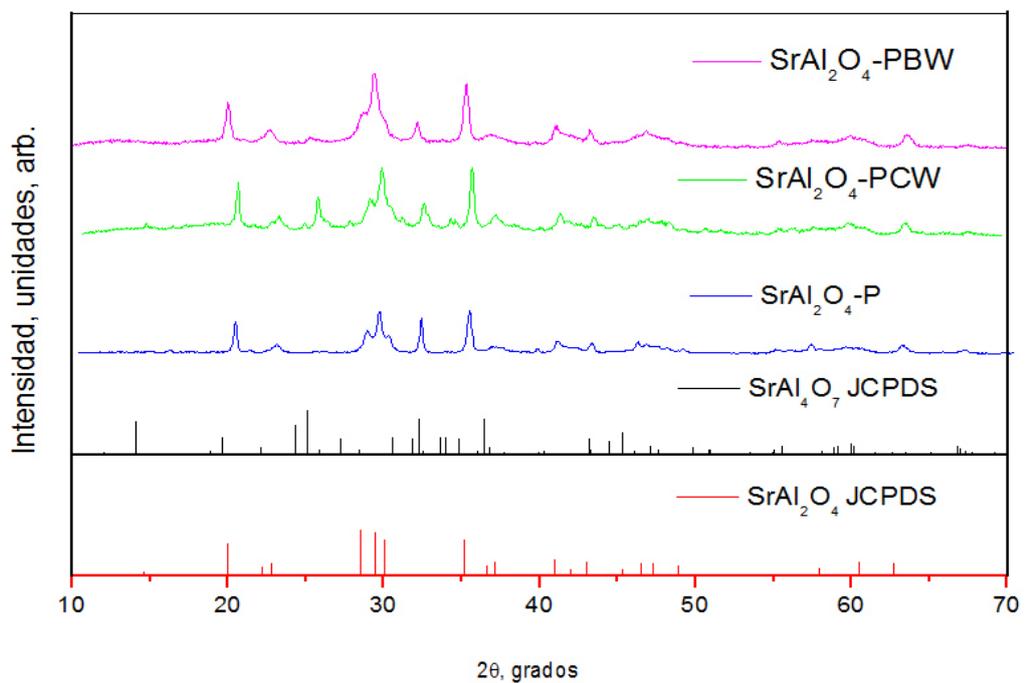


Figura 59. Difractogramas del SrAl_2O_4 biomodificado vía Pechini utilizando plantillas de mariposa (PBW) y de cucaracha (PCW) para la modificación de su morfología así como su respectivo patrón de referencia.

Para el caso del SrAl_2O_4 , los difractogramas muestran la presencia de una segunda fase en los tres materiales obtenidos vía Pechini, esta segunda fase corresponde al SrAl_4O_7 de acuerdo con el patrón de referencia.

b. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se realizó el análisis mediante SEM para los materiales biomodificados con las plantillas de alas de mariposa *Ascalapha Odorata* y de cucaracha *Periplaneta Americana*, así como los materiales obtenidos por el método Pechini sin modificar y a las bioplantillas, después del tratamiento térmico para corroborar la modificación de la morfología mediante el uso de las plantillas, los resultados para cada uno de los materiales se muestran en las Figura 60-Figura 65. Las micrografías fueron tomadas a diferentes aumentos (X1,000, X1,500, X3,000, X5,000, X10,000 y X15,000), en diferentes puntos de la muestra.

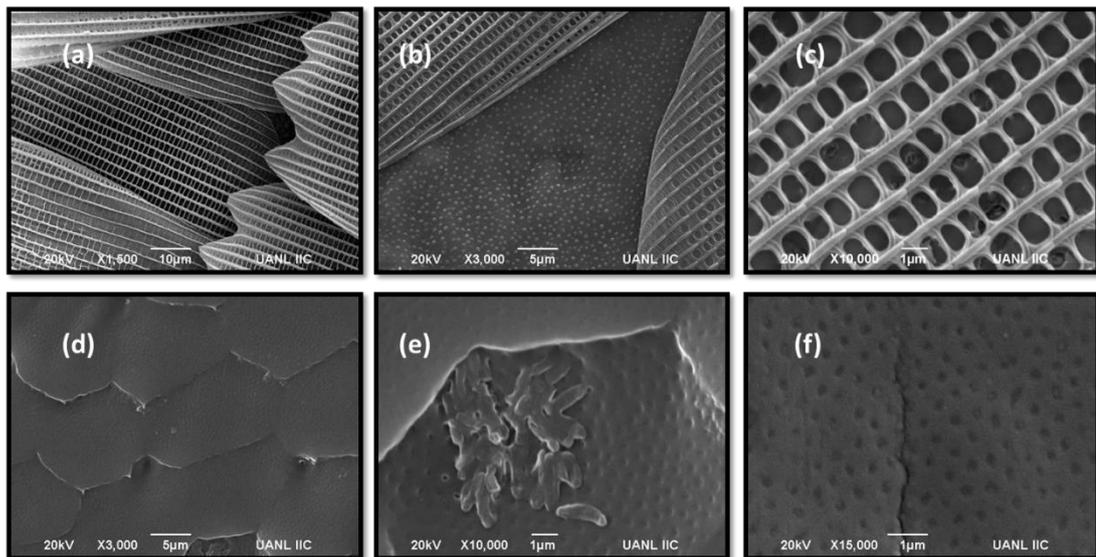


Figura 60. Micrografías obtenidas por SEM de las bioplantillas de Ala de mariposa *Ascalapha Odorata* a X1,500 (a), X3,000 (b) y X10,000 (c), así como para el ala de cucaracha *Periplaneta Americana* a (d) X3,000 y (e) X10,000 y (f) X15,000.

En la Figura 60 (a-c), se observa que las alas de mariposa *Ascalapha Odorata*, como se describe en trabajos anteriores, presentan una estructura tipo tridimensional con una red compleja que forma huecos de aproximadamente 1 μm . A este tipo de estructura de le ha denominado tipo “nido de abeja”, debido a la forma del arreglo que tiene. Este tipo de estructura se ha demostrado que aumenta la capacidad de almacenamiento de la luz, tanto visible como UV^{23,78,79}.

En el caso de la bioplantilla de ala de cucaracha *Periplaneta Americana* (Figura 60, (d-e)), presenta una morfología que a pocos aumentos pareciera estar lisa; sin embargo, al incrementar los aumentos se observa la formación de pequeños huecos menores a $1\ \mu\text{m}$, lo que se puede asociar con una elevada área superficial, además las alas de cucaracha presentan una gran capacidad de adsorción de luz en cortos periodos de exposición⁵⁰.

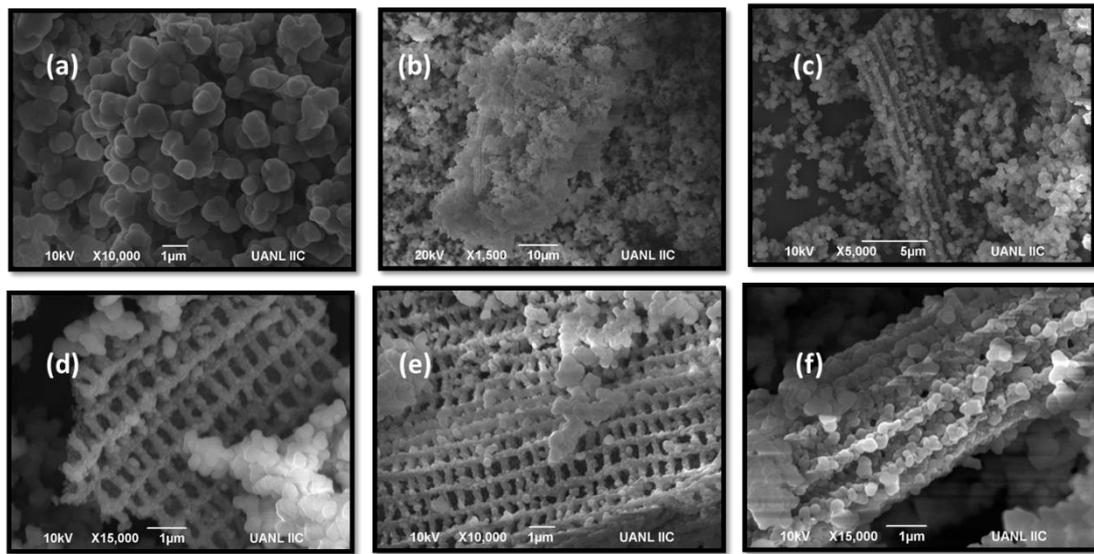


Figura 61. Micrografías obtenidas por SEM para los materiales $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-P}$ a X10,000 (a), $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-PBW}$ a X1,500 (b), X5,000 (c), X15,000(d), X10,000 (d) y X15,000-2 (f), obtenidos por el método de Pechini.

En los aluminatos de magnesio (Figura 61), se observó que el material sintetizado, vía Pechini sin modificar (a), presenta una morfología de pequeñas esferas de tamaño irregular todas en aproximadamente de $1\ \mu\text{m}$. Al utilizar la bioplantilla de mariposa (b)-(f) disminuyeron significativamente su tamaño, obteniendo un acomodo ordenado imitando a la morfología de las alas de mariposa (d)-(f). Esta replicación no se dio de forma regular en toda la muestra, ya que en ciertas zonas se apreció que aunque si se disminuyó el tamaño de partícula notablemente no se imitó la morfología de las alas a lo largo de las zonas analizadas (c).

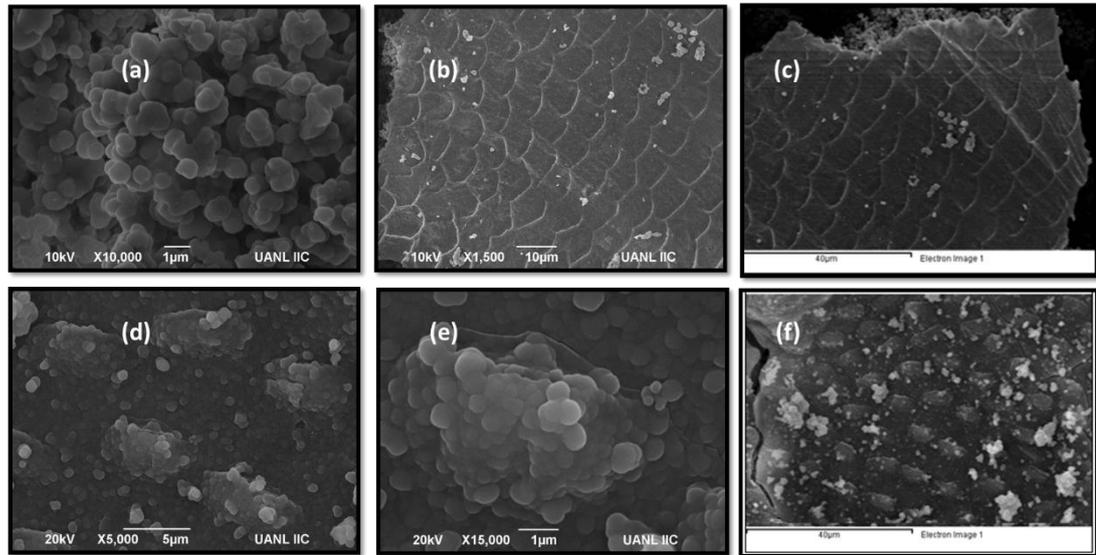


Figura 62. Micrografías obtenidas por SEM para los materiales $MgAl_2O_4$ -P a X10,000 (a), $MgAl_2O_4$ -PCW a X1,500 (b), X1,500 punto A de análisis EDS (c), X5,000(d), X15,000 (e) y X3,000 punto B de análisis EDS (f), obtenidos por el método de Pechini.

En la Figura 62 , es posible observar que los materiales $MgAl_2O_4$, sintetizados vía Pechini sin modificar (a), sus partículas poseen forma circular aglomeradas y de un tamaño menor a 1 μm . En el caso de lo modificados con alas de cucaracha (b-f), a X1,500 aumentos se observa claramente una réplica total de la morfología de la cucaracha, al incrementa los aumentos (d y f) se observó la formación de pequeñas acumulaciones con tamaños menores a los 5 μm , que se encuentran formados por pequeñas partículas menores a 0,5 μm , circulares, que se encuentran aglomeradas de manera ordenada (e).

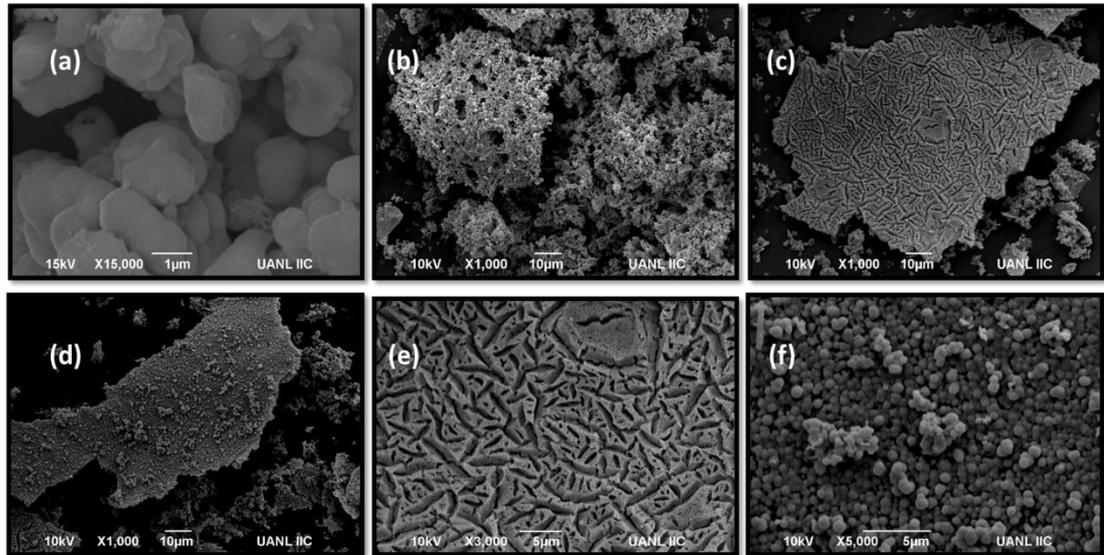


Figura 63. Micrografías obtenidas por SEM para los materiales $BaAl_2O_4$ -P a X10,000 (a), $BaAl_2O_4$ -PCW a X1,000 (b), X1,000 punto B (c), X1,000(d) punto C, X3,000 (e) y X5,000 (f), obtenidos por el método de Pechini.

Para los materiales de $BaAl_2O_4$ obtenidos vía Pechini, se puede observar en la Figura 64Figura 63 que el $BaAl_2O_4$ -P sin modificar (a) presenta una morfología similar a los demás materiales obtenidos por el mismo método sin modificar, con una forma circular de un tamaño aproximado de $1 \mu m$, los que se encuentran aglomerados formando partículas de tamaño más grande. En el caso de los modificados con las alas de cucaracha ($BaAl_2O_4$ -PCW), se pudo observar la modificación de la morfología disminuyendo notablemente el tamaño de partícula; sin embargo, a X1,000 en ciertos puntos (b), no se observa una replicación de la morfología del ala de cucaracha, a diferencia de otros puntos (c) en los cuales se alcanza a observar la aglomeración de partículas formando una superficie lisa, similar a la de las alas de cucaracha, en las que al incrementar los aumentos, se puede observar que son partículas circulares de tamaño muy pequeño ($0.5 \mu m$), que se encuentran aglomeradas formando la morfología de las alas de cucaracha.

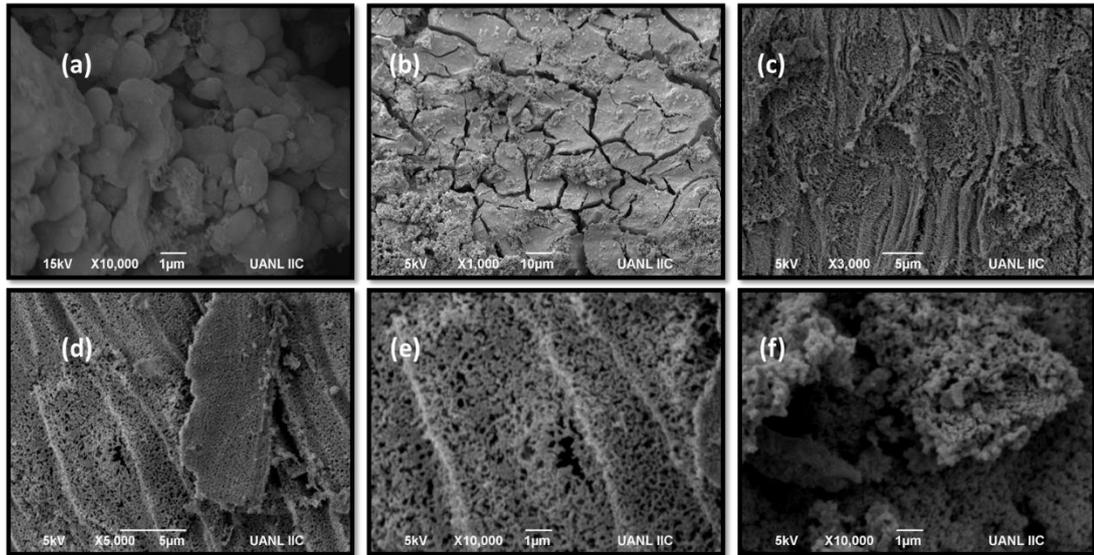


Figura 64. Micrografías obtenidas por SEM para los materiales $BaAl_2O_4$ -P a X10,000 (a), $BaAl_2O_4$ -PBW a X1,000 (b), X3,000 (c), X5,000(d), X10,000 (e) y X10,000 (f) punto B, obtenidos por el método de Pechini.

En la Figura 64 se muestran las micrografías obtenidas para los aluminatos de bario. En la muestra $BaAl_2O_4$ -P obtenida vía Pechini sin modificar, se observa la formación de partículas de un tamaño mayor a $1\ \mu\text{m}$, con una forma indefinida, las que se encuentran aglomeradas (a), en los materiales biomodificados (b-f), se observó la modificación de estas partículas disminuyendo su tamaño, al igual que en los otros materiales biomodificados con las bioplantillas. A diferencia de los demás materiales, se observó que en estos se obtuvo un tamaño de partícula mucho menor en los obtenidos con la bioplantilla de mariposa; sin embargo, no se obtuvo una morfología muy similar a la de las alas de mariposa.

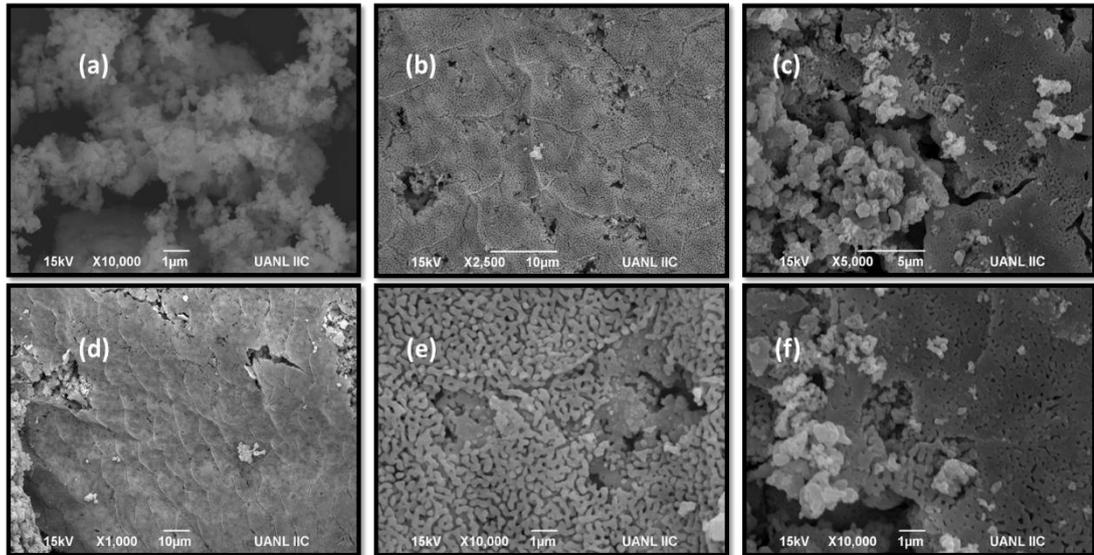


Figura 65. Micrografías obtenidas por SEM para los materiales $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-P}$ a X10,000 (a), $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-PCW}$ a X2,500 (b), X5,000 (c), X1,000(d), X10,000 (e) y X10,000 (f) punto B, obtenidos por el método de Pechini.

En la Figura 65, se muestran las micrografías de los aluminatos de estroncio. En la muestra $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-P}$ obtenida vía Pechini sin modificar se observó un tamaño de partícula mucho menor a los demás materiales obtenidos por el mismo método (a), en la muestra biomodificada tomada a X2,500 y X1,000 aumentos (b) y (d), se observó la replicación de la morfología del ala de cucaracha; sin embargo, en la muestra tomada a X5,000 aumentos (c), se observó que la modificación no fue homogénea en toda la muestra, debido a que se observaron sitios donde a pesar que se disminuyó el tamaño de partícula de manera considerable no se observa la morfología deseada, en las micrografías tomadas a X10,000 aumentos podemos ver que las partículas son de un tamaño nanométrico que van aglomerándose formando la morfología de la bioplantilla (e) y (f).

c. *Determinación de ancho de banda prohibida, Eg*

Se determinó mediante la técnica de espectroscopia de UV-Vis la absorbancia de cada uno de los materiales obtenidos. Así mismo, se obtuvieron los valores de $F(R)$, de donde se obtuvieron los valores de E_g , tanto directo como indirecto, utilizando las ecuaciones de Tauc. Los gráficos obtenidos para cada material se muestran a continuación.

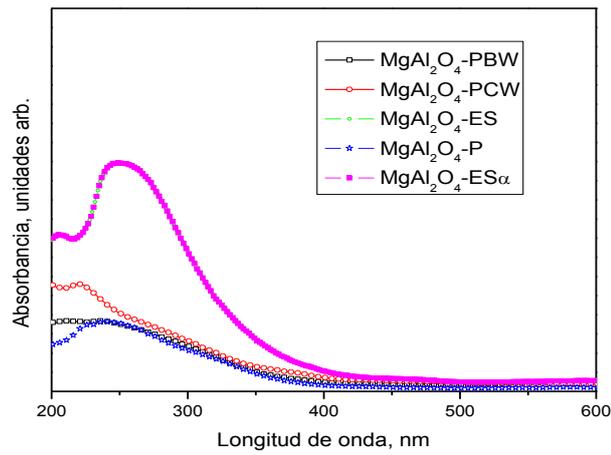


Figura 66. Gráfico de Absorbancia de 200 a 600 nm para los aluminatos de magnesio obtenidos por diferentes métodos de síntesis, MgAl₂O₄-P, MgAl₂O₄-PCW, MgAl₂O₄-PBW, MgAl₂O₄-ES, MgAl₂O₄-ESα.

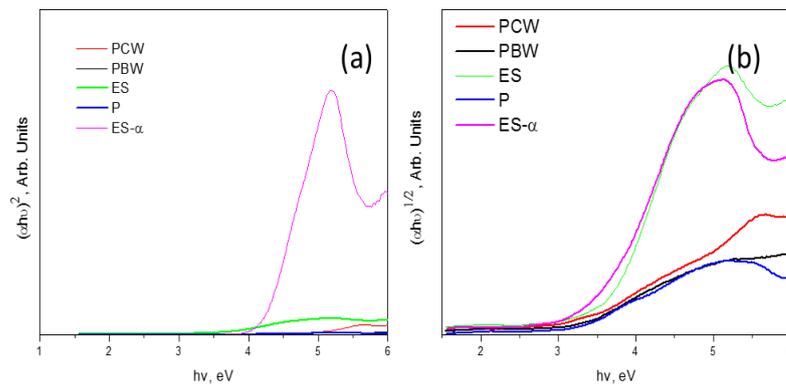


Figura 67. Gráficos de Tauc para la determinación de los E_g directo (a) e indirecto (b), para los materiales sintetizados por los diferentes método: MgAl₂O₄-P, MgAl₂O₄-PCW, MgAl₂O₄-PBW, MgAl₂O₄-ES, MgAl₂O₄-ESα.

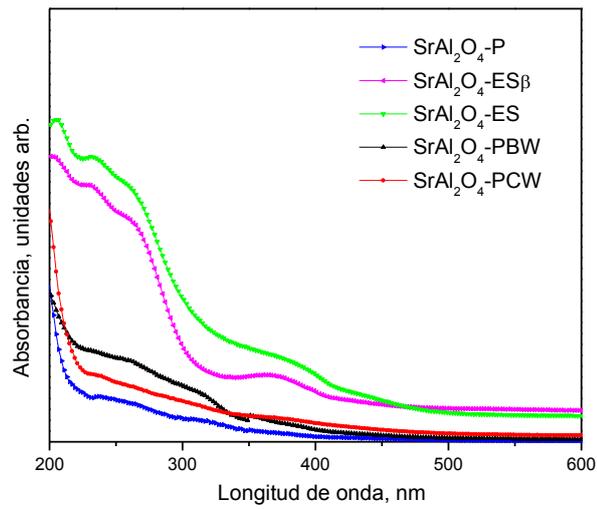


Figura 68. Gráfico de Absorbancia de 200 a 600 nm para los aluminatos de estroncio obtenidos por diferentes métodos de síntesis, SrAl₂O₄-P, SrAl₂O₄-PCW, SrAl₂O₄-PBW, SrAl₂O₄-ES, SrAl₂O₄-ESα.

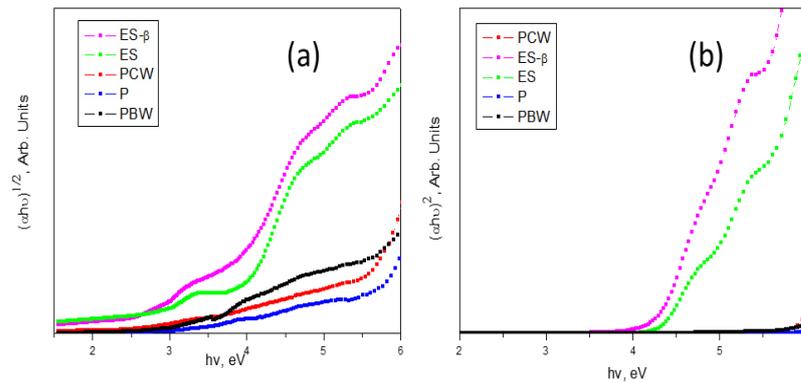


Figura 69. Gráficos de Tauc para la determinación de los Eg directo (a) e indirecto (b), para los materiales sintetizados por los diferentes método: SrAl₂O₄-P, SrAl₂O₄-PCW, SrAl₂O₄-PBW, SrAl₂O₄-ES, SrAl₂O₄-ESα.

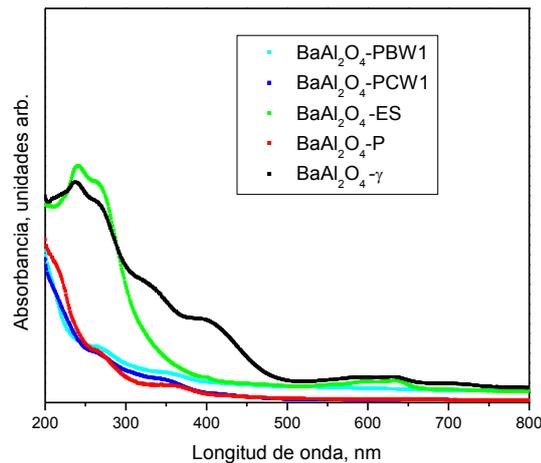


Figura 70. Gráfico de Absorbancia de 200 a 600 nm para los aluminatos de bario obtenidos por diferentes métodos de síntesis, BaAl₂O₄-P, BaAl₂O₄-PCW, BaAl₂O₄-PBW, BaAl₂O₄-ES, BaAl₂O₄-Esα.

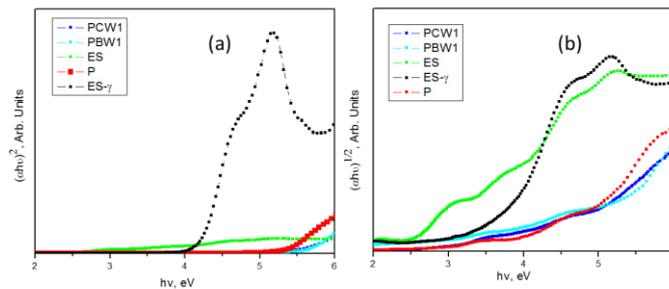


Figura 71. Gráficos de Tauc para la determinación de los Eg directo (a) e indirecto (b), para los materiales sintetizados por los diferentes método: BaAl₂O₄-P, BaAl₂O₄-PCW, BaAl₂O₄-PBW, BaAl₂O₄-ES, BaAl₂O₄-Esα.

En todos los casos, comparando los materiales sintetizados con el métodos de estado sólido, en relación con los sintetizados vía Pechini se observó una disminución en el intensidad de absorción de la radiación en la región de los 200 – 500nm. Esto se atribuye al efecto que tiene la disminución en el tamaño de la partícula, debido a que la intensidad de absorción se ve favorecida conforme al incremento del tamaño de partícula. Esto se atribuye a que en partículas muy pequeñas (menores a 1 μm), como es el caso de las partículas obtenidas por

el método de Pechini, la radiación se transmite en todas direcciones, a partir de la de la trayectoria inicial, lo que resulta en una disminución de la absorbancia⁷².

d. Determinación de área superficial (BET) de materiales biomodificados

Se determinó el área superficial de los materiales biomodificados obtenidos, mediante adsorción de nitrógeno por el método de BET. Los resultados obtenidos de área superficial, valor de E_g y tamaño de cristalito se muestran en la Tabla 9. Según los resultados obtenidos se determinó que el uso de las bioplantillas, así como el cambio en método de estado sólido a Pechini tuvo una gran influencia en el tamaño de cristalito y, como resultado, en el área superficial, disminuyendo el tamaño de cristalito en los materiales sintetizados con el método de Pechini. Adicionalmente, el uso de las bioplantillas tuvo un efecto en los materiales biomodificados, en los que se determinó una mayor área superficial cuando se utilizó el ala de cucaracha como bioplantilla.

Tabla 9. Valores de energía de banda prohibida determinados mediante los gráficos de Tauc, área superficial determinada por el método BET y tamaño de cristal para los aluminatos biomodificados: $MgAl_2O_4$ PCW, $MgAl_2O_4$ PBW, $SrAl_2O_4$ PCW, $SrAl_2O_4$ PBW, $BaAl_2O_4$ PCW y $BaAl_2O_4$ PBW.

Muestra	E_g , (eV)		Área superficial, BET (m^2/g)	Tamaño Cristalito (nm)
	Directo	Indirecto		
$MgAl_2O_4$ P	3.1	4.2	24	48
$MgAl_2O_4$ PCW	3.0	4.7	147	14
$MgAl_2O_4$ PBW	3.1	4.2	38	26
$SrAl_2O_4$ P	3.0	6.0	9	217
$SrAl_2O_4$ PCW	2.5	5.4	16	6
$SrAl_2O_4$ PBW	5.8	2.9	7	<5
$BaAl_2O_4$ P	3.4	5.5	<5	460
$BaAl_2O_4$ PCW	5.5	2.9	25	16
$BaAl_2O_4$ PBW	5.6	3.0	13	13

e. *Pruebas de Fotoluminiscencia*

Se realizaron pruebas de fotoluminiscencia a los materiales biomodificados con las bioplantillas, con la finalidad de conocer los procesos fotoluminiscentes en cada uno de ellos. Dichos procesos son resultado del proceso de recombinación de los electrones fotogenerados que al regresar a un estado energético de un nivel más bajo liberan energía en una determinada longitud de onda, originando las diferentes bandas de emisión que se muestran en los espectros de la Figura 72. Los espectros se obtuvieron mediante una excitación a una longitud de onda de 254 nm, misma longitud utilizada durante todas las pruebas realizadas.

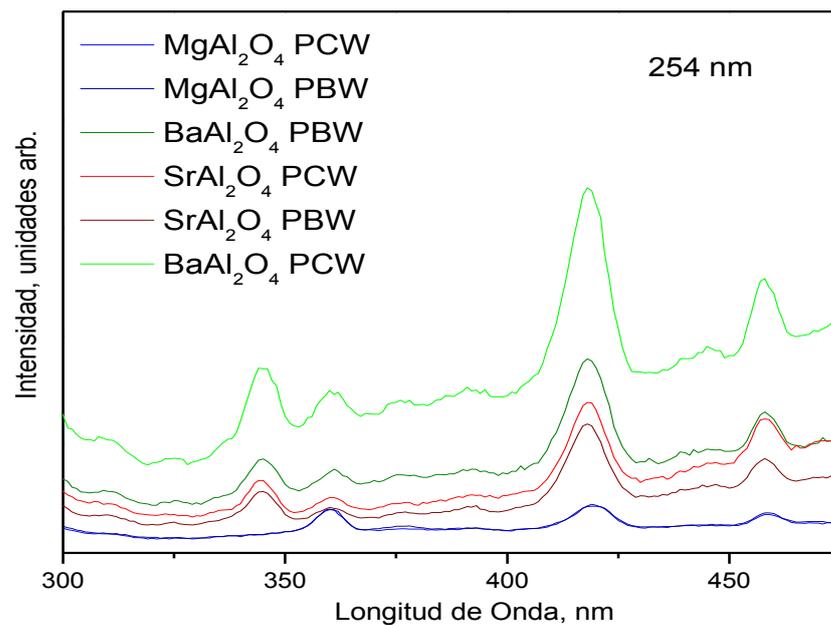


Figura 72. Espectros de emisión de Fotoluminiscencia de los materiales biomodificados.

En el espectro de emisión obtenido se observó que los aluminatos de Ba presentan una mayor intensidad de fotoluminiscencia, seguidos de los de Sr y, por último, los de Mg. Por otro lado, los materiales que presentan una mayor emisión de luz son los biomodificados con

las platillas de cucaracha, esto se atribuye a que los materiales biomodificados con las plantillas de cucaracha presentaron una mayor área superficial y a la morfología obtenida, ya que estos dos factores permiten que excitan mayores sitios donde pudiera llevarse a cabo la separación del par hueco/electrón y, por lo tanto, una mayor cantidad de pares recombinados, lo que resulta en una mayor intensidad de emisión. Además de esto, al ser el Ba un catión con una mayor cantidad de electrones de baja energía disponibles para el proceso de emisión y por el tipo de estructura que presenta el BaAl_2O_4 (Hexagonal) tiene una mayor movilidad electrónica. Seguido de éste en cuanto a cantidad de electrones en niveles de baja energía y en estabilidad de su estructura (Monoclínica) está el SrAl_2O_4 y por último, el MgAl_2O_4 que presenta una mayor estabilidad en su estructura cúbica, a pesar que los enlaces Mg-O presentan una mayor reactividad, existe una mayor cantidad de electrones disponibles en Ba y Sr, por lo que presentan una mayor intensidad en la emisión bajo radiación a 254 nm.

3.2.2 Caracterización Electroquímica de Materiales Biomodificados

a. *Cronoamperometría (Pruebas ON/OFF)*

Se realizaron pruebas de Cronoamperometría a los materiales biomodificados realizando pruebas de respuesta a la incidencia de la luz bajo radiación UV, con una longitud de onda de 254 nm @ $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$, en ciclos de encendido y apagado de la radiación de 30s y 5s. Estas pruebas se conocen como ON/OFF. A partir de los resultados obtenidos, se calculó la fotocorriente generada en cada uno de los materiales durante la radiación, así como sus constantes de recombinación, los resultados obtenidos se muestran a continuación.

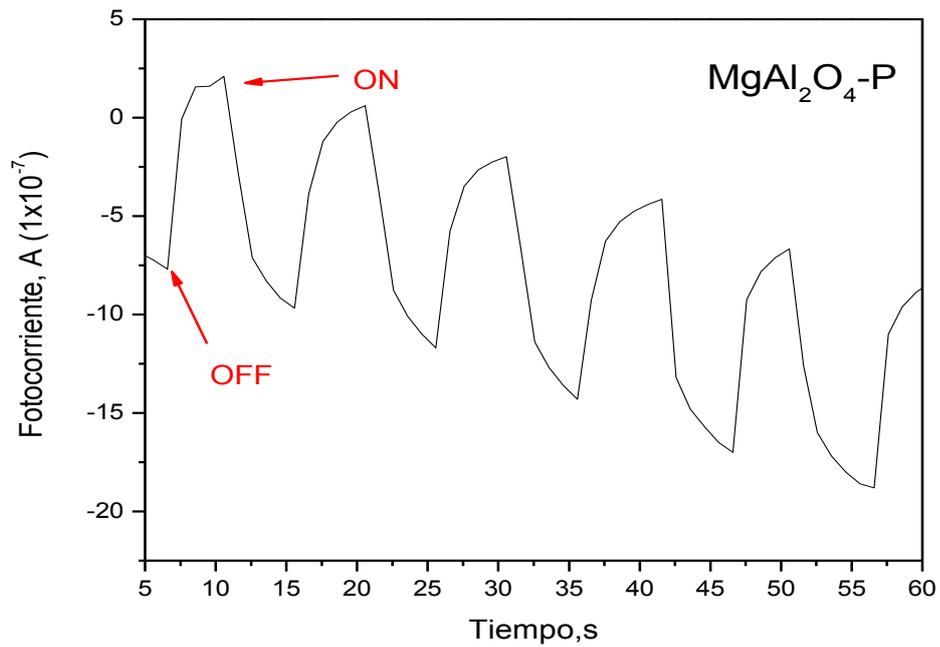


Figura 73. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-P}$ bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.

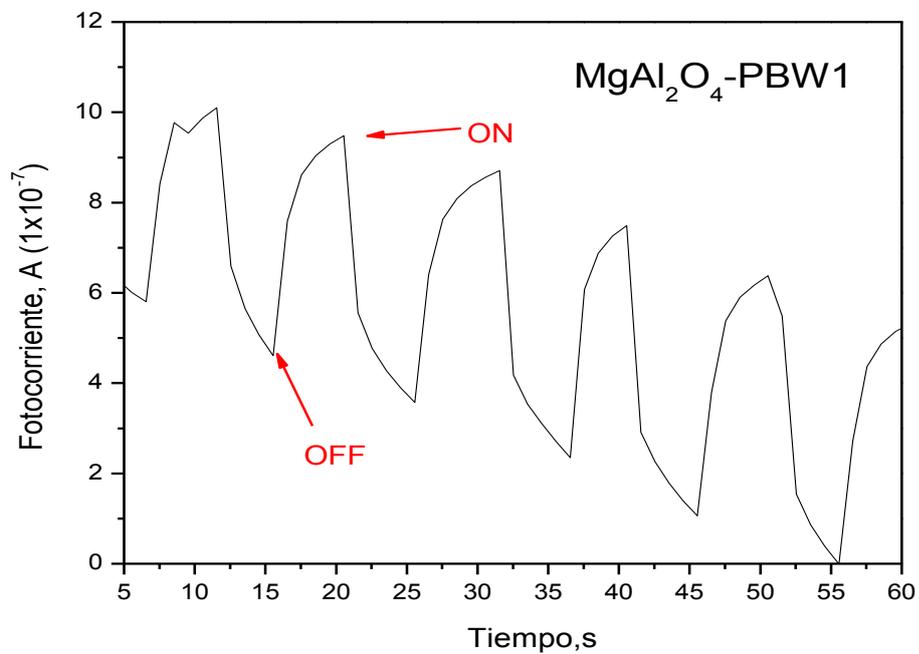


Figura 74. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-PBW}$ bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.

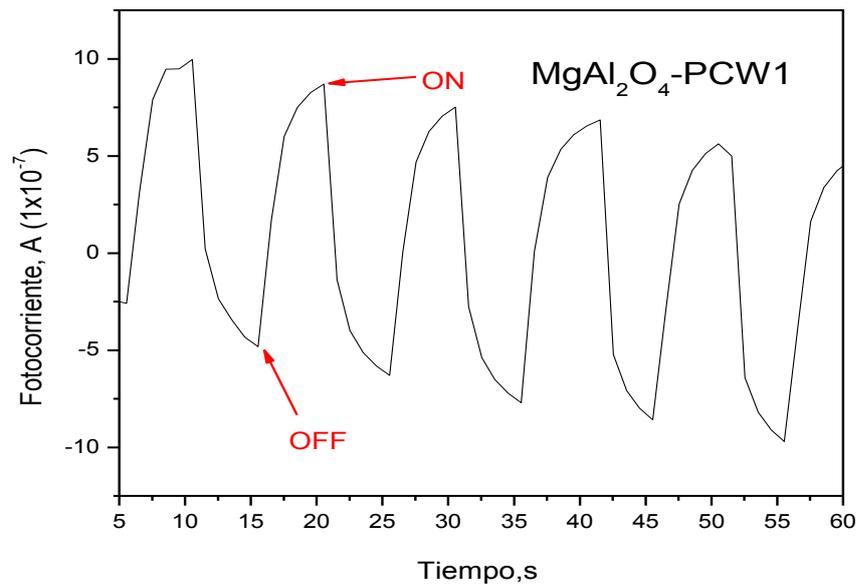


Figura 75. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado $MgAl_2O_4$ -PCW bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu A cm^{-2}$.

En las Figura 73, Figura 74 y Figura 75, se muestran los Cronoamperogramas de las pruebas ON/OFF realizadas a los aluminatos de magnesio ($MgAl_2O_4$), en los que se observó una estabilidad entre los diferentes ciclos de luz aplicados, lo que indica estabilidad ante la fotocorrosión. Sin embargo, la respuesta a la incidencia de la luz no fue la misma en los tres materiales, tendiendo una mayor respuesta el modificado con las alas de cucaracha, lo que indica un mayor aprovechamiento de las cargas fotogeneradas incidentes sobre el material. Esto se atribuye como una respuesta a la modificación en la morfología del material.

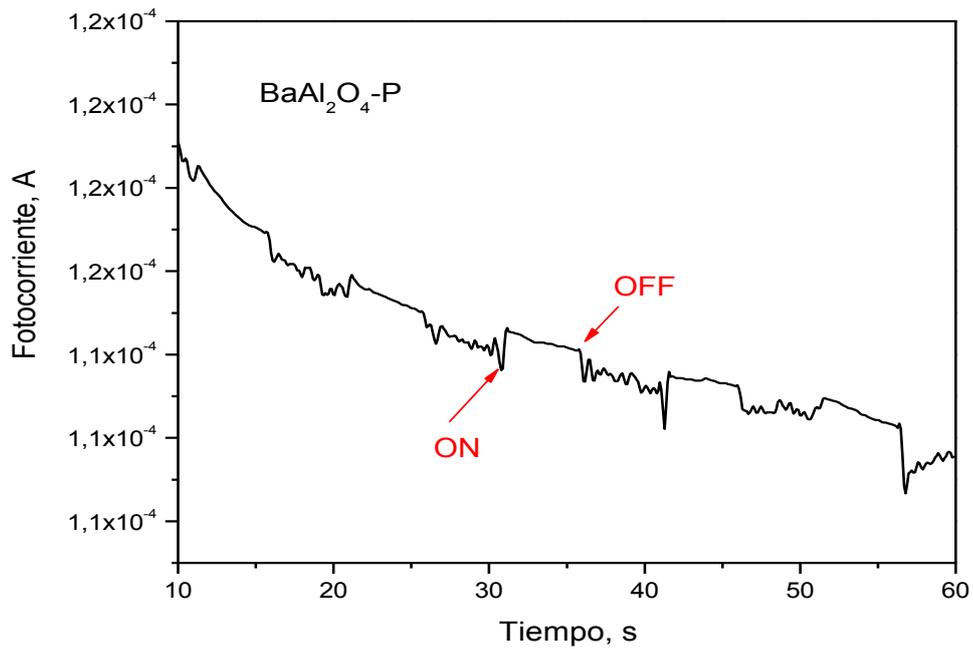


Figura 76. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-P}$ bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.

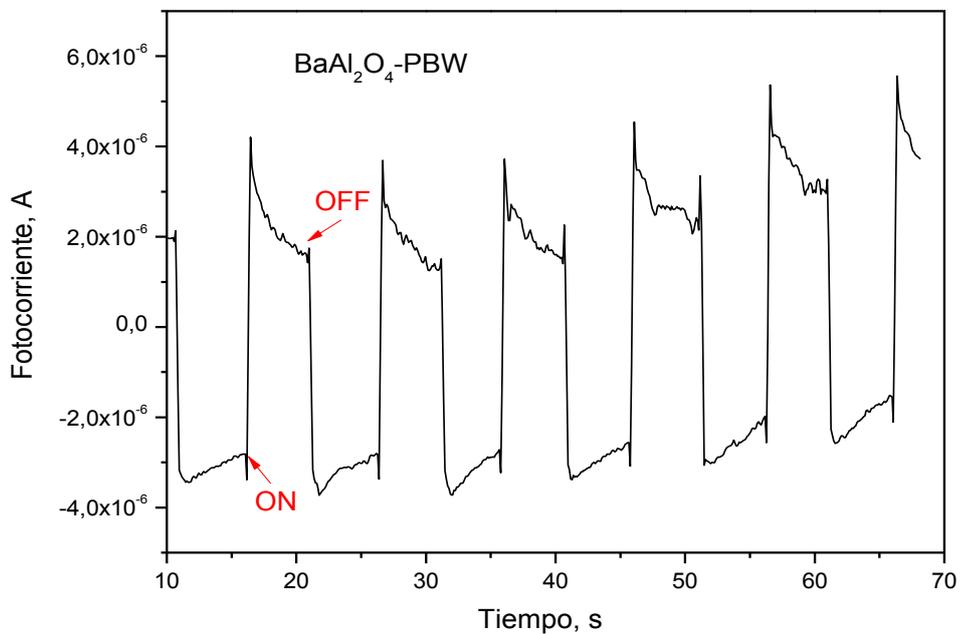


Figura 77. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-PBW}$ bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.

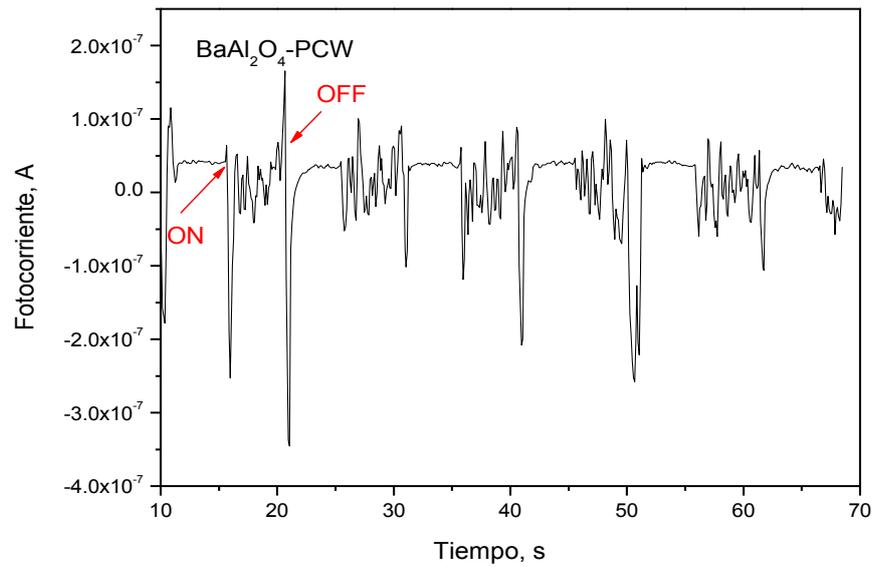


Figura 78. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado BaAl₂O₄-PBW bajo radiación UV a 254 nm de 4400 $\mu\text{A cm}^{-2}$

En los materiales del BaAl₂O₄, se observó baja estabilidad en el material sin modificar. Sin embargo, al modificarlos con las bioplantillas ambos presentaron estabilidad durante todos los ciclos ON/OFF. A pesar de esto, se observó que durante la incidencia de la radiación había mucha inestabilidad en la corriente generada, lo que se puede atribuir a la inestabilidad en la intensidad de la lámpara empleada. Debido a esto, no fue posible determinar las constantes de recombinación de los materiales, ya que no presentaban una respuesta lineal a la incidencia de la radiación (Figura 76, Figura 77, Figura 78).

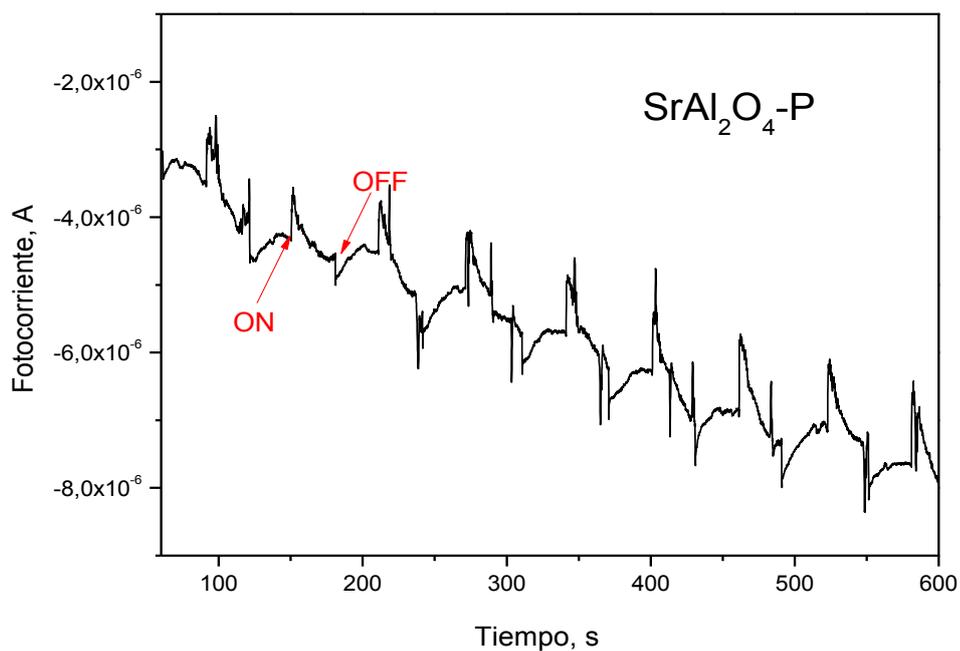


Figura 79. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-P}$ bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.

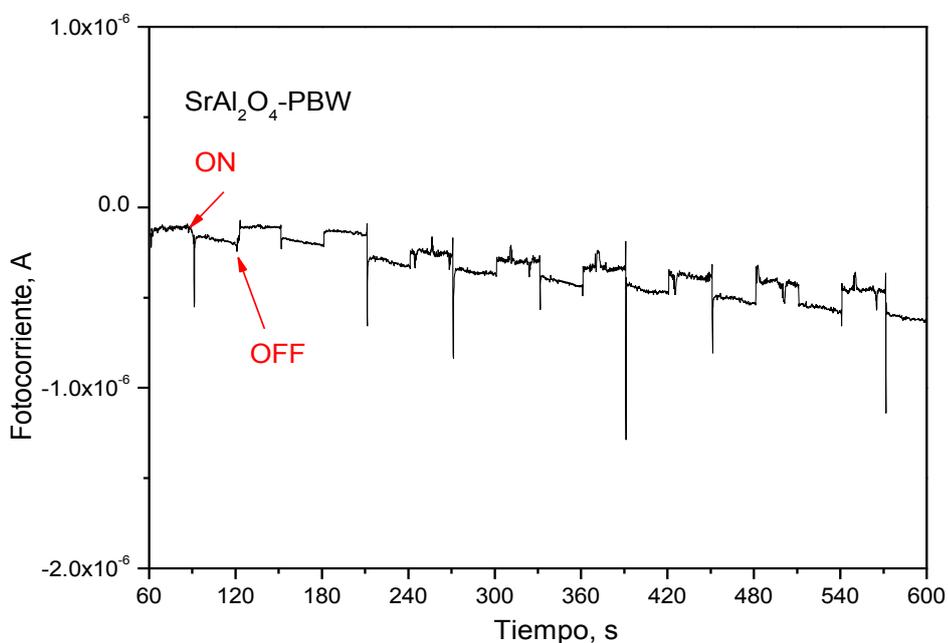


Figura 80. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-PBW}$ bajo radiación UV a 254 nm de $4400 \mu\text{A cm}^{-2}$.

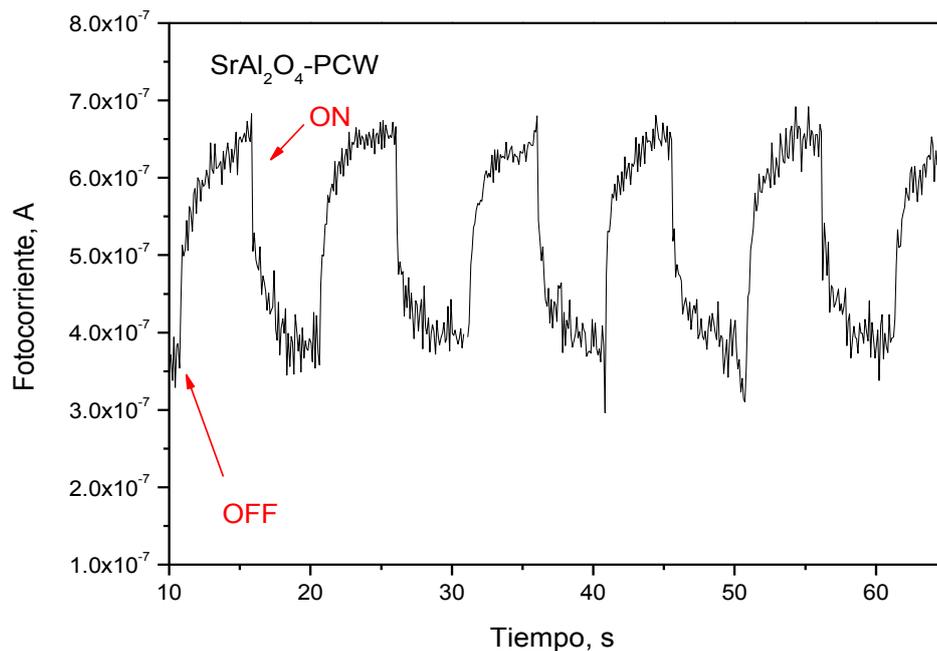


Figura 81. Pruebas de fotocorriente ON/OFF mediante Cronoamperometría el aluminato biomodificado SrAl₂O₄-PCW bajo radiación UV a 254 nm de 4400 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

En las Figura 79Figura 80Figura 81 se muestran los Cronoamperogramas obtenidos en las pruebas ON/OFF, realizadas para los aluminatos de estroncio biomodificados y no modificados, obtenidos vía Pechini (SrAl₂O₄-P, SrAl₂O₄-PCW y SrAl₂O₄-PBW). Se observó que el SrAl₂O₄-P y el SrAl₂O₄-PBW presentan baja estabilidad y una baja respuesta en corriente a la incidencia de la radiación, pero el cambio en la morfología debido al uso de las bioplantillas mejoró la estabilidad de los materiales, que en el caso del SrAl₂O₄-PCW se incrementó la respuesta en el cambio en corriente. Sin embargo, al igual que en el caso de los aluminatos de bario, debido a la inestabilidad en la corriente en los ciclos durante la incidencia de la radiación no fue posible determinar la constante de recombinación de los materiales debido a que no se obtuvo una respuesta lineal.

Tabla 10. Resultados obtenidos de las pruebas de Cronoamperometría (ON/OFF) bajo radiación UV a 254 nm de los aluminatos puros y con presencia de una segunda fase, sintetizados vía estado sólido.

Muestra	Fotocorriente Generada, A
MgAl ₂ O ₄ P	1.20 x 10 ⁻⁶
MgAl ₂ O ₄ PCW	1.47 x 10 ⁻⁶
MgAl ₂ O ₄ PBW	5.86 x 10 ⁻⁷
SrAl ₂ O ₄ P	1.40 x 10 ⁻⁴
SrAl ₂ O ₄ PCW	3.20 x 10 ⁻⁷
SrAl ₂ O ₄ PBW	2.49 x 10 ⁻⁷
BaAl ₂ O ₄ P	7.5 x 10 ⁻⁴
BaAl ₂ O ₄ PCW	3.32 x 10 ⁻⁷
BaAl ₂ O ₄ PBW	1.00 x 10 ⁻⁶

b. Determinación de Posicionamiento de Bandas de Energía de Materiales Biomodificados

Se determinó la posición de los valores de los potenciales de las bandas de valencia y de conducción, mediante la técnica de EIS acoplada a UV-Vis, donde a partir de las pruebas de EIS se determinaron los gráficos de Mott-Schottky para cada uno de los materiales, de los cuáles mediante la extrapolación de los datos, obtuvimos los valores de los potenciales de la banda plana (E_{fb}), la que representa el nivel de fermi del semiconductor, en referencia con el potencial del electrodo utilizado (Ag/AgCl). Dicha banda E_{fb} puede encontrarse aproximada a la banda de valencia o a la banda de conducción, esto dependiendo de la pendiente obtenida en el gráfico de Mott-Schottky; como se mencionó anteriormente en el capítulo 3.1.2 (c), la que es positiva para semiconductores del tipo-n y negativa para semiconductores del tipo-p. En las Figura 82 a la Figura 90, se muestran los gráficos de Mott-Schottky para los aluminatos biomodificados obtenidos por el método Pechini, a partir de los cuales se determinó el valor E_{fb} de acuerdo a este valor se determinaron los valores de las bandas de valencia (BV) y la

banda de conducción (BC), los valores obtenidos para cada material se muestran en la Tabla 11.

De acuerdo con la información obtenida de los gráficos de Mott-Schottky así como el valor de E_g , se construyó el diagrama de bandas de energía para todos los materiales estudiados en este trabajo, el cual se muestra en la Figura 91.

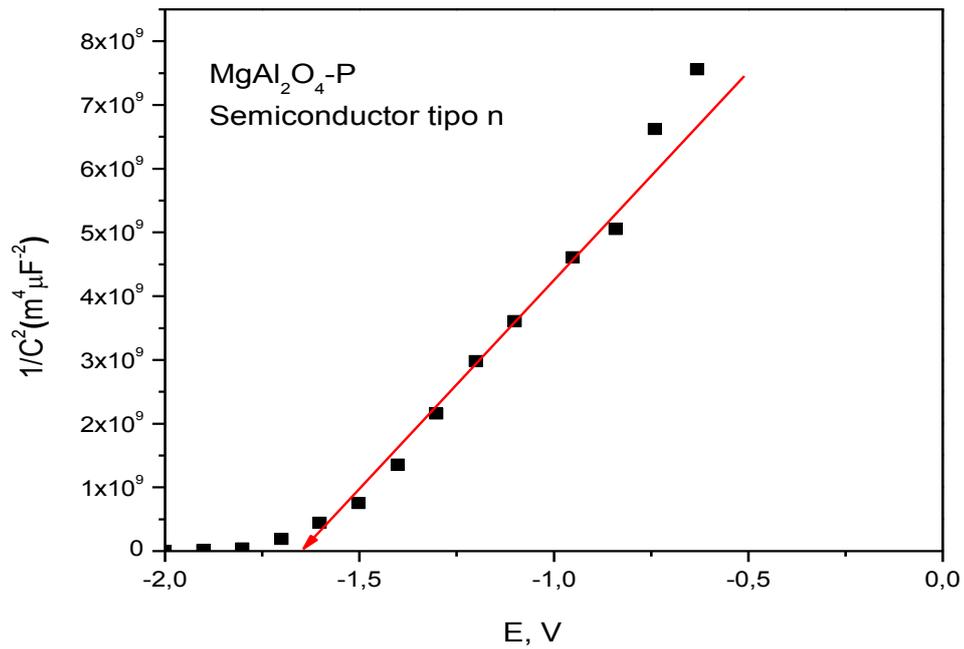
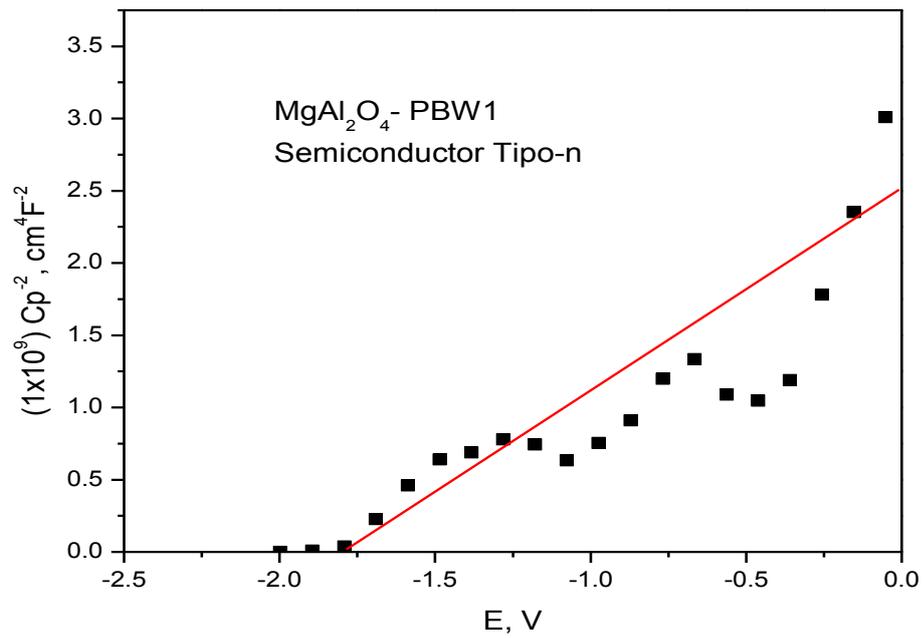
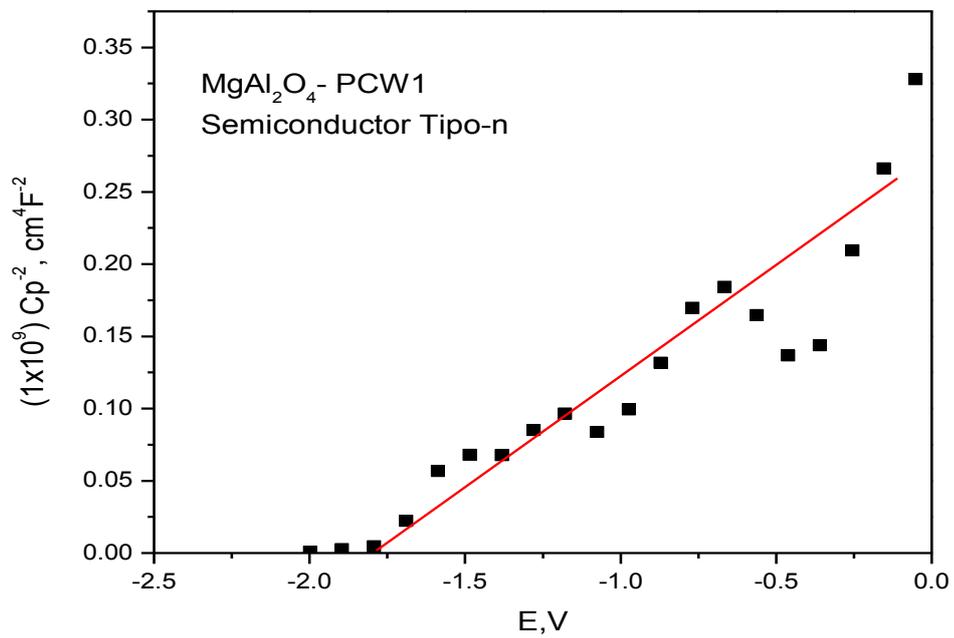
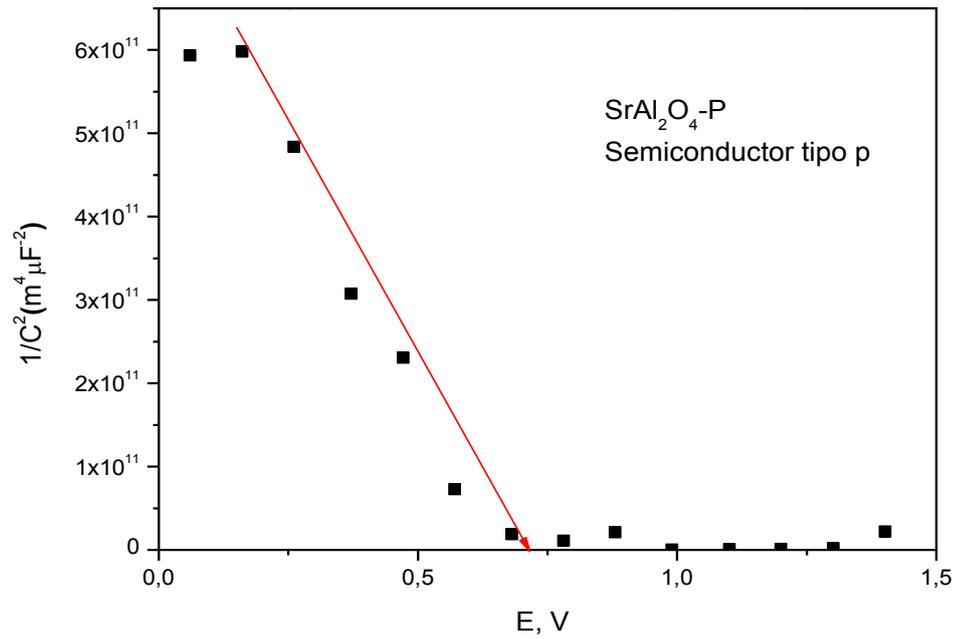
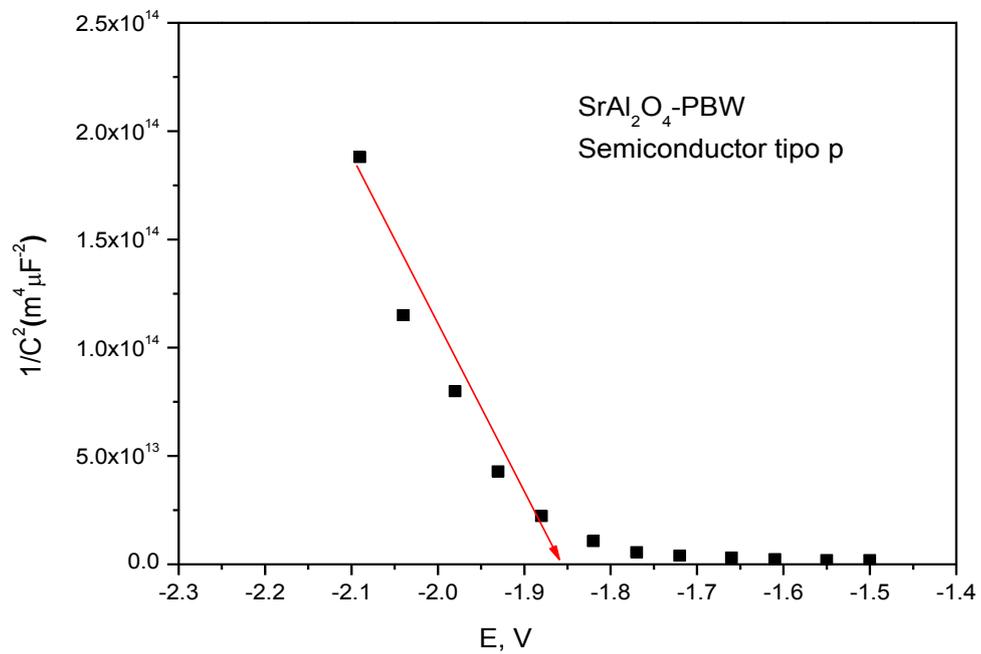
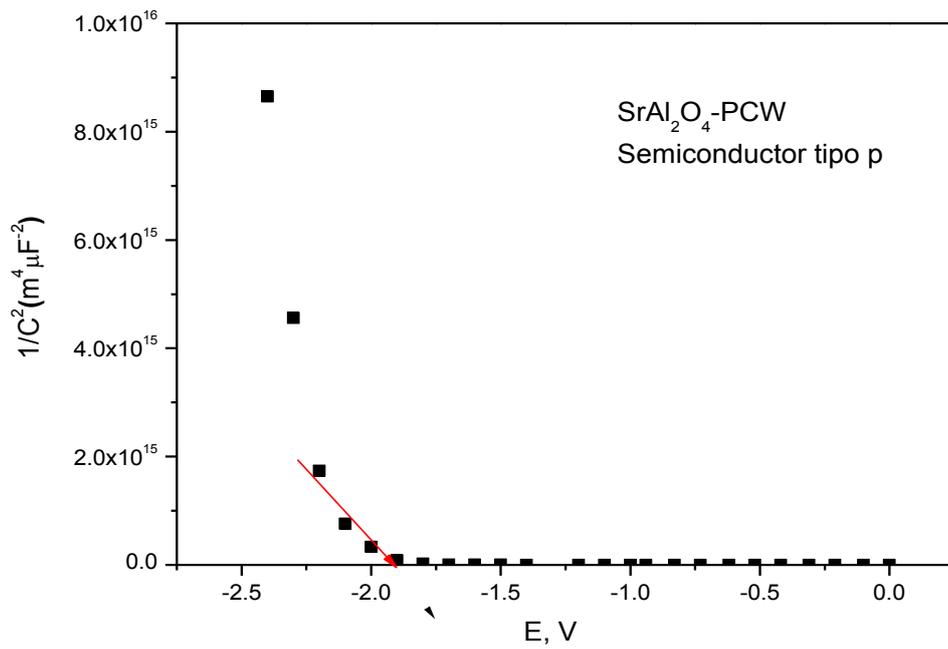
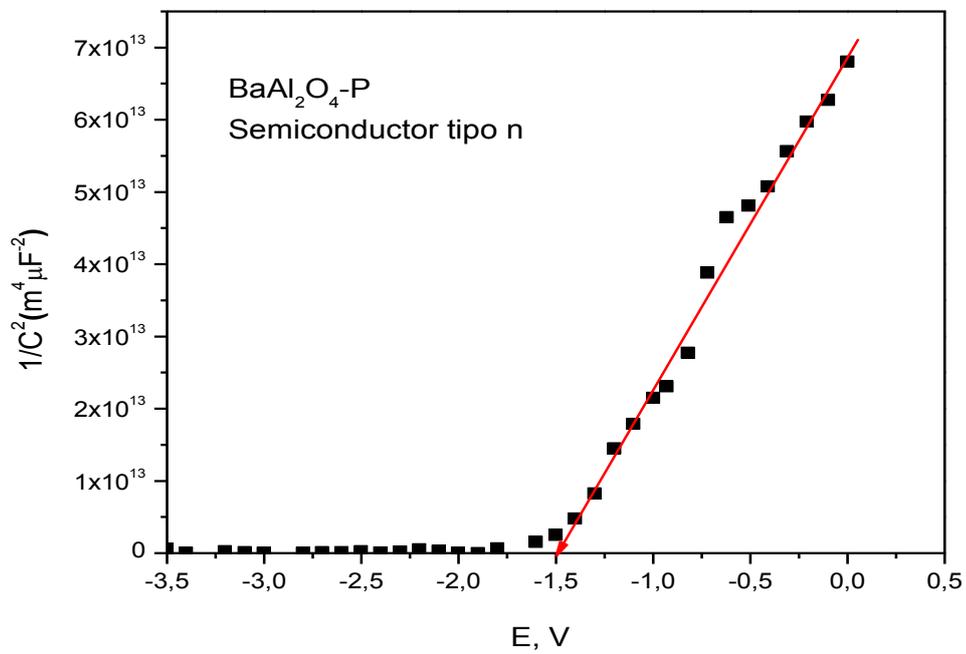


Figura 82. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato $MgAl_2O_4-P$.

Figura 83. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato MgAl₂O₄-PBW.Figura 84 Gráfico de Mott Schottky para el aluminato MgAl₂O₄-PCW.

Figura 85. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato SrAl₂O₄-PFigura 86. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato SrAl₂O₄-PBW

Figura 87. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato SrAl₂O₄-PCWFigura 88. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato BaAl₂O₄-P

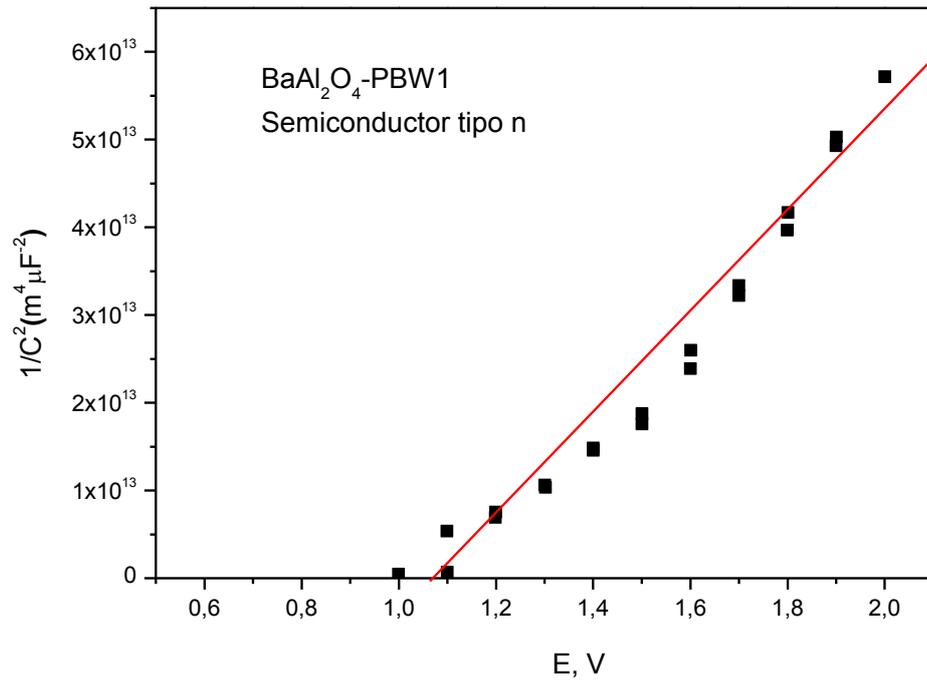
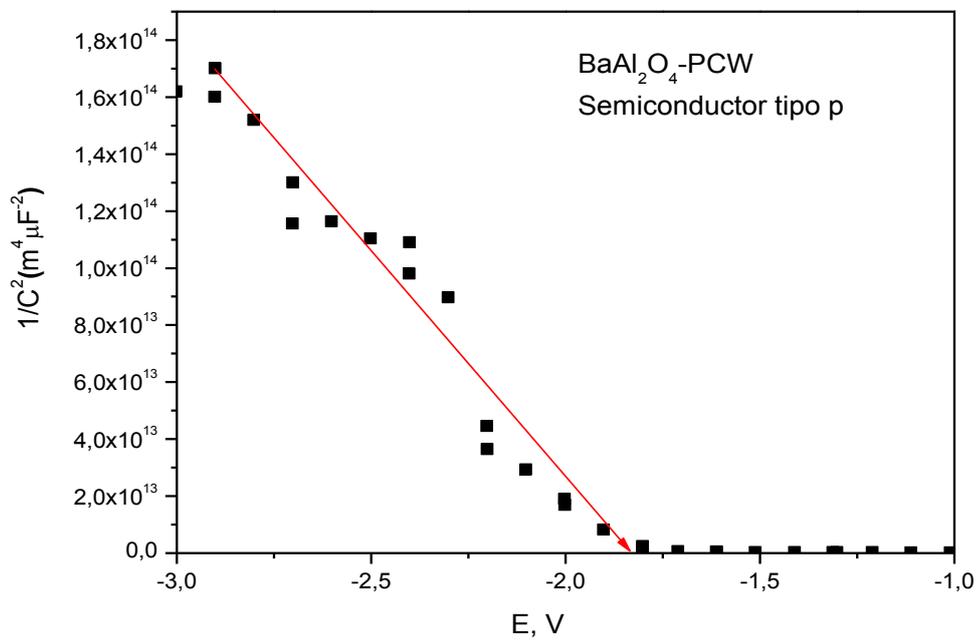
Figura 89. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato BaAl₂O₄-PBWFigura 90. Gráfico de Mott Schottky para el aluminato BaAl₂O₄-PCW.

Tabla 11. Valores de E_g , bandas de valencia y conducción obtenidas a partir de los gráficos de Mott-Schottky y UV-Vis para los materiales obtenidos vía Pechini.

Muestra	E_g , eV	BV, eV	BC, eV
MgAl_2O_4 P	3.1	-4.75	-1.65
MgAl_2O_4 PCW	3.0	-4.70	-1.70
MgAl_2O_4 PBW	3.1	-4.90	-1.80
SrAl_2O_4 P	3.0	3.70	0.70
SrAl_2O_4 PCW	2.5	0.60	-1.90
SrAl_2O_4 PBW	5.8	3.95	-1.05
BaAl_2O_4 P	3.4	-1.50	-4.90
BaAl_2O_4 PCW	5.5	7.32	1.82
BaAl_2O_4 PBW	5.5	1.10	-4.50

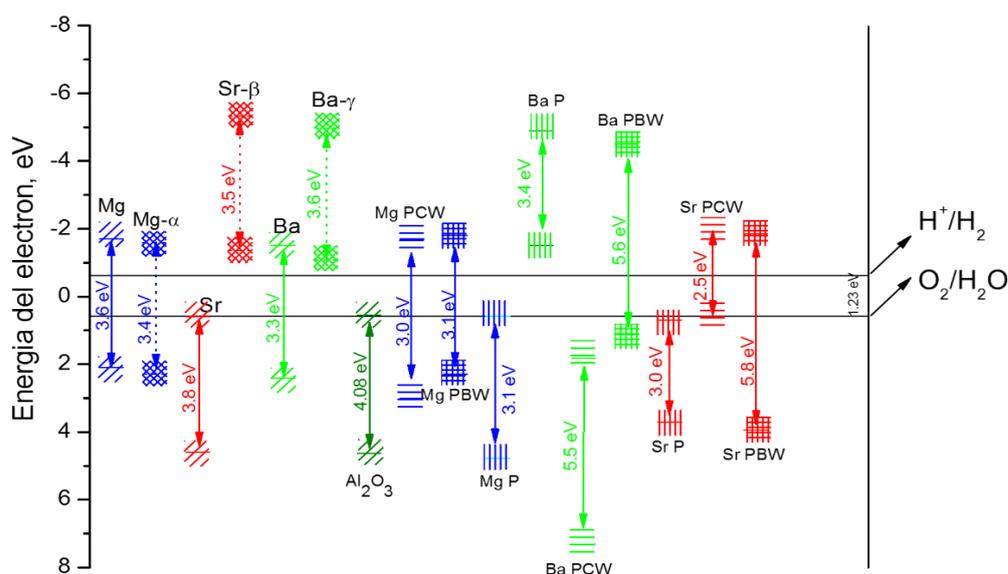


Figura 91. Diagrama de bandas propuesto para los aluminatos estudiados, obtenidos vía estado sólido con y sin presencia de una segunda fase, así como los biomodificados mediante la síntesis de Pechini.

En el diagrama de energía construido para todos los materiales estudiados se puede observar claramente que para el caso del MgAl_2O_4 , SrAl_2O_4 y el BaAl_2O_4 , ambos sintetizados vía estado sólido, la presencia de una segunda fase fue un factor determinante para el cambio en el posicionamiento de las bandas, lo que afectó de manera significativa la actividad

fotocatalítica en la producción de hidrógeno. Como se puede observar en el caso de Sr y Ba, las bandas se movieron hacia valores más negativos (mayor energía disponible para llevar a cabo la reacción de reducción), lo que se atribuye a un cambio de carga en la superficie del material, como respuesta a la presencia de la segunda fase en cada uno de ellos. Para el caso de los materiales modificados con las bioplantillas, se observó que todos sufrieron un cambio debido a la modificación de la morfología originada por el uso de las bioplantillas, pues se notó una mayor facilidad energética para el BaAl₂O₄ PBW, para llevar a cabo la reacción de reducción del agua.

c. Pruebas fotocatalíticas para evolución de hidrógeno con materiales biomodificados

Se realizaron las pruebas de evolución de hidrógeno para los materiales biomodificados obtenidos vía Pechini, bajo radiación UV, a una longitud de 254nm @4400 $\mu\text{A cm}^{-2}$, en un reactor de 200 ml bajo agitación constante, como se describe en el capítulo anterior, los resultados obtenidos para cada uno de los materiales biomodificados se muestra en la Figura 92, así mismo, se determinó la eficiencia cuántica para cada uno de los materiales. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Evolución de hidrógeno de los aluminatos biomodificados sintetizados vía Pechini.

Muestra	Tasa de Producción de hidrógeno, $\mu\text{moles H}_2/\text{g}\cdot\text{h}$	% Eficiencia de la evolución de H ₂
MgAl₂O₄ P	6.85	0.08
MgAl₂O₄ PCW	3.06	0.01
MgAl₂O₄ PBW	12.5	0.10
BaAl₂O₄ PCW	34.99	0.36
BaAl₂O₄ PBW	31.03	0.78
SrAl₂O₄ P	9.40	0.34
SrAl₂O₄ PCW	21.27	0.01
SrAl₂O₄ PBW	0.82	0.90

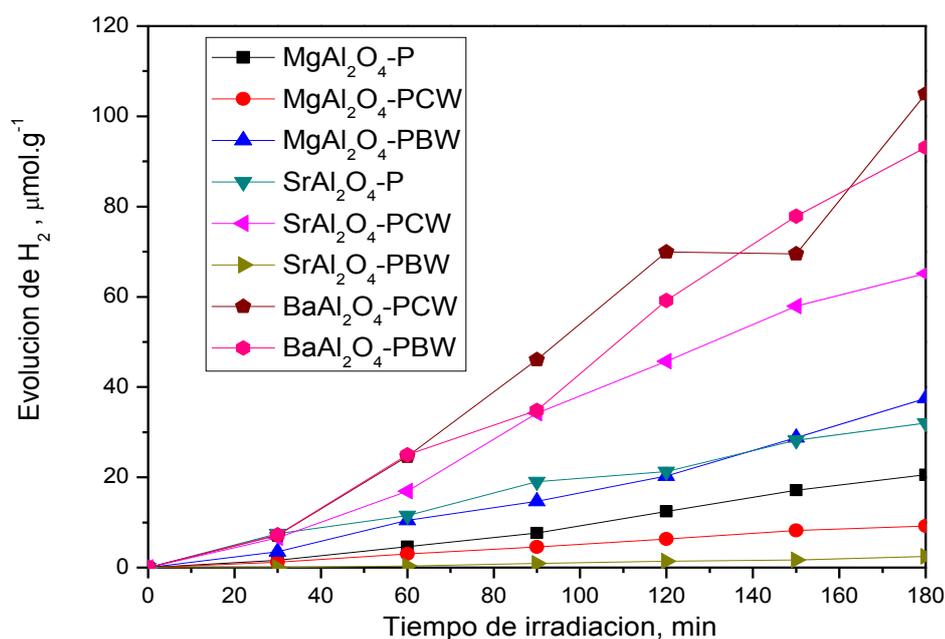


Figura 92. Pruebas de evolución de hidrógeno vía fotocatalítica de los materiales biomodificados.

Los resultados obtenidos demuestran que de los materiales biomodificados se obtuvo una mayor producción en los aluminatos de bario ($\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-PCW}$ y $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-PBW}$), los que fueron los que mostraron una mayor intensidad en los espectros de emisión obtenidos en las pruebas de fotoluminiscencia, lo que se puede asociar con una mayor cantidad de cargas fotogeneradas. Sin embargo, la eficiencia en estos materiales (0.36% y 0.78%) está por debajo de la eficiencia obtenida para el $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-PBW}$ (0.90%) que tuvo una tasa muy baja en producción de Hidrógeno; sin embargo, sus cargas fotogeneradas fueron aprovechadas de manera más eficiente durante el proceso fotocatalítico.

Otro aspecto importante de mencionar es que los aluminatos de Bario obtenidos vía estado sólido obtuvieron tasa de producción menor, pero una eficiencia cuántica mayor. Esto se puede atribuir al hecho de que aunque se aumentó la eficiencia en generación de cargas foto excitadas, al modificar los materiales debido a la naturaleza de los materiales los BaAl_2O_4 presentaron un mayor efecto de fotoluminiscencia; es decir, un aumento en el proceso de

recombinación y, por lo tanto, estas cargas no son aprovechadas de manera adecuada lo que es posible corroborar con los valores bajos de las eficiencias cuánticas obtenidas para estos materiales.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

1. Se obtuvieron los aluminatos, MgAl_2O_4 , $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-}\alpha$, SrAl_2O_4 , $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-}\beta$, BaAl_2O_4 y $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-}\gamma$, vía estado sólido, que fueron caracterizados físicoquímica y electroquímicamente y probados para la producción de hidrógeno vía fotocatalítica bajo radiación UV a 254 nm.

Los resultados mostraron que el $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-}\alpha$ obtuvo una mayor producción de hidrógeno con una tasa de producción de $64\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ con una eficiencia cuántica del 4.05%. Esto como resultado de la presencia de Al_2O_3 que modificó la morfología del material formando nanoescalones que aumentaron la eficiencia en el aprovechamiento de las cargas fotogeneradas en el proceso de fotocatalisis para la producción de hidrógeno.

2. Los análisis electroquímicos demostraron que el proceso de generación de cargas es más eficiente en presencia del $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-}\alpha$ y la presencia del Al_2O_3 disminuye proceso de recombinación.
3. Adicionalmente, se obtuvieron los mismos aluminatos mediante la síntesis de Pechini, utilizando como bioplantillas alas de cucaracha *Periplaneta Americana* y de mariposa *Ascalapha Odorata* ($\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-P}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-PCW}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-PBW}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-P}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-PCW}$, $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{-PBW}$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-P}$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-PCW}$, $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{-PBW}$), los resultados demostraron que la técnica de síntesis Pechini es una técnica adecuada para la biomodificación de la morfología de los materiales estudiados mediante el uso de bioplantillas, ya que se logró modificar la morfología de las bioplantillas propuestas para todos los materiales sintetizados, además de disminuir de manera considerable

el tamaño del cristalito y aumentar el área superficial de los materiales biomodificados.

4. En cuanto a los resultados de producción fotocatalítica; se concluye que efectivamente el uso de las bioplantillas tiene un efecto positivo, ya que modifica de manera considerable ciertos factores que influyen en el proceso fotocatalítico, como el tamaño del cristalito, al área superficial, la cristalinidad y el posicionamiento de las bandas de energía, afectando así directamente en la producción de hidrógeno. Sin embargo, se observó que la eficiencia no depende sólo de un aumento en la cantidad de cargas fotogeneradas, o en un aumento del área superficial o disminución del tamaño de partícula, sino en un conjunto de factores en el que se dé un aumento en la cantidad de cargas fotogeneradas y estas sean aprovechadas en su mayoría durante el proceso; es decir, en el caso del SrAl_2O_4 -PBW, éste obtuvo una mayor eficiencia que el BaAl_2O_4 -PCW. Este último obtuvo una mayor producción de hidrógeno, lo que indica que, a pesar de que el SrAl_2O_4 -PBW aprovechó de manera más eficiente las cargas fotogeneradas, estas no fueron suficientes o no se alcanzó la energía necesaria para llevar a cabo la reacción de reducción del agua, o no en la cantidad necesaria. Donde este material presentó una respuesta menor en el proceso de fotoluminiscencia demostrando así una disminución en su proceso de recombinación de cargas. Ambos materiales SrAl_2O_4 y BaAl_2O_4 se vieron favorecidos por la modificación de su morfología usando las bioplantillas, siendo la bioplantilla de cucaracha la que dio mejores resultados en todos los casos.
5. Así mismo, se determinó el posicionamiento de las bandas para cada uno de los materiales obtenidos, donde se observó claramente que el BaAl_2O_4 -PBW tiene una mayor facilidad energética para llevar a cabo la reacción de reducción del agua, siendo éste el segundo material con una mayor producción de hidrógeno, siendo el primero el BaAl_2O_4 -PCW que a pesar de no presentar las bandas en el

posicionamiento adecuado, presento una mayor actividad en producción de hidrógeno.

RECOMENDACIONES

1. Dentro de las propuestas para un trabajo futuro, está el uso de co-catalizadores metálicos como Au, Ni y Cu, para incrementar la eficiencia en la producción de hidrógeno en los materiales biomodificados, disminuyendo los procesos de recombinación, así como la modificación del valor de E_g hacia el rango visible y su estudio bajo radiación solar simulada.
2. Otra recomendación es el estudio con mayor profundidad del efecto del cambio de catión en la estructura cristalina y cómo afecta a las interacciones interatómicas y conocer la qué relación existe con la actividad fotocatalítica.
3. También se propone el estudio de los materiales para su aplicación en la degradación de contaminantes bajo fotocatálisis heterogénea; ya que, como se observó en los resultados, presentan una gran área superficial que es uno de los factores de mayor influencia dentro de esta aplicación.

REFERENCIAS

1. Bilgen, S. (2014) Structure and environmental impact of global energy consumption. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **38**, 890–902.
2. British Petroleum. (2015) BP Statistical Review of World Energy June 2015. 48.
3. SENER. (2015) *Balance Nacional de Energía 2014*.
4. Ren21. (2015). Hallazgos Clave 2015. *Renewables 2015 Glob. Status Report*. 32
5. European Union. Climate change. *Glob. Environ. Polit. concepts, Theor. case Stud.*
6. Krol, R. Van De & Grätzel, (2012). M. *Photoelectro - chemical Hydrogen Production*.
7. SENER (2012). *Prospectiva de Energías Renovables 2012-2026*. 1–156.
8. Nocera, D. G. & Nash, (2007). M. P. For the “In This Issue” summary. **104**.
9. Nations, U. (2010), 2010 Energy Statistics Yearbook. 242–257.
10. Roel van de Krol, (2012) M. G. in *Electronic Materials: Science and Technology* (ed. Roel van de Krol, M. G.).
11. Fujishima, a & Honda, K. (1970). Electrochemical Evidence for the Mechanism of the Primary Stage of Photosynthesis. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1148–1150.
12. Fujishima, A. & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38.
13. Chen, X., Shen, S., Guo, L. & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem. Rev.* **110**, 6503–70.
14. Chang, R. (1998). *Química*.

15. Principles, B. (2006) *Semiconductor physics and devices. Materials Today* **9**,
16. Ismail, A. A. & Bahnemann, D. W. (2014). Solar Energy Materials & Solar Cells Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis : A review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **128**, 85–101.
17. Ikeda, T., Fujiyoshi, S., Kato, H., Kudo, A. & Onishi, H. (2006). Time-resolved infrared spectroscopy of K₃Ta₃B₂O₁₂ photocatalysts for water splitting. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7883–6.
18. Miseki, Y., Kato, H. & Kudo, A. (2009). Water splitting into H₂ and O₂ over niobate and titanate photocatalysts with (111) plane-type layered perovskite structure. *Energy Environ. Sci.* **2**, 306.
19. Gómez-Solís, C., Ruiz-Gómez, M. a., Torres-Martínez, L. M., Juárez-Ramírez, I. & Sánchez-Martínez, D. (2014). Facile solvo-combustion synthesis of crystalline NaTaO₃ and its photocatalytic performance for hydrogen production. *Fuel* **130**, 221–227.
20. Iwase, A., Kato, H. & Kudo, A. (2006). Nanosized Au particles as an efficient cocatalyst for photocatalytic overall water splitting. *Catal. Letters* **108**, 7–10.
21. Kato, H., Kobayashi, H. & Kudo, A. (2002). Role of Ag⁺ in the band structures and photocatalytic properties of AgMO₃ (M: Ta and Nb) with the perovskite structure. *J. Phys. Chem. B* **106**, 12441–12447.
22. Li, Y. *et al.* (2015). Improved photoelectrochemical property of a nanocomposite NiO/CdS@ZnO photoanode for water splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **132**, 40–46.
23. Ding, L. *et al.* (2013). Butterfly wing architecture assisted CdS/Au/TiO₂ Z-scheme type photocatalytic water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 8244–8253.
24. Tianyou Peng, Xiaohu Zhang, Hongjin Lv, L. Z. (2012). Preparation of NiFe₂O₄

- nanoparticles and its visible-light-driven photoactivity for hydrogen production. *Catal. Commun.* **28**, 116–119.
25. Xiaofei Zhao, Lei Wang, Xin Xu, Xiaodong Lei, Sailong Xu, F. Z. (2011). Fabrication and photocatalytic properties of novel ZnO/ZnAl₂O₄ nanocomposite with ZnAl₂O₄ dispersed inside ZnO network. *Mater. Interfaces, Electrochem. Phenom.* **58**, 573–582.
26. S. Saadi, a. Bouguelia, M. T. (2006). Photoassisted hydrogen evolution over spinel CuM₂O₄ (M = Al, Cr, Mn, Fe and Co) Renewable Energy. 2006. Vol. 31, p. 2245–2256.
27. Ovenstone, J. (2001). Preparation of novel titania photocatalysts with high activity. *J. Mater. Sci.* **36**, 1325–1329.
28. ASHOKKUMAR, M. (1998). An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *Int. J. Hydrog. Energ.* **23**, 427–438.
29. Yu, J., Yu, Y., Zhou, P., Xiao, W. & Cheng, B. (2014). Morphology-dependent photocatalytic H₂-production activity of CdS. *Appl. Catal. B Environ.* **156-157**, 184–191.
30. Jose A. Rodriguez & Fernandez-Garcia, M. (2007). *Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanomaterials*. John Wiley & Sons, Inc. (John Wiley & Sons, Inc.).
31. Bormans, P. (2004). Ceramics are more than clay alone. *Lavoisier.Fr* 359.
32. Padnaik, (2003). P. *Handbook of Inorganic Chemicals*. (McGraw-Hill).
33. Wako, a. H., Dejene, F. . & Swart, H. (2014). Combustion synthesis, characterization and luminescence properties of barium aluminate phosphor. *J. Rare Earths* **32**, 806–811.
34. Zakharchuk, K. V., Yaremchenko, a. a. & Fagg, D. P. (2014). Electrical properties and thermal expansion of strontium aluminates. *J. Alloys Compd.* **613**, 232–237.
35. Rezende, M. V. D. S., Andrade, a. B., Valerio, M. E. G. & Montes, P. J. R. (2014). The

- effect of the host composition on the lifetime decay properties of barium/strontium aluminates compounds. *J. Appl. Phys.* **115**, 103510.
36. Nassar, M. Y., Ahmed, I. S. & Samir, I. (2014). A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl_2O_4) nanoparticles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **131**, 329–34.
37. Li, H., Yin, S. & Sato, T. (2011). Novel luminescent photocatalytic deNO_x activity of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu,Nd})/\text{TiO}_2\text{-xNy}$ composite. *Appl. Catal. B Environ.* **106**, 586–591.
38. Su, R. *et al.* (2014). Designer Titania-Supported Au À Pd Nanoparticles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. 3490–3497.
39. Cui, E. & Lu, G. (2014). New evidence for the regulation of photogenerated electron transfer on surface potential energy controlled co-catalyst on TiO_2 - The investigation of hydrogen production over selectively exposed Au facet on Au/TiO_2 . *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 7672–7685.
40. Yu, C., Zhou, W., Liu, H., Liu, Y. & Dionysiou, D. D. (2016). Design and fabrication of microsphere photocatalysts for environmental purification and energy conversion. *Chem. Eng. J.* **287**, 117–129.
41. Kudo, A., Niishiro, R., Iwase, A. & Kato, H. (2007). Effects of doping of metal cations on morphology, activity, and visible light response of photocatalysts. *Chem. Phys.* **339**, 104–110.
42. Chen, J., Liu, W. & Gao, W. (2016). Tuning photocatalytic activity of In_2S_3 broadband spectrum photocatalyst based on morphology. *Appl. Surf. Sci.* **368**, 288–297.
43. Zhang, G., Zhang, T., Li, B., Zhang, X. & Chen, X. (2016). Biomimetic synthesis of interlaced mesh structures TiO_2 nanofibers with enhanced photocatalytic activity. *J. Alloys Compd.* **668**, 113–120.

44. Peng, W., Hu, X. & Zhang, D. (2011). Bioinspired fabrication of magneto-optic hierarchical architecture by hydrothermal process from butterfly wing. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 2064–2069.
45. Lepora, N. F., Verschure, P. & Prescott, T. J. (2013). The state of the art in biomimetics. *Bioinspir. Biomim.* **8**, 013001.
46. Song, F., Su, H., Han, J., Xu, J. & Zhang, D. (2010). Controllable synthesis and gas response of biomorphic SnO₂ with architecture hierarchy of butterfly wings. *Sensors Actuators B Chem.* **145**, 39–45.
47. Cook, G., Timms, P. L. & Göltner-Spickermann, C. (2003). Replication of biological structures by chemical vapor deposition of silica. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **42**, 557–9.
48. Huang, J., Wang, X. & Wang, Z. L. (2006). Controlled replication of butterfly wings for achieving tunable photonic properties. *Nano Lett.* **6**, 2325–31.
49. Vršanský, P., Chorvát, D., Fritzsche, I., Hain, M. & Ševčík, R. (2012). Light-mimicking cockroaches indicate Tertiary origin of recent terrestrial luminescence. *Naturwissenschaften* **99**, 739–749.
50. Kaya, M. & Baran, T. (2015). Description of a new surface morphology for chitin extracted from wings of cockroach (*Periplaneta americana*). *Int. J. Biol. Macromol.* **75**, 7–12.
51. Ismail, A. a. & Bahnemann, D. W. (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **128**, 85–101.
52. Wang, D., Zou, Z. & Ye, J. (2003). A new spinel-type photocatalyst BaCr₂O₄ for H₂ evolution under UV and visible light irradiation. *Chem. Phys. Lett.* **373**, 191–196.

53. Cao, S.-W., Zhu, Y.-J., Cheng, G.-F. & Huang, Y.-H. ZnFe₂O₄ nanoparticles: microwave-hydrothermal ionic liquid synthesis and photocatalytic property over phenol. *J. Hazard. Mater.* **171**, 431–5.
54. Lv, W. *et al.* (2009). Synthesis, characterization and photocatalytic properties of spinel CuAl₂O₄ nanoparticles by a sonochemical method. **479**, 480–483.
55. Nassar, Mostafa Y, Ibrahim S. Ahmed, I. S. (2014). A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) nanoparticles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **131**, 329–334.
56. Rodrigues, L. C. V *et al.* (2010). Thermoluminescence and synchrotron radiation studies on the persistent luminescence of BaAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺. *J. Solid State Chem.* **183**, 2365–2371.
57. Zhang, L.-W., Wang, L. & Zhu, Y.-F. (2007). Synthesis and Performance of BaAl₂O₄ with a Wide Spectral Range of Optical Absorption. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 3781–3790.
58. Zhu, S. *et al.* (2014). Microporous and Mesoporous Materials Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst of hierarchical structure for H₂ production from water under visible light irradiation. *MICROPOROUS MESOPOROUS Mater.* **190**, 10–16.
59. Chen, J. *et al.* (2013). Efficient photochemical hydrogen production under visible-light over artificial photosynthetic systems. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 8639–8647.
60. The National Institute of Standards and Technology. (2011). *NIST Web Chemistry Book*.
61. West, (2003). A. R. *Solid State Chemistry*.
62. The American Ceramic Society. (2014). *The Phase Equilibria Diagrams*.
63. Sanjabi, S. & Obeydavi, a. (2015). Synthesis and characterization of nanocrystalline

- MgAl₂O₄ spinel via modified sol–gel method. *J. Alloys Compd.* **645**, 535–540.
64. Maggio P. Pechini, North Adams, M. (1967). Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same To Form a Capacitor. *United States Patent Office* 117–215.
65. Escribano, P. *et al.* (2005). Low-temperature synthesis of SrAl₂O₄ by a modified sol-gel route: XRD and Raman characterization. *J. Solid State Chem.* **178**, 1978–1987.
66. Chen, X. Y., Li, Z., Bao, S. P. & Ji, P. T. (2011). Porous MAI₂O₄:Eu²⁺ (Eu³⁺), Dy³⁺ (M = Sr, Ca, Ba) phosphors prepared by Pechini-type sol-gel method: The effect of solvents. *Opt. Mater. (Amst)*. **34**, 48–55.
67. Karnan, T. & Samuel, S. (2016). A novel bio-mimetic approach for the fabrication of Bi₂O₃ nano flakes from rambutan (*Nephelium lappaceum* L .) peel extract and their photocatalytic activity. *Ceram. Int.* **42**, 4779–4787.
68. Condon, J. B. (2006). *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*. *Journal of Chemical Information and Modeling* **53**, (Elsevier B.V.).
69. Džimbeg-malčić, V., Barbarić-mikočević, Ž. & Itrić, K. Kubelka-Munk. (2011). Theory in Describing Optical Properties of Paper. *Tech. Gaz.* **18**, 117–124.
70. Kshatri, D. S. & Khare, A. (2014). Comparative study of optical and structural properties of micro- and nanocrystalline SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors. *J. Lumin.* **155**, 257–268.
71. Hanke, L. (2011). Handbook of analytical methods for materials. *Mater. Eval. Eng. Inc* 1–50.
72. Skoog, D. a, Holler, F. J. & Crouch, (2007). *Principles of instrumental analysis*.
73. Yuan, Y.-J. *et al.* (2016). MoS₂-graphene/ZnIn₂S₄ hierarchical microarchitectures with an electron transport bridge between light-harvesting semiconductor and cocatalyst:

-
- A highly efficient photocatalyst for solar hydrogen generation. *Appl. Catal. B Environ.* **188**, 13–22.
74. B.V., (2011). M. A. in *Spectroscopy* 1–3.
75. Bott, A. W. & Ph, D. (1964). Electrochemistry of Semiconductors. *Sol. Energy* **8**, 136.
76. Fakhouri, H., Arefi-khonsari, F. & Jaiswal, A. K. (2015). Enhanced visible light photoactivity and charge separation in TiO₂ / TiN bilayer thin films.
77. Iwase, A., Kato, H. & Kudo, A. (2013). The effect of Au cocatalyst loaded on La-doped NaTaO₃ on photocatalytic water splitting and O₂ photoreduction. *Appl. Catal. B Environ.* **136-137**, 89–93.
78. Liu, H. *et al.* (2011). Hydrogen evolution via sunlight water splitting on an artificial butterfly wing architecture. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 10872–10876.
79. Chen, J. *et al.* (2012). Bioinspired Au/TiO₂ photocatalyst derived from butterfly wing (Papilio Paris). *J. Colloid Interface Sci.* **370**, 117–123.
-