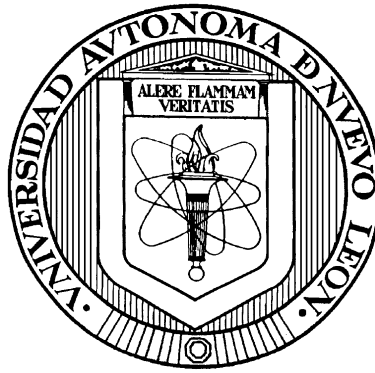


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**PRODUCCION FOTO-ELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO
SEMICONDUCTORES NO ÓXIDOS PREPARADOS POR LA RUTA DE QUÍMICA
SUAVE**

Por

ANAYANCY CAMPOS BADILLO

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
INGENIERÍA AMBIENTAL**

JULIO 2012

CARTA DEL DR. PEDRO



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. Pedro L. Valdez Tamez

*Subdirector Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil, UANL*

Estimado Dr. Valdez Tamez:

Por medio de la presente, nos permitimos comunicarle que se ha concluido la tesis: **“Producción foto-electroquímica de hidrógeno empleando semiconductores no óxidos preparados por la ruta de química suave.”**, la cual ha sido realizada por la estudiante de la Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, Ing. Anayancy Campos Badillo; dirigida por un servidor y co-dirigida por la Dr. Arturo Manzo Robledo. Por tal motivo, solicitamos de la manera más atenta la **EVALUACIÓN** de la misma a través del comité correspondiente.

Finalmente, de acuerdo con el protocolo oficial de nuestra institución, para la aprobación de Tesis de Maestría, se anexa a la presente los ejemplares impresos para que sean turnados a los evaluadores que el comité designe.

Agradeciendo de antemano las atenciones prestadas, quedo a sus órdenes apreciables para cualquier aclaración y en espera de su respuesta, nos despedimos enviándole un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE
“ALERE FLAMMAM VERITATIS”
Cd. Universitaria, a 09 de Julio de 2012.

Dr. Arquímedes Cruz López
Director de Tesis

Dr. Arturo Manzo Robledo
C6-Director de Tesis



“Educación de calidad, un compromiso social”

Cd. Universitaria S/N, Apdo. Postal No. 17
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66450
Tels. 8352 4969 Fax: 8376 0477
<http://www.fic.uanl.mx/esp/fic>

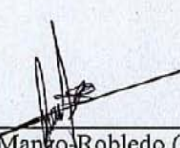


Dr. Pedro L. Valdez Tamez
Subdirector Estudios de Posgrado e Investigación
Facultad de Ingeniería Civil, UANL
Presente.

En atención al oficio que me ha hecho llegar informándome que he sido asignado evaluador de la tesis titulada **“Producción foto-electroquímica de hidrógeno empleando semiconductores no óxidos preparados por la ruta de química suave.”**, que presenta la Alumna Ing. Anayancy Campos Badillo; como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, comunico que he leído y evaluado la calidad de dicha tesis, considerándola como **APROBADA**.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus ordenes para cualquier aclaración al respecto.

Atentamente



Arturo Mango Robledo (Ph.D)
Lab. de Electroquímica y Corrosión
Edif. Z-5, 3er. Piso
ESIQIE-IPN
Zacatenco, Del. GAM CP 07738
57296000 ext 55146, 55301, 55388
México DF

CARTRA DEL DR. RICARDO

Aprobación

Dr. Arquímedes Cruz López
Director de Tesis

Dr. Arturo Manzo Robledo
Co-director de Tesis

Dr. Ricardo Gómez Romero
Evaluador

Dr. Pedro Leobardo Valdez Tamez
Sub-Director de Posgrado de la FIC-UANL

Dedicatoria

Agradecimientos

RESUMEN

Anayancy Campos Badillo.
Universidad Autónoma de Nuevo León.
Facultad de Ingeniería Civil.

Fecha de graduación: Julio 2012

Título del Estudio: PRODUCCION FOTO-ELECTROQUÍMICA DE HIDRÓGENO EMPLEANDO SEMICONDUCTORES NO ÓXIDOS PREPARADOS POR LA RUTA DE QUÍMICA SUAVE.

Número de páginas: 158

Candidato: Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Área de estudio: Ingeniería Ambiental.

Propósito y método de estudio:

Con el incremento en el desarrollo de la tecnología, se han podido estudiar las diferentes propiedades de los nanomateriales. Las propiedades del material dependerán de la metodología de síntesis que se siga, siendo la ruta hidrotermal una de las más constantes y homogéneas en cuanto a morfología se refiere. Con este aumento en la tecnología mundial también se ha incrementado el consumo de los combustibles fósiles, trayendo en consecuencia el incrementado en la concentración de los gases causantes del efecto invernadero, lo cual ha desencadenado la búsqueda de nuevas fuentes de energía más amigables con el ambiente, como el hidrógeno. El uso del H₂ presenta varias ventajas, por ejemplo, cuenta con 2.6 veces más eficiencia energética por unidad de masa que la gasolina, obteniendo agua como único residuo. Sin embargo, para obtener la consolidación de ésta tecnología, es necesario la manipulación y mejora de las propiedades fisicoquímicas de los materiales involucrados en la obtención del mismo. Entre los mecanismos de producción del H₂ se encuentra la técnica de fotoelectrocatalisis; esta técnica utiliza materiales semiconductores los cuales presentan una mayor eficiencia al mejorar sus propiedades fisicoquímicas, como es tamaño de partícula, valor de E_g, área superficial. Lo anterior es posible a través del método de síntesis.

Basado en lo anterior, en esta propuesta se busca utilizar nitruros no-óxidos del grupo III con el propósito de incrementar la eficiencia de la reacción de evolución de hidrogeno y se presenta la síntesis de GaN y 10% ZnO-GaN por el método Hidrotermal, así como su caracterización fisicoquímica y electroquímica.

Firma de los asesores:

Dr. Arquímedes Cruz López

Dr. Arturo Manzo Robledo

Índice

CAPITULO 1: Introducción General	2
1.1 Antecedentes	2
1.2 Objetivos y Metas	16
1.2.1 Objetivo General	16
1.2.2 Objetivos Particulares	16
1.2.3 Metas	17
1.3 Hipótesis	17
REFERENCIAS Capitulo 1	18
CAPITULO 2: Fundamentos	21
2.1 Introducción	21
2.2 Energía	22
2.2.1 Tecnologías Maduras para la producción de H ₂	23
2.2.1.1 Gas de síntesis	23
2.2.1.2 Reformado de Metano	24
2.2.1.3 Electrólisis	28
2.2.2 Tecnologías Verdes para la generación de energía	30
2.2.2.1 Energía Hidráulica	32
2.2.2.2 Biomasa	33
2.2.2.3 Energía Eólica	36
2.2.2.4 Geotérmica	39
2.2.2.5 Fotocatálisis	44
2.2.2.6 Celdas solares	48
2.3 Desarrollo de semiconductores para fotocatálisis y electrofotocatálisis	54
2.3.1 Semiconductores de tipo d ⁰ activos en luz UV	56
2.3.1.1 Óxidos Metálicos	56
2.3.1.2 Efecto electrónico de la estructura de banda	60
2.3.2. Fotocatalizadores activos en luz visible	62
2.3.2.1 Dopaje de fotocatalizadores	64

2.3.2.2 Control de la banda de valencia del fotocatalizador metálico	66
2.3.3 Fotocatalizadores de compuestos No-Óxidos.....	68
2.3.3.1 Compuestos con configuración tipo d^0	68
2.3.3.2 Compuestos con Configuración tipo d^{10}	70
2.4 Propiedades de los Materiales GaN:ZnO	72
2.4.1 Nitruro de Galio.....	72
2.4.1.1 Propiedades fisicoquímicas	73
2.4.1.2 Aplicaciones.....	75
2.4.2 propiedades físicas del Óxido de Zinc	77
2.5 GaN:ZnO.....	79
REFERENCIAS Capítulo 2	80
CAPITULO 3: Metodología Experimental.....	89
3.1 Introducción	89
3.2 El Método Hidrotermal y su Fundamento.....	91
3.2.1 Historia de la Tecnología Hidrotermal.....	94
3.2.2 La tecnología hidrotermal y su impacto en la nanotecnología	96
3.3 Metodología de síntesis	98
3.3.1 Síntesis de Foelectrocatalizadores	98
3.3.2 Dopaje con Zn.....	99
3.3.3 Impregnación con ZnO	100
3.3.4 Preparación de película para Electrodo	100
3.4 Caracterización de los Materiales.....	101
3.4.1 Caracterización Fisicoquímica	101
3.4.1.1. Difracción de Rayos X.....	101
3.4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	102
3.4.1.3 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	104
3.4.1.4 Análisis Térmicos (DTA-TGA).....	105
3.4.1.5 Fisorción de Nitrógeno	106
3.4.1.6 Espectroscopia de Infrarrojo	108
3.4.2 Caracterización electroquímica.....	110
3.4.2.1 Potencial a circuito abierto	110

3.4.2.2 Voltametría lineal (LSV por sus siglas en inglés)	111
3.5 Reactor de foto-electrocatalisis	112
REFERENCIAS Capítulo 3	114
CAPITULO 4: Resultados y discusión	117
4.1 Generalidades.....	117
4.2 Caracterización Fisicoquímica del Nitruro de Galio (GaN).....	118
4.2.1 Difracción de rayos X.....	118
4.2.2 Análisis de Microscopia Electrónica.....	124
4.2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	124
4.2.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	127
4.2.3 Análisis térmico.....	129
4.2.4 Fisisorción de nitrógeno	130
4.2.5 Espectroscopía de Infrarrojo	132
4.2.6 Potencial a circuito abierto (PCA)	133
4.2.7 Voltametría lineal	134
4.2.8 Mediciones fotogalvánicas	136
4.3 GaN dopado con Zn.....	138
4.3.1 Difracción de rayos X.....	138
4.3.2. Microscopia electrónica de transmisión (MET)	139
4.3.3 Análisis térmico.....	141
4.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo	142
4.3.5 Potencial a circuito abierto	143
4.3.6 Voltametría lineal	144
4.3.7 Mediciones fotogalvánicas	146
4.4 GaN impregando con ZnO	147
4.4.1 Potencial a circuito abierto	148
4.4.2 Voltametría lineal	149
4.4.3 Mediciones fotogalvánicas	151
REFERENCIAS: Capítulo 4	153

CAPITULO 5: Conclusiones y recomendaciones.....	157
5.1 Conclusiones	157

Lista de figuras

CAPITULO 1 Introducción General.....	2
Figura 1.1 Consumo mundial de petróleo y gas natural en millones de toneladas diarias	4
Figura 1.2 Temperaturas promedio anuales por hemisferio y global	5
Figura 1.3 Produccion real anual de energía a partir de fuentes no renovables de energía en México	6
Figura 1.4 Reservas de hidrocarburos totales y Reservas segun la certeza de existencia	7
Figura 1.5 Producción real anual de energía a partir de fuentes renovables de energía en México	8
Figura 1.6 Fuentes de energía a partir de las cuales se produce electricidad	9
Figura 1.7 Fuentes actuales para la producción de Hidrógeno.....	10
Figura 1.8 Mecanismo probable en una heterounion semiconductor.....	13
CAPITULO 2: Fundamentos	21
Figura 2.1 Mercado mundial del gas de síntesis.....	24
Figura 2.2 Diagrama de flujo del reformado de metano.....	26
Figura 2.3 Representación esquemática del proceso de electrolisis.	30
Figura 2.4 Rutas de obtención de hidrógeno a partir de biomasa.....	34
Figura 2.5 Potencial eólico en México	39
Figura 2.6 Escenario mundial de producción de energía eléctrica a partir de recursos geotérmicos.....	43
Figura 2.7 Procesos involucrados en la reacción de rompimiento del agua en una partícula de semiconductor	46
Figura 2.8 Principios básicos de la reacción de oxidación del agua en una partícula semiconductor.....	47
Figura 2.9 Dopaje tipo p y tipo n	50
Figura 2.10 Efecto fotovoltaico en una célula solar.....	51

Figura 2.11 Distribución estadística de publicaciones científicas enfocadas en nanomateriales para producción fotocatalítica de H ₂	55
Figura 2.12 Estructura esquemática de Ni/K ₄ Nb ₆ O ₁₇ , y el mecanismo de reacción par la oxidación del agua	57
Figura 2.13 Esquema de la estructura de bandas de un fotocatalizador d ⁰ y un d ¹⁰	61
Figura 2.14 Conceptualización de las estrategias para el desarrollo de fotocatalizadores activos en luz visible a través de la modificación del oxido metálico.....	64
Figura 2.15 Esquemas de las bandas estructurales del metal NaTaO ₃ y el (oxi)nitruro BaTaO ₂ N.....	69
Figura 2.16 Estructuras cristalinas del nitruro de Galio.....	73
Figura 2.17 Espectro electromagnético, indicando la posición energética del gap de los nitruros del grupo III.....	75
Figura 2.18 Estructura wurtzita para ZnO	77
CAPITULO 3: Metodología Experimental.....	89
Figura 3.1 Ventajas del método hidrotermal con respecto a otras rutas de síntesis	92
Figura 3.2 Diferencias morfológicas entre los productos obtenidos por molienda o Sintering (Firing) y por el método de Hidrotermal	93
Figura 3.3 Diagrama de flujo para la síntesis de GaN por el método Hidrotermal .	99
Figura 3.4 Fenómeno de difracción	101
Figura 3.5 Comparación entre microscopia electrónica de transmisión (MET) y microscopia electrónica de barrido (MEB)	104
Figura 3.6 Esquema propuesto del reactor para la producción de Hidrógeno por la ruta foto-electroquímica	113
CAPITULO 4: Resultados y discusión	117
Figura. 4.1 Difracción de rayos X de la muestra de GaN preparada por la ruta hidrotermal utilizando Etilenglicol como solvente.....	120

Figura. 4.2 Difracción de rayos X de la muestra de GaN preparada por la ruta hidrotermal empleando Etanol como solvente.	121
Figura. 4.3 Difracción de rayos X de la muestra preparada empleando Isopropanol como solvente.....	121
Figura 4.4 Patrón de difracción de rayos X de la muestra de GaN preparada por la ruta hidrotermal empleando benceno como solvente.	123
Figura. 4.5 Comparación entre los difractogramas del material sintetizado por diferentes solventes a 240°C	124
Figura 4.6 Micrografías de SEM del material calcinado a 950°C.....	125
Figura 4.7 Micrografía de SEM para la muestra de GaN de material calcinado a 950°C.....	126
Figura 4.8 Micrografías de HRTEM de GaN.....	127
Figura 4.9 Representación tridimensional de las nanopartículas de GaN calcinadas a 950°C.....	128
Figura 4.10 Análisis de difracción de electrones para la muestra de GaN.....	129
Figura 4.11 Análisis térmico de GaN.	130
Figura 4.12 Áreas superficiales de diferentes materiales (a 950 °C) utilizados como fotocatalizadores.....	131
Figura 4.13 Espectroscopía de infrarrojo para GaN.....	132
Figura 4.14 Curva característica E-t, para a) ITO y b) GaN, alternando luz UV.	134
Figura 4.15 Perfil i vs E para ITO y GaN.....	135
Figura 4.16 Perfil i vs E para ITO y GaN aplicando luz UV.....	135
Figura 4.17 Perfiles i-t para el sustrato (ITO) y el GaN soportado en ITO, obtenidos a partir de experimentos fotogalvanicos.	136
Figura 4.18 Patrón de difracción de rayos X de GaN con diferentes proporciones molares del dopante.	139
Figura 4.19 Micrografias de TEM para la muestra de GaN dopada con 5% de Zn	140
Figura 4.20 Micrografías de TEM para la muestra de GaN dopada con 10% de Zn.	140
Figura 4.21 Análisis térmico de GaN-5%Zn y GaN-10%Zn	141

Figura 4.22 Espectroscopía de infrarrojo para GaN dopado.....	142
Figura 4.23 Curva característica E-t, alternando luz UV.....	143
Figura 4.24 Perfil i vs E para ITO y GaN.....	144
Figura 4.25 Perfil i vs E para ITO y GaN.....	145
Figura 4.26 Perfiles i-t para el sustrato (ITO) y el GaN-10% Zn soportado en ITO, obtenidos a partir de experimentos fotogalvánicos.	146
Figura 4.27 Patrón de difracción de Rayos X para la muestra GaN-10% ZnO. ...	147
Figura 4.28 Curva característica E-t, alternando luz UV.....	149
Figura 4.29 Perfil i vs E para ITO y GaN.....	150
Figura 4.30 Perfil i vs E para ITO y GaN.....	151
Figura 4.31 Perfiles i-t para el sustrato (ITO) y el GaN soportado en ITO, obtenidos a partir de experimentos fotogalvánicos.	152

Lista de tablas

CAPITULO 1 Introducción General.....	2
Tabla 1.1-1 Comparativo de energía por unidad de masa y volumen de diferentes combustibles	10
CAPITULO 2: Fundamentos	21
Tabla 2.1-1 Evolución esperada de los costos de capital para las tecnologías de fuentes renovables.....	31
Tabla 2.1-2 Principales productores de electricidad por energía geotérmica a nivel mundial	44
Tabla 2.1-3 Tabla de propiedades de GaN.....	74
Tabla 2.1-4 Incluir tabla de propiedades del ZnO	78
CAPITULO 3: Metodología Experimental.....	89
Tabla 3.2-1 Desarrollo histórico del método hidrotermal.....	95
Tabla 3.4-1 Tipos de vibraciones moleculares.....	108
CAPITULO 4: Resultados y discusión	117
Tabla 4.2-1 Propiedades Físicoquímicas de los solventes empleados en la síntesis de GaN	119
Tabla 4.2-2 Composición elemental de la muestra de GaN calcinado a 950 °C (% en peso).....	126
Tabla 4.2-3 Áreas superficiales de GaN a diferentes temperaturas.....	131

CAPITULO 1:

Introducción General

CAPITULO 1: Introducción General

1.1 Antecedentes

Desde sus inicios la humanidad ha utilizado diferentes formas de energía primaria para satisfacer los requerimientos en actividades como la agricultura, ganadería, pesca, transporte y fabricación artesanal, de ahí la importancia de buscar fuentes de energía que estén al alcance. Son consideradas fuentes de energía primarias aquellas obtenidas directamente de la naturaleza y pueden dividirse en dos tipos: Renovables y No Renovables.

Se denomina Energía Renovable a la energía que se obtiene de fuentes clasificadas como inagotables, ya sea por la cantidad de energía que poseen o por su capacidad de regenerarse por medios naturales. Entre las energías renovables se encuentran la eólica, solar, hidroeléctrica, geotérmica, maremotriz, la biomasa y los biocombustibles. Mientras que las energías no Renovables son aquellas cuyas reservas son limitadas y se agotan con el uso. Los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón) y los compuestos radioactivos son un ejemplo de este tipo de recursos no renovables, ya que no podemos reponer lo que gastamos.

La utilización de algunos de estos recursos ha ido cambiando según los avances tecnológicos que se han alcanzado y las necesidades propias de cada época, por ejemplo, durante la revolución industrial, el consumo masivo de la madera de los bosques llevó a la rápida deforestación de grandes áreas propiciando la escasez de madera así como la desaparición de los hábitat naturales de muchas especies de plantas y animales, debido a esto se optó por la sustitución paulatina de la madera por el carbón mineral en un intento por frenar el daño a los ecosistemas por medio de la tala de árboles para consumo de su madera como fuente de combustible. Otras ventajas del carbón, es su mayor capacidad calorífica por

unidad de masa con respecto a la madera y un menor volumen. Estas propiedades jugaron un papel decisivo para que el carbón tuviera un fuerte auge como combustible en maquinas de vapor y en la generación de electricidad hasta inicios del 1900 [1].

Aunque el carbón se encuentra distribuido en la mayor parte de la corteza terrestre y en la actualidad existen reservas para los próximos 200 años [2]. El deterioro de la calidad del aire en las ciudades industriales por la quema de grandes cantidades de carbón originó una mezcla de humo y de dióxido de azufre; en consecuencia, en los siguientes años se presentó nuevamente una sustitución gradual del combustible predominante.

En el siglo XVII, ya se había comenzado con la producción de gas a partir de hulla y en 1760 se le da aplicación para fuentes de iluminación en talleres. En aquel momento, los derivados del petróleo, como el queroseno, eran los más utilizados para esta función.

Gracias a la constante búsqueda de este compuesto, en 1859 Coronel Edwin Drake perforo exitosamente el primer pozo petrolero en Titusville, Pensilvania; en ese momento pocos se imaginaban el cambio que se daría en el mundo a causa de la utilización del petróleo [3]. Sin embargo con la invención de la bombilla por Thomas Edison y la creación de la generación eléctrica terminaron con los principales usos del petróleo hasta ese momento. A finales del siglo XIX había gran desperdicio de los subproductos del petróleo, ejemplo de esto fue la gasolina, la cual era desechada tal y como se obtenía al no encontrársele una utilidad.

No fue sino hasta principios del siglo XX cuando se le dio un uso a la gasolina al inventarse los motores de combustión interna para los 8,000 vehículos registrados. Para 1920 el parque vehicular había incrementado casi 4 veces, con lo que se aumentó el consumo de dicho combustible debido a la practicidad del diseño del motor. Frente a un siglo de grandes descubrimientos, el desarrollo de la industria

química y petroquímica conlleva al creciente consumo de productos derivados del petróleo originando la búsqueda y explotación intensiva de nuevos depósitos petroleros y de gas natural. En la figura 1.1, se puede observar que el consumo mundial de petróleo pasó de 1500 millones de toneladas diarias a más de 4000 millones de toneladas entre los años 1965 y 1980.

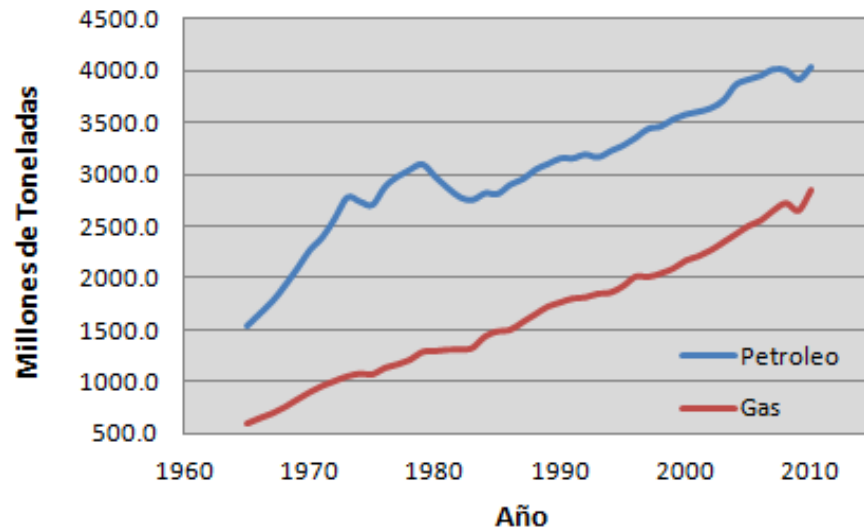


Figura 1.1 Consumo mundial de petróleo y gas natural en millones de toneladas diarias entre los años 1965 y 2010.

Como todos sabemos, el crecimiento económico de los países desarrollados está sustentado en el consumo de energía (petróleo y gas natural), sin embargo muchos de estos países no son autosuficientes, lo que constituye un grave problema de abastecimiento de energía, mismo que fue evidenciado por primera vez en la década de los 70's cuando la Organización de los Países Exportadores de Petróleo Árabes (*OAPEC en ingles*) detuvo la producción la producción de crudo y estableció un embargo principalmente hacia estados Unidos y los países bajos ocasionando graves estragos económicos a nivel mundial. Esta situación, aunado a las nuevas reglamentaciones ambientales estrictas para reducir la emisión de contaminantes señalados por sus efectos nocivos hacia el medio

ambienta y a la salud humana dan pie hacia el diseño del futuro energético a partir de recursos abundantes como la energía solar, la biomasa, etc.

A principios de la década de los 70, los científicos también empezaron a divulgar los primeros efectos nocivos de los gases de efecto invernadero, que relacionan [4,5] con el incremento en la temperatura media global (ver figura 1.2), lo que ha promovido la realización de acuerdos internacionales para la disminución de emisiones como en el Protocolo de Kyoto entre otros.

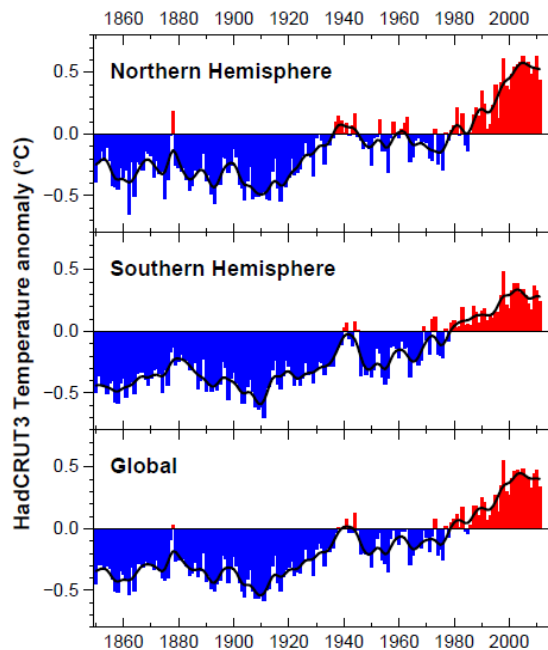


Figura 1.2 Temperaturas promedio anuales por hemisferio y global. Fuente: Unidad de Investigación Climática, Reino Unido.

El Protocolo de Kioto se aplica a las emisiones de seis gases de efecto invernadero: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nítrico (N_2O), hidrofluorocarbonos (HFC), perfluorocarbonos (PFC), hexafluoruro de azufre (SF_6). Los Estados Partes en el acuerdo anteriormente mencionado, se comprometen a reducir sus emisiones entre un 5 y 8 % en el periodo 2008-2012 con respecto a 1990 (año de referencia), según su caso.

Para cumplir con los objetivos, el Protocolo propone una serie de medios:

- Reforzar o establecer políticas nacionales de reducción de las emisiones (aumento de la eficiencia energética, fomento de formas de agricultura sostenibles, desarrollo de fuentes de energías renovables, etc.);
- Cooperar con las otras Partes contratantes (intercambio de experiencias o información, coordinación de las políticas nacionales por medio de permisos de emisión, aplicación conjunta y mecanismo de desarrollo limpio).

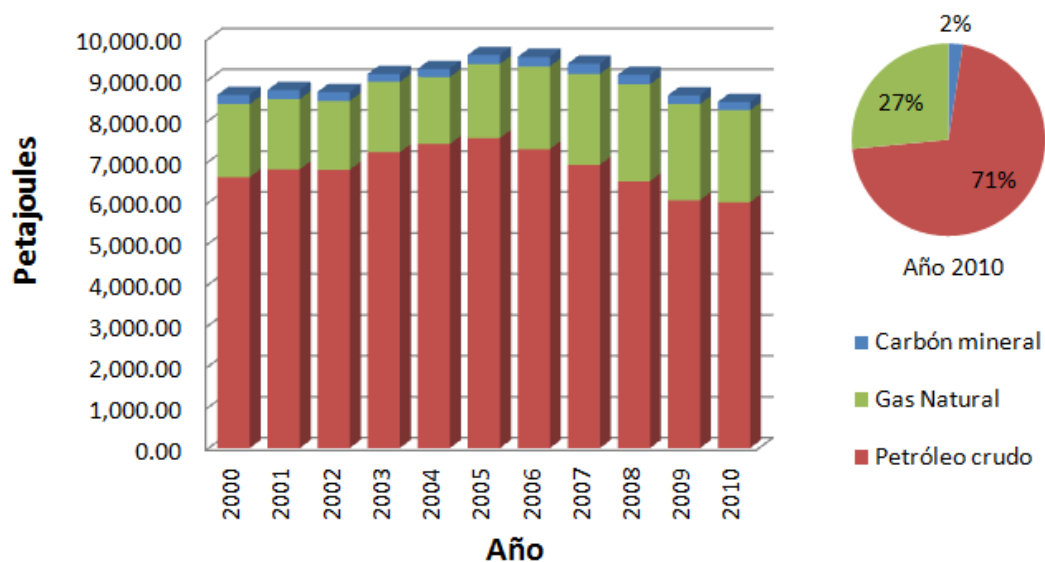


Figura 1.3 Producción real anual de energía a partir de fuentes no renovables de energía en México. Fuente: Sistema de Información Energética, Secretaría de Energía, México.

En el caso de nuestro país, la situación no es muy diferente a pesar que somos un país productor de petróleo y en los últimos 70 años, este sector ha sido palanca de desarrollo. En la figura 1.3, se muestra el consumo anual de energía no renovable en la última década el cual ha crecido en aproximadamente 10% por año y en 2005 alcanzó un máximo alrededor de 10,000 Petajoules. De esta misma figura podemos observar que el 70% de la energía generada tiene origen en el petróleo seguida por el gas natural con 27% y un lejano 2% del carbón mineral. Sin embargo, en la última década dos factores han sido fundamentales para

pensar en explorar nuevas fuentes renovables de energía en el país. El primero es la disminución de las reservas de petróleo que han ocasionado un incremento en el precio en el mercado internacional (véase figura 1.4). La segunda está relacionada con reglamentación internacional estricta que busca disminución de las emisiones de CO₂ y contribuir a la solución de los problemas de calentamiento global.

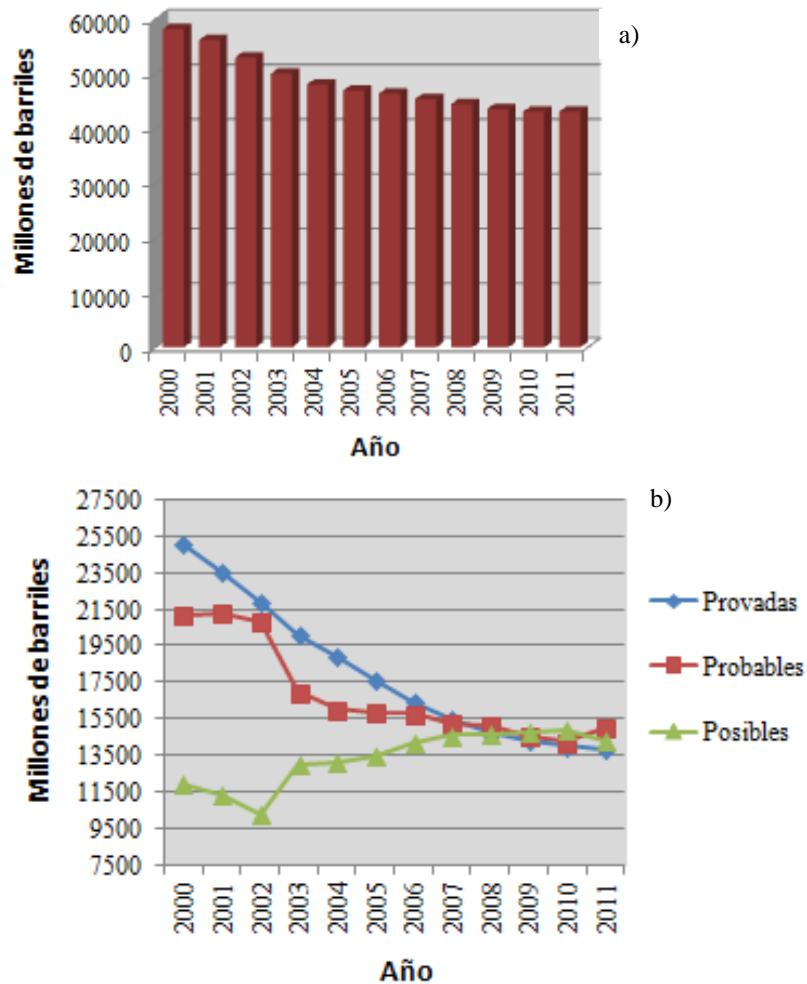


Figura 1.4 a) Reservas de hidrocarburos totales. b) Reservas según la certeza de existencia. (Millones de barriles de petróleo crudo equivalente). PEMEX.

Dentro de las tecnologías maduras para la producción de energía limpia registradas en el 2010 está la biomasa que incluye la producción de energía a partir de leña y del bagazo de caña (348 Petajoules), la energía eólica (0.59

Petajoules), la geoenergía (150 Petajoules), la hidroenergía (132 Petajoules) y la energía solar (4.91 Petajoules). A partir 2007 la energía eólica ha comenzado a despegar con la implementación de campos eólicos en el sur del país, aun así, la suma todas estas rutas representa menos del 10% del consumo total de energía (véase figura 1.5).

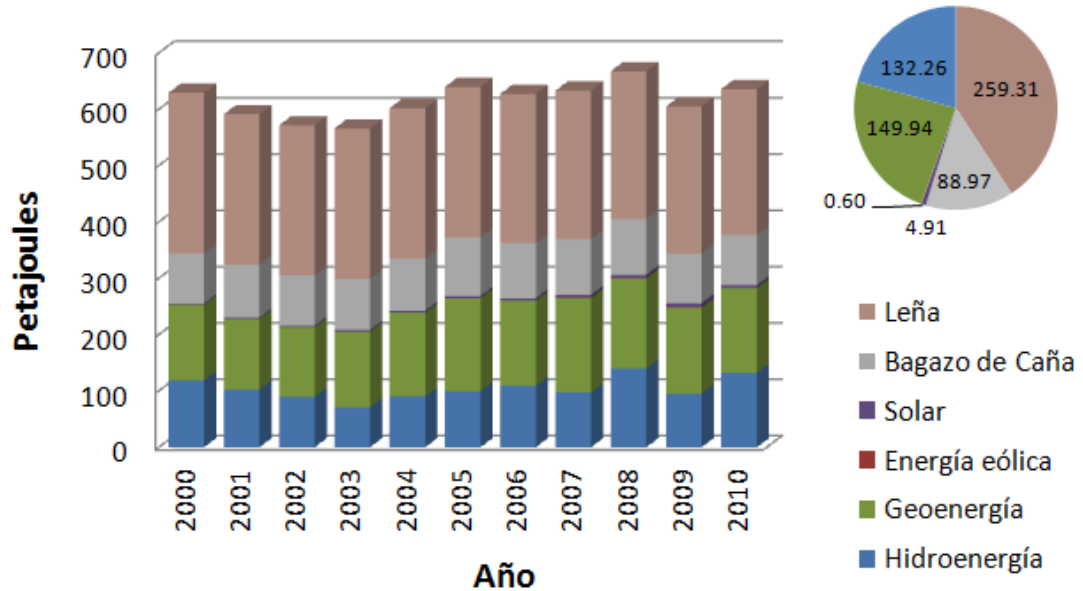


Figura 1.5 Producción real anual de energía (Petajoules) a partir de fuentes renovables de energía en México. Fuente: Sistema de Información Energética, Secretaria de Energía, México.

El consumo de energía eléctrica en México está distribuido en 48.05 % transporte, 29.26 industria, 3.08 % en uso agropecuario y 16.31 % de consumo residencial, 2.70 % comercial y 0.59 % publico. El sector eléctrico juega un papel fundamental de tal manera que representa más del 75% del consumo nacional de combustibles fósiles (véase figura 1.6) y en consecuencia un alto nivel de las emisiones totales de CO₂ [6]. El consumo Nacional de energía en 2010 se reportó en 4,940.04 Petajoules, sin embargo si seguimos creciendo económicamente a esta misma tasa los requerimientos energéticos en 2050 serán 100% mayor. Por lo tanto, es urgente encontrar a mediano plazo alternativas tecnológicas que nos garanticen la generación de energía en forma masiva y limpia.

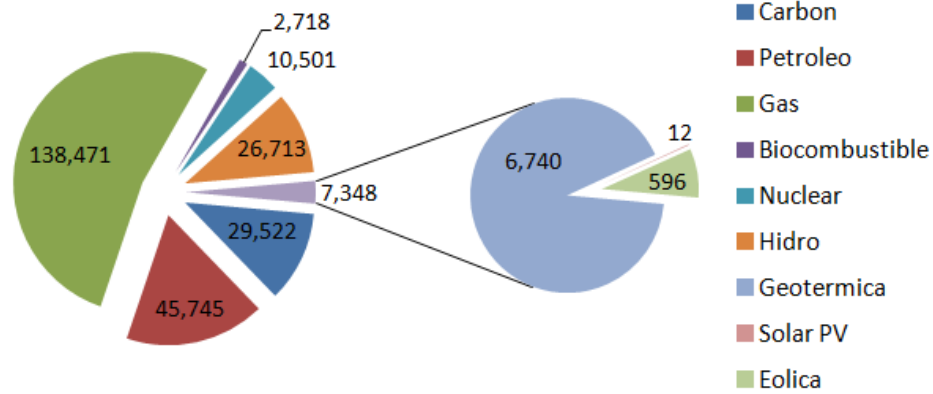


Figura 1.6 Fuentes de energía a partir de las cuales se produce electricidad (Producción real en México, 2010, GWh). Fuente: International Energy Agency.

Una alternativa a mediano plazo para lograr la producción de energía de manera sustentable es cambiar progresivamente la base energética utilizando un combustible capaz de emplear recursos disponibles, de bajo costo y sobre todo que sea amigable con el medio ambiente. En este sentido, la propuesta más acertada es la utilización de hidrógeno como fuente de energía alternativo como se muestra en la tabla 1.1-1; ya que el hidrógeno posee un potencial energético mayor al 50% con respecto a su más cercano competidor y 3 veces mayor a la gasolina. Desafortunadamente, el principal inconveniente del hidrógeno es que no se encuentra puro en la naturaleza y las actuales tecnologías requieren altas cantidades de energía para obtenerlo.

Tabla 1.1-1. Comparativo de energía por unida de masa y volumen de diferentes combustibles. [7]

Tipo de Combustible	Energía (KJ.g ⁻¹)	Energía (KJ.L ⁻¹)
Hidrógeno	120	10
Gasolina	44	30590
Diesel	43	29850
Carbón	29	-
Gas Natural	50	32
Metanol	22	18100
Etanol	27	21950

Actualmente el hidrógeno se produce en su gran mayoría por procesos industriales como el reformado de metano con vapor, donde los hidrocarburos son consumidos y el CO₂ es emitido a la atmósfera y como ya se ha mencionado anteriormente es una molécula nociva como gas de efecto invernadero [8]. Sin embargo, un alto porcentaje de este compuesto es empleado en la producción de NH₃. Por lo tanto, uno de los mayores retos tecnológicos de este siglo es la producción limpia de hidrógeno, y en medida de lo posible a partir de fuentes naturales renovables [9,10].

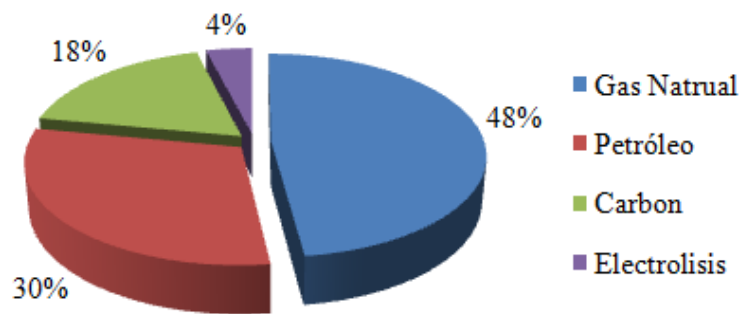


Figura 1.7 Fuentes actuales para la producción de Hidrógeno

Una economía de hidrógeno es un modelo económico de vanguardia en el cual será posible el almacenamiento de hidrógeno (H_2) para posteriormente generar energía en forma de trabajo, en diversas áreas como transporte de carga, producción de electricidad, entre otros. De hecho, cada día se publican en revistas especializadas avances sobre las investigaciones que buscan aprovechar la energía del sol que incide sobre la superficie de la tierra (1000 W/m^2), ya que si somos capaces de captar esta energía nuestras demandas energéticas estarían satisfechas sin ningún problema [11]. Desafortunadamente, el desarrollo de las celdas voltaicas y electroquímicas quienes son capaces de convertir la energía solar en electricidad son poco eficientes en absorber la luz y transferir la carga por lo tanto resultan poco atractivas dado los altos costos de fabricación. Por consecuencia es indispensable diseñar y construir otros sistemas que sean capaces de generar energía limpia a base de hidrógeno con la finalidad de mantener un crecimiento económico sustentable. Para lograr estas metas es necesario invertir en el desarrollo de investigaciones relacionadas con el diseño de los fotocatalizadores que permitan trabajar en condiciones más drásticas de temperatura o alimentación de hidrocarburo, etc.

Hoy en día, los grupos de investigación más avanzados en este tema se encuentran en el continente asiático siendo los japoneses Y. Inoue y A. Kudo [12,13], quienes han invertido considerables esfuerzos en el desarrollo de fotocatalizadores capaces de ser activados por luz visible y que constituye más del 43% de la energía solar que incide sobre la corteza terrestre [14]. Estos mismos grupos ya han logrado desarrollar por la ruta tradicional de estado sólido materiales sensibles a la luz UV, principalmente semiconductores con estructura pirocloros, túneles rectangulares, perovskitas dobles, holanditas, pero desafortunadamente estas estructuras presentan baja eficiencia. Por lo tanto es necesario continuar con estudios fundamentales de materiales nanoestructurados que logren desarrollar propiedades electro-fotocatalíticas a longitudes de onda mayores a 400 nm [15].

Aunque la carrera científica por alcanzar este propósito se remonta a la década de los 90's cuando se publicó que algunos calcogenuros como el CdS, CdSe y el WO_3 eran activos en luz visible; la primera razón es porque poseían una energía de banda prohibida lo suficientemente pequeña para permitir la absorción de luz visible. La segunda porque los potenciales de las bandas de valencia y de la banda de conducción eran los apropiados para llevar a cabo las reacciones de oxido-reducción [13,16]. Sin embargo, estos calcogenuros no son recomendables en la reacción de oxidación de agua para formar O_2 porque los aniones S^{2-} o Se^{2-} son más susceptibles a la oxidación con respecto al agua, lo que conlleva a que el catalizador se oxide y en consecuencia se degraden. Para el caso del WO_3 o del BiVO_4 , aunque los materiales son estables para la evolución de O_2 en presencia de un adecuado receptor de electrones [17,18]. La banda de conducción del material se encuentra por encima del potencial de oxidación del agua. Por lo tanto, el óxido metálico no puede reducir H^+ hacia H_2 . Otros sistemas prometedores son los oxinitruros de tipo BaTaO_2N , CaTaO_2N , TaON , $\text{SrTiO}_3\text{:Cr}$ o sulfuros, los cuales poseen propiedades electrónicas adecuadas para la reacción [12,16].

Hasta el momento, se han hecho numerosos intentos sobre cómo preparar un material fotocatalítico de manera eficiente bajo la acción de luz visible a partir de la experiencia de los óxidos metálicos activos en luz UV. Por lo tanto, si sabemos que la banda de conducción se encuentran ligeramente por debajo de 0 V (vs NHE) a pH 0, y arriba la banda de valencia es 3 eV. Entonces, lo anterior hace que la energía de banda prohibida del material sea demasiado grande para excitarse con luz visible, por lo tanto se sugiere que el óxido metálico conserve el potencial suficiente para oxidar al agua debido a la diferencia entre el potencial de oxidación de H_2O en O_2 (1.23 eV vs NHE) y el potencial del lado de la banda de valencia. Lo anterior es muy importante para diseñar la estructura de bandas de un óxido metálico conservando el potencial de la banda de conducción.

Los primeros intentos para hacer funcional un semiconductor sensible a la luz visible están trabajando en las siguientes direcciones:

1. Dopar al semiconductor con iones de metales de transición que tengan configuración electrónica d^n ($0 < n < 10$) [16,18,12,16].
2. Controlar la banda de valencia usando aniones con orbitales p o iones metálicos con orbitales s del área p en la terminación de su configuración electrónica [16,18,12,16].
3. Sensitización espectral [16,18,12,16].

Para lograr la producción de hidrógeno en esta propuesta trabaja se trabajara sobre los dos primero puntos. Para el primer caso la incorporación de un ión metálico como dopante en los materiales puede aumenta su actividad fotocatalítica [19,20,21], ya que óxido metálico adquiere nuevas propiedades estructurales, ópticas y/o electrónicas etc. Estas nuevas propiedades dependen comúnmente de factores como son: (a) tamaño de cristalito o de partícula y su distribución (<100nm), (b) composición química presentes, (c) la presencia de fases o interfaces y (d) la relación existente entre los constituyentes. Por ende, el método de síntesis es una herramienta importante para lograr las características deseadas.

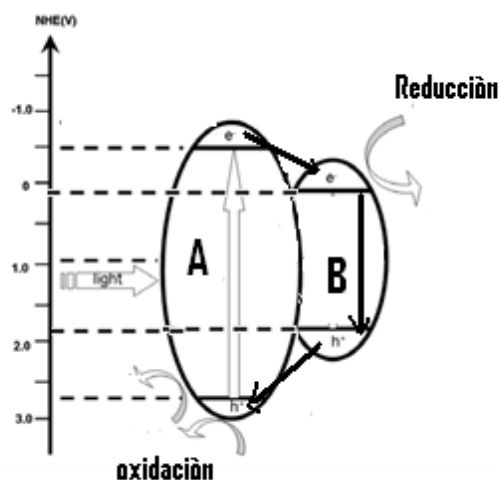


Figura 1.8. Mecanismo probable en una heterounión semiconductor.

Otra estrategia para incrementar la actividad es usar lo que ha llamado ingeniería de bandas al juntar dos semiconductores con diferente potencial de oxidoreducción, se puede lograr diferentes mecanismos de combinación electrón-hueco lo que incrementa la actividad fotocatalítica del material compuesto llamada heterounión tal como se muestra en la figura 1.8, la imagen muestra como el electrón hace una recombinación diferente al pasar de la banda de conducción del semiconductor A, a la banda de conducción del semiconductor B una vez ahí pasa a la banda de valencia del mismo semiconductor B para finalmente pasar a la banda de valencia del semiconductor A lo que incrementa el tiempo de recombinación del par electrón-hueco original, además se ha demostrado la existencia de una nueva fase en la unión de los dos materiales que probablemente proporcionara nuevas características que incrementan la actividad de la heterounión en este caso los valores de los potenciales de oxidoreducción de ambos materiales son determinantes en la eficiencia fotocatalítica de la heterounión en la producción de hidrógeno.

Para la producción de hidrógeno a través de la foto-electroquímica es necesario el uso de nano-materiales catalíticos para utilizarse en diversas reacciones de catálisis heterogénea o foto-catalíticas, en donde la estructura del sólido empleado, tamaño y forma de partícula así como los precursores usados para su síntesis juegan un papel importante para la obtención de una conversión y selectividad en la obtención de hidrógeno por cualquier reacción [22,23,24,25]. Bajo este contexto, otro reto interesante es el de inducir la formación de hidrogeno vía electro-foto-catalítica. Es bien sabido que los procesos foto-catalíticos pueden ser mejorados al aplicar corriente eléctrica (foto-electrocatalisis) [11]. Por ejemplo, en el trabajo de K. Satoshi et al. [26], la reducción de CO_2 fue llevada a cabo foto-electroquímicamente utilizando electrodos de InP modificados con partículas de cobre. Otro estudio demostró que moléculas orgánicas pueden ser oxidadas con electricidad y luz UV [27]. Entonces, el control de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) [28] y oxígeno (OER) es posible en estos sistemas.

Con la expectativa de que el hidrógeno jugara un papel importante en la economía de la energía global de los próximos años, la comunidad científica busca desarrollar estas investigaciones y frenar la problemática ambiental. En este proyecto se propone la síntesis de compuesto no óxidos (GaN) como fotoelectrodos activos en luz ultravioleta. Para incrementar la actividad de los semiconductores se llevara a cabo el dopaje y la impregnación de diferentes cargas de óxidos metálicos (óxido de zinc) generando una sinergia a través de las propiedades electrónicas. Los fotocatalizadores preparados serán depositados sobre sustratos modelo (ej. vidrio conductor, ITO) para emplearse como electrodos en un reactor foto-electroquímico para la producción de hidrógeno y su separación.

1.2 Objetivos y Metas

1.2.1 Objetivo General

Producción selectiva de hidrógeno a partir de una celda (foto)-electroquímica constituida de electrodos de materiales no-óxidos o composites sintetizados por rutas de química suave (hidrotermal).

1.2.2 Objetivos Particulares

- Análisis de literatura referente a materiales no óxidos y composites (GaN) activos con Luz UV y Luz Visible.
- Poner a punto las rutas de síntesis del GaN, Zn:GaN por la ruta hidrotermal.
- Caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales sintetizados en esta propuesta en los laboratorios de la Universidad Autónoma de Nuevo León y del Instituto Politécnico Nacional.
- Depositación de película del semiconductor sobre ITO para su utilización en la celda electroquímica.
- Implementación de una ruta de impregnación del ZnO sobre la superficie del semiconductor con la finalidad de amplificar la actividad de los materiales sintetizados por las rutas de química suave.
- Diseño, construcción y puesta en marcha del reactor fotoelectrocatalítico para lograr la producción de H₂.
- Evaluación y cuantificación de la producción de Hidrogeno de la celda electroquímica empleando semiconductores no óxidos activos en luz visible.

1.2.3 Metas

- Obtener materiales a base de Nitruro de Galio foto-electro-activos.
- Diseño, construcción y puesta a punto de un reactor foto-electroquímico para producir H₂ y lograr su separación simultanea.
- Incrementar la eficiencia foto-electrocatalítica a partir de la impregnación de la fase activa (Zinc).
- Divulgación de resultados en congresos nacionales e internacionales. Publicación en revistas nacionales e internacionales especializadas en el tema.
- Impulsar la línea de investigación relacionada con fuentes alternas de energía correspondiente a la Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.
- Fomentar y consolidar la colaboración multidisciplinaria entre Instituciones Educativas Nacionales (ESIQIE-IPN - UANL).

1.3 Hipótesis.

Es posible diseñar las propiedades fisicoquímicas de un compuesto no-óxido empleando rutas de química suave para incrementar la eficiencia hacia la producción de H₂ en sistemas in situ (foto)-electroquímicos bajo la acción de luz y electricidad.

REFERENCIAS: Capítulo 1

- [1] J. T. Baines y P.S. Bodger, Further issues in forecasting primary energy consumption, *Technological Forecasting and Social Change*; 26 (1984) 267-280
- [2] R. Ekawan and M. Duchêne, The evolution of hard coal trade in the atlantic market, *Energy Policy*; 34 (2006) 1487-1498
- [3] http://es.wikipedia.org/wiki/Petr%C3%B3leo#El_petr.C3.B3leo_y_el_ser_humano
- [4] Georgios A. Florides, Paul Christodoulides, “Global warming and carbon dioxide through sciences”. *Environment International*, 35, 2009, 390–401.
- [5] Karl E. Lonngren, Er-Wei Bai. “On the global warming problem due to carbon dioxide”. *Energy Policy*, 36, 2008, 1567–1568.
- [6] *Energy technology perspectives 2010*, International Energy Agency, OCDE/AIE, Paris Francia.
- [7] M-C. Sánchez Sánchez, Desarrollo de catalizadores de Niquel para la obtención de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua, Tesis Docotral, Instituto de Catálisis y Petroquímica (2008) 14
- [8] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, Y. Wang, *Catal. Today*; 139 (2009) 244-260
- [9] F. E. Osterloh, *Chem. Mater.* 2008; 20(1):35-54
- [10] L. M. Torres-Martínez, R. Gómez, O. Vázquez-Cuchillo, I. Juárez-Ramírez, A. Cruz-López and F. J. Alejandro-Sandoval, *Catal. Communication*; 12 (2010) 268-272
- [11] Ouderns d’Energies Renovables, *Energies Solar Fotovoltaica 3*, Ecologistas en Acción (2001)
- [12] Y. Inoue, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 364-386
- [13] A. Kudo A, *Int. J. Hydrogen Energy*;32 (2007) 2673-78

- [14] H. W. Kang, E.-J. Kim and S. B. Park. *International Journal of Photoenergy*, 14 (2008) 1-8
- [15] A. B. Murphy, *Solar Energy Materials and Solar Cell*, 91 (2007) 1326-1337
- [16] A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 253-278
- [17] R. Abe. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Rev*; 11 (2010) 179-209
- [18] K. Maeda, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Rev*; 12 (2011) 237-268
- [19] J. M. Herrmann, C. Guillard, and P. Pichat, *Catal. Today*, 17 (1993) 7
- [20] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems*, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49-68
- [21] A. Mills, S.-K. Lee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 152 (2002) 233-247
- [22] M. Satyabadi, R. K. Hemalata, K.M. Parida, P.K. Satapathy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 37:1, (2012) 115-124
- [23] Jiefang Zhu and Michael Zach, *Current opinion in colloid and Interface Science*, 2009
- [24] K. Domen, J. N. Kondo, M. Hara, T. Takata; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 1307-1331 (2000)
- [25] M. Kohno, S. Ogura, K. Sato, Y. Inoue; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, 93(14), 2433-2437
- [26] K. Satoshi, U. Yousuke, K. Hideyuki, S. Tohru , O. Kiyohisa; *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 57–62.
- [27] T. Mawdsley, and Y. Krause, *Applied Catalysis A: General*, 334:1-2 (2008) 311-320
- [28] A. Manzo-Robledo, C. Levy-Clement, N. Alonso-Vante. *Langmuir*. 23 (2007) 11413

CAPITULO 2:

Fundamentos

CAPITULO 2: Fundamentos

2.1 Introducción

Este capítulo se presenta el desarrollo histórico de las diferentes rutas de obtención del hidrógeno empleando recursos renovables y no renovables con el propósito de ubicarlo como vector energético en las próximas décadas. Además de mencionar cual es aporte energético de cada una de estas tecnologías en la economía se describe la importancia de impulsar las tecnologías verdes aun cuando presentan limitaciones que las ubican en desventaja con las tecnologías convencionales; sin embargo es fundamental su estudio para poder lograr alcanzar un desarrollo equilibrado y en armonía con la naturaleza.

Para lograr este propósito en la segunda parte se esta sección se presenta una descripción de los sistemas fotocatalíticos mas sobresalientes en la literatura que se han empelados como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno bajo la acción de luz UV y el desarrollo de sub-orbitales para la activación en luz visible empleando compuestos de tipo nitruro y oxinitruros metálicos. Además de la adaptación de foto-electrodos para la obtención y separación de hidrógeno en una solo etapa. En consecuencia, se describirán las propiedades fisicoquímicas, ópticas y electrónicas del nitruro de galio (GaN) y del óxido de zinc (ZnO) cuando se dopó o se impregnó. Lo anterior con la finalidad de incrementar la eficiencia en las reacciones electro-fotocatalíticas.

2.2 Energía

Debido al incremento en la población mundial y a su creciente demanda en el consumo de energía para satisfacer las necesidades propias de una sociedad con los avances tecnológicos de hoy en día, es necesario producir energía cada vez más eficientemente y de manera sustentable. Como ya lo comentamos en el capítulo anterior, por el momento, la fuente más utilizada para la producción de electricidad es la quema de combustibles fósiles, sin embargo, sabemos también que las reservas son cada vez menores. Por lo tanto es necesaria la generación de energía empleando recursos que se encuentren disponibles en la naturaleza. En este caso el agua y la luz solar son recursos que están disponibles de manera finita y que tienen potencial para poderse aprovechar para la generación de hidrógeno.

Con un peso atómico de 1.0 g el hidrógeno es el elemento más ligero. El hidrógeno líquido tiene una densidad de 0.07 g/cm^3 , un factor 10 veces menor que el de la gasolina, estas propiedades dan al hidrógeno ventajas y desventajas. Una de las ventajas que el hidrógeno presenta es que tiene 2.6 veces más energía por unidad de masa [1] que la gasolina, lo que significa que es más eficiente. Por lo cual es más conveniente la utilización del hidrógeno, a pesar de esto, la tecnología actual está diseñada mayormente para trabajar con combustibles fósiles a nivel industrial sin embargo los actuales problemas ambientales nos obligan al desarrollo de tecnologías energéticas más amigables con el medio ambiente.

2.2.1 Tecnologías Maduras para la producción de H₂

2.2.1.1 Gas de síntesis

El gas natural es un combustible fósil, no renovable, compuesto por una mezcla de hidrocarburos ligeros. Aunque su composición puede cambiar en función del yacimiento del que se extraiga, está constituido básicamente por metano, el cual suele encontrarse en una proporción mayor a 90%. Además puede contener otros gases como nitrógeno, dióxido de carbono o sulfuro de hidrógeno. El gas natural tiene es utilizado a nivel industrial en la producción de energía eléctrica para uso domestico y como materia prima en procesos petroquímicos. A pesar de los fuertes problemas ambientales la demanda del gas natural ha ido en aumento y se prevé un incremento en las próximas décadas.

Muchas de las opciones de utilización de metano implican su conversión inicial a gas de síntesis. El gas de síntesis consiste en una mezcla de Hidrógeno y monóxido de carbono (H₂ + CO) que se usa para la obtención de un amplio rango de productos químicos y combustibles, además la mayor parte de gas de síntesis obtenido en la industria se destina a la producción de H₂. De todo el hidrógeno producido aproximadamente 70% se emplea en la síntesis de amoniaco y el 30% restante se utiliza en los procesos de hidrot ratamiento que se llevan a cabo en las refinerías. Como se muestra en la figura 2.1, después de la producción de H₂, el gas de síntesis se utiliza para la síntesis de metanol y para la producción de hidrocarburos líquidos a través de la reacción de Fisher-Tropsch. Otras aplicaciones son la producción de alcoholes ya aldehídos de cadena larga, por medio de la reacción de gas de síntesis con elefinas (reacción de hidroformilación), así como la síntesis de un gran número de compuestos químicos, como formaldehido, ácido acético, etileno y etilenglicol.[2,3]. Sin embargo, la composición del gas de síntesis es un parámetro importante en la selectividad del producto final.

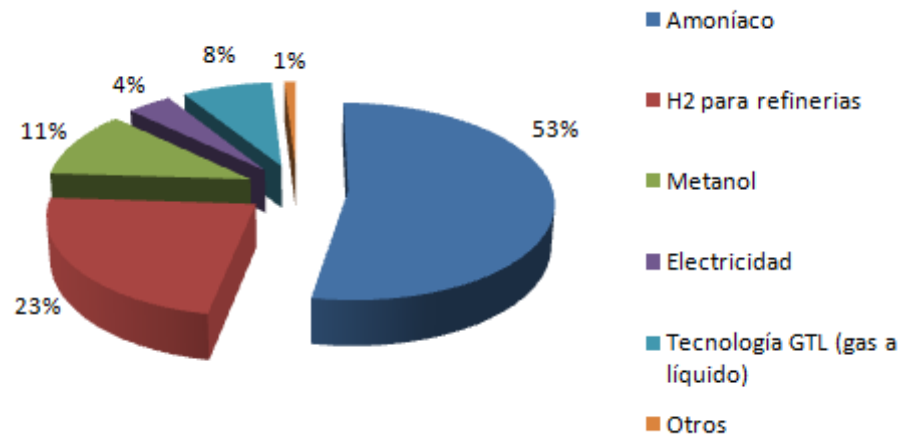


Figura 2.1 Mercado mundial del gas de síntesis.

Aunque el gas de síntesis puede ser obtenido a partir de casi cualquier fuente rica en carbón, como petróleo, carbón, biomasa, etc. El gas natural es la principal materia prima para la producción del gas de síntesis. Por lo tanto para el modelo económico actual, el hidrógeno se podría presentar como una solución medioambiental a mediano plazo en la llamada economía del hidrógeno.

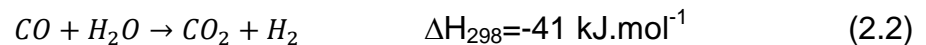
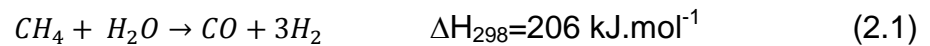
2.2.1.2 Reformado de Metano

El reformado de metano utilizando diferentes hidrocarburos (ej. Gas natural, petróleo líquido, nafta, etc.) como materia prima; es el proceso más común para producir gas de síntesis con vapor de agua y catalizadores metálicos[4].

El proceso se divide en la generación de una corriente rica en hidrógeno reformado, refiriéndonos a la reformación de metano, y a la siguiente etapa que es la purificación de hidrógeno por la adsorción por presurización. Pero nosotros no avocaremos a la parte de la reacción catalítica (véase figura 2.1).

Reformado de metano y conversión de CO

El metano y el vapor son transformados en una pequeña estufa del reformador a aproximadamente 900 °C en presencia de un catalizador de níquel a una corriente de reformado rico en hidrógeno de acuerdo a la siguiente reacción:



El calor requerido para la reacción 2.1 se obtiene por la combustión de combustible gas y del calor que queda de la compresión en el paso de purificación. A nivel industrial, el siguiente paso realizar un ajuste en el gas de síntesis (H_2/CO) hasta un valor adecuado, por medio de la reacción de desplazamiento con vapor, (en inglés *water gas shift*) como se muestra en la reacción 2.2, en la que se produce H_2 y CO_2 y que añade un coste sustancial al proceso global.

Debido a la naturaleza endotérmica de la reacción 2.1, se necesitan altas temperaturas para obtener una alta conversión de metano, lo que implica que debe suministrarse calor al sistema. Generalmente, el calor suministrado procede de la combustión de una parte de la propia alimentación de gas natural (precalentamiento), por lo que no solo se produce CO_2 en el propio proceso (reacción 2.2) sino que a causa de la energía requerida para llevar a cabo la reacción [5]. Así las emisiones totales de CO_2 suelen encontrarse en el intervalo de 0.35 a 0.42 m^3 de CO_2/m^3 de H_2 producido [6]. Las condiciones de operación de las reacciones de reformado y de desplazamiento con vapor pueden variar ligeramente, pudiéndose incluso llevarse a cabo cada una de ellas en diferentes etapas, en función del producto final. En el caso de la producción de hidrógeno a partir de gas natural, la etapa de reformado se realiza entre 100 y 1000°C, y la reacción de desplazamiento con agua se lleva a cabo en dos etapas, una primera a alta temperatura, entre 350°C y 450°C, sobre un catalizador de óxido de

hierro/óxido de cromo, y una segunda etapa a baja temperatura, en el intervalo de 200-250°C, sobre un catalizador de cobre. Por último la corriente producto, compuesta fundamentalmente por H_2 y CO_2 , debe ser sometida a varias etapas de purificación (véase figura 2.2).

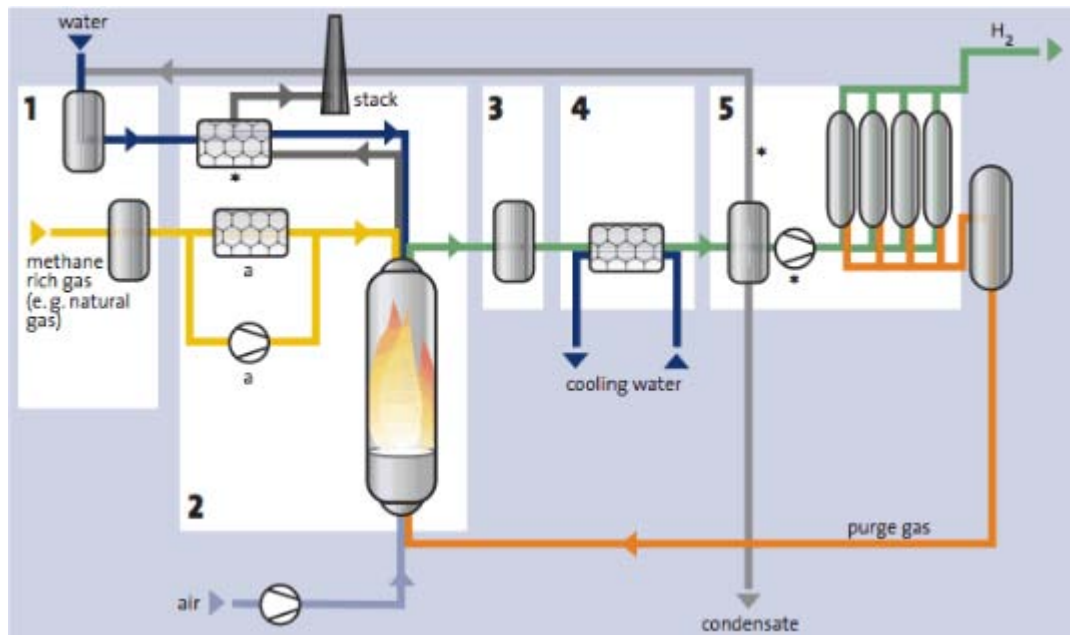


Figura 2.2 Diagrama de flujo del reformado de metano: 1 Pre-tratamiento de la alimentación. 2 Reformado y generación del vapor. 3 Conversión a alta temperatura. 4 Unidad intercambiadora de calor * opcional, dependiendo del diseño del reformador.

Fuente: Global hydrogen bus platform.

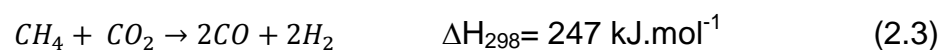
Los catalizadores más empleados a nivel industrial en la reacción de reformado con vapor son los basados en níquel (Ni/Al_2O_3). En general, los metales nobles muestran mejor selectividad catalítica y resistencia a la desactivación, pero se usan los catalizadores basados en Ni debido a su menor costo [2]. Las principales causas de desactivación de los catalizadores metálicos son la sinterización y el bloqueo a causa de los depósitos de carbón, para evitar este último fenómeno, a nivel industrial se trabaja con exceso de vapor de agua ($H_2O/CH_4=3$ a 4), lo que implica mayores costos de operación y mayor consumo de energético [6]. Además

los catalizadores metálicos se envenenan en presencia de compuestos de azufre, por lo que la corriente de gas natural debe ser pre-tratada antes de su paso por el reformador.

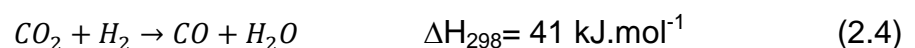
En la actualidad, teniendo en cuenta las limitaciones descritas para el reformado con vapor principalmente el elevado consumo energético, con las consecuentes emisiones de CO₂, y la inadecuada relación H₂/CO que se obtiene, se trabaja en las mejoras en el propio proceso de reformado, así como en el desarrollo de procesos alternativos para la producción de hidrógeno.

Reformado de metano con CO₂

El reformado de metano con CO₂, o reformado seco de CH₄ (reacción 2.3), se considera una alternativa prometedora al reformado con vapor. Se trata de una reacción endotérmica, favorecida por altas temperaturas y bajas presiones. Termodinámicamente, la reacción de reformado seco puede ocurrir a temperaturas superiores a 640°C pero, asumiendo una relación de alimentación reductora (CH₄/CO₂=1), se necesitarían temperaturas superiores a 800°C para obtener conversiones razonables [7,8].

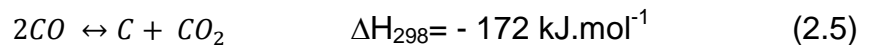


Dependiendo de las condiciones de operación, la reacción 2.3 puede estar acompañada de varias reacciones secundarias, las cuales determinan la selectividad del proceso. Así a temperaturas inferiores a 800°C, es muy probable que ocurra la reacción inversa de desplazamiento con vapor de agua (Reverse wáter gas shift) descrita en la reacción 2.4 [5].

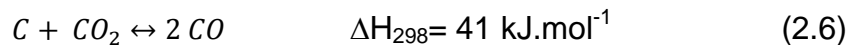


Por otro lado bajo condiciones de estequiométricas y a una temperatura inferior a 700°C, es probable la formación de depósitos de carbón a causa de la reacción de Boudouard (reacción 2.5). Sin embargo, a altas temperaturas, tiene lugar preferencialmente la reacción de inversa, es decir la gasificación de carbono con CO₂ (reacción 2.6). A elevadas temperaturas, el depósito de carbón se produce, pero a causa de la descomposición de CH₄.

Reacción de Boudouard



Gasificación de CO₂



El reformado de metano con CO₂ también se lleva a cabo con catalizadores. La naturaleza del catalizador y soporte puede influir sobre la cinética y mecanismo de reacción. Además es potencialmente beneficioso para la conservación del medio ambiente, ya que permite convertir dos gases de efecto invernadero, especialmente dióxido de carbono en materia prima útil y valiosa [9,10]. No obstante, puesto que se trata de un proceso endotérmico, las emisiones de CO₂ no se eliminarían por completo a menos que el calor necesario sea suministrado por fuentes renovables de energía. De cualquier modo, si el calor suministrado procediese de la combustión de una parte de la alimentación de gas natural, las emisiones totales de CO₂ serían aproximadamente de 0.2 m³/m³ de H₂.

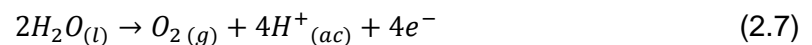
2.2.1.3 Electrólisis

A diferencia de las reacciones redox espontáneas, que convierten la energía química en energía eléctrica, en la electrolisis se utiliza la energía eléctrica para inducir una reacción química que es no espontánea. Este proceso se lleva a cabo en un dispositivo que se conoce como celda electrocatalítica. La electrolisis se

basa en los mismos principios en que se fundamentan los procesos que se realizan en las celdas electroquímicas.

En el caso de la electrolisis del agua la celda está formada por un par de electrodos de un metal inerte, como el platino, sumergidos en agua. Cuando los electrodos se conectan a la batería, no sucede nada porque en el agua pura no hay suficientes iones para que lleven una buena cantidad de corriente eléctrica. Por otro lado, la reacción se llevara a cabo rápidamente en una disolución de H_2SO_4 porque tiene suficiente cantidad de iones para conducir la electricidad. De inmediato empiezan a aparecer burbujas de gas en los dos electrodos.

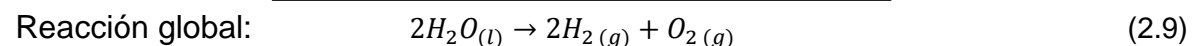
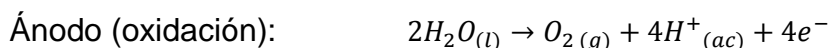
El proceso que tiene lugar en el ánodo es:



En tanto que en el cátodo se tiene:



La reacción global está dada por:



Observe que no hay consumo neto de H_2SO_4 .

En la industria el proceso de producción de hidrógeno por la vía de la electrólisis del agua se lleva a cabo también en una celda de electrólisis que consiste de dos electrodos como lo muestra la figura 2.3. Los electrodos son colocados en un electrolito conductor de iones (usualmente una solución acuosa alcalina con 30 % de KOH). El gas hidrógeno es producido en el electrodo negativo (cátodo).

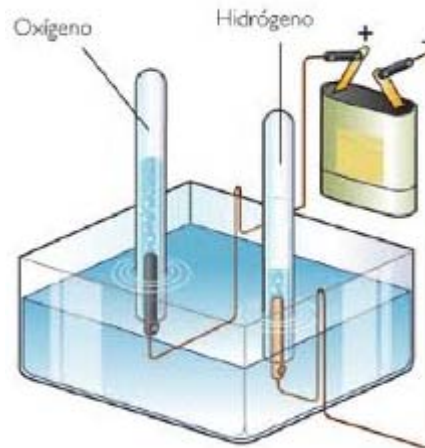


Figura 2.3 Representación esquemática del proceso de electrólisis.

2.2.2 Tecnologías Verdes para la generación de energía.

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, las energías renovables a nivel mundial representan casi el 18% [11] de la generación eléctrica (donde la mayoría de esta participación considera las energías generadas en hidroeléctricas y plantas eólica) mientras que, la contribución al suministro térmico de las renovables es de un 24% [12]. En nuestro país la generación eléctrica con base en energías renovables representa el 3.3 % de la capacidad instalada en el servicio público del país, que incluye la capacidad destinada al servicio público, cogeneración y autoabastecimiento.

Para el año 2030 se espera que en promedio el costo fijo se reduzca en más de un 20 %, destacan por el monto de reducción, la energía fotovoltaica y la biomasa. Gracias a diferentes factores como: la evolución tecnológica, la optimización de cadenas de suministro, los procesos de manufactura y la mayor disseminación, podrá lograrse esta reducción en costos dentro de los próximos años.

Esta es una clara muestra de la alternativa energética real con la que contamos para ampliar su participación en la matriz energética y con esto lograr la reducción de la dependencia a los combustibles fósiles.

Tabla 2.1-1 Evolución esperada de los costos de capital para las tecnologías de fuentes renovables. Fuente: Energy Information Administration/Assumptions to the Annual Energy Outlook 2009. * Costos Instantáneos (Overnight).

Costos de Capital para la Generación de Energía Eléctrica con Fuentes Renovables (dólares de 2007 por kW)*				
Tecnología	Año	Costo de referencia	Escenario de costo alto	Escenario de costo bajo
Geotérmica	2012	4.097	4.158	4.081
	2020	3.770	4.100	3.468
	2030	3.548	4.238	3.184
Hidroeléctrica	2012	2.232	2.242	2.201
	2020	2.113	2.224	1.950
	2030	1.920	2.339	0.929
Fotovoltaica	2012	5.266	5.434	4.937
	2020	4.513	5.434	3.946
	2030	3.440	5.434	2.705
Térmica Solar	2012	3.407	3.515	3.180
	2020	3.597	4.519	3.228
	2030	2.774	4.519	3.152
Biomasa	2012	3.710	3.729	3.252
	2020	3.285	3.586	2.613
	2030	2.488	3.367	1.814
Eólica en costa	2012	3.784	3.851	3.462
	2020	3.412	3.851	2.872
	2030	2.859	3.851	2.134
Eólica	2012	1.915	1.923	1.793
	2020	1.810	1.923	1.530
	2030	1.615	1.923	1.214

2.2.2.1 Energía Hidráulica

El aprovechamiento de la energía hidráulica data de varios siglos atrás, ya que existen evidencias de que los griegos fueron de las primeras civilizaciones que comenzaron a utilizar y aprovechar la energía proveniente del agua en actividades agrícolas. Pero fue hasta la edad media cuando se desarrolló la primera maquinaria hidráulica y posteriormente durante la revolución industrial, cuando la energía hidráulica contribuyó de manera sustancial en el desarrollo económico y social de la sociedad.

Con respecto a la generación de energía hidráulica, esta se logró entre 1880 a 1885, en la Gran Bretaña donde se construyó la primera presa hidroeléctrica. A partir de ahí se continuaron realizando trabajos e investigaciones para crear un generador eléctrico y lo consiguieron, además de perfeccionar cada detalle del mismo. Para las primeras décadas del siglo XX, las centrales hidráulicas ya se habían expandido alrededor del mundo y en la actualidad contribuye con más del 10% de la producción mundial de energía.

La energía eléctrica se genera a partir de un caudal de agua que golpea unas aspas y hace funcionar unas turbinas. Las presas hidroeléctricas se clasifican en función de su capacidad de producción de electricidad en MW. Por ejemplo. Una planta micro hidráulica produce menos de 1MW, una planta mini hidráulica puede tener una producción entre 1-5 MW y una central pequeña hasta 30 MW.

Esta tecnología se considera dentro de las tecnologías renovable porque tiene como beneficio inherente la no producción de gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, etc.) además influye en la reducción del consumo de combustibles fósiles.

2.2.2.2 Biomasa

La energía de la biomasa es aquella que se obtiene de productos y residuos animales y vegetales. Así, la energía contenida en la leña, los cultivos energéticos, el carbón vegetal, los residuos agrícolas, los residuos urbanos y el estiércol puede ser calificada como energía de la biomasa y se clasifica como formas primarias a los recursos forestales mientras que las formas secundarias corresponde a los residuos forestales, agrícolas, ganaderos y urbanos.

Actualmente se estima que 46,000 Petajoules (PJ) se producen a partir de la biomasa y que un alto porcentaje de la población de los países en vías de desarrollo dependen fuertemente de combustible para cubrir sus necesidades domesticas y menos de 15% de la biomasa tiene uso industrial como combustibles o en procesos de Calor y Energía Combinados (CHP), y electricidad [13].

En nuestro país, el potencial de la bioenergía se estima entre 2,635 y 3,771 Petajoules al año y es el sector agroindustrial de la caña de azúcar, el más promisorio con un potencial de generación de electricidad, a partir del bagazo de caña, superior a 10.8 Petajoules al año [14].

Desde el punto de vista del aprovechamiento energético, la biomasa se caracteriza por tener un bajo contenido de carbón, un elevado contenido de oxígeno y compuestos volátiles. Estos compuestos volátiles (formada por cadenas de tipo C_nH_n , CO_2 , CO e H_2) son los que concentran gran parte del poder calorífico de la biomasa sin embargo esta propiedad depende mucho del tipo de biomasa y de su humedad. A partir de lo anterior, se puede considerar que el poder calorífico de la biomasa oscila entre 3000-3500 kcal.kg⁻¹ [0.125 - 0.146 TJ.kg⁻¹] para residuos ligno-celulosos, 2000-2500 kcal.kg⁻¹ [0.183 – 0.104 TJ.kg⁻¹] para residuos urbanos y 10,000 kcal.kg⁻¹ [0.418 TJ.kg⁻¹] para los combustibles líquidos provenientes de cultivos energéticos.

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, este proceso involucra la presencia de compuestos volátiles, pero desde el punto de vista ambiental, el aprovechamiento energético de la biomasa no contribuye al aumento de los gases de efecto invernadero, dado que el balance de emisiones de CO₂ a la atmósfera es neutro. En decir, el CO₂ generado en la combustión de la biomasa es reabsorbido mediante la fotosíntesis en el crecimiento de las plantas necesarias para su producción y, por lo tanto no aumenta la cantidad de CO₂ presente en la atmósfera.

El aprovechamiento energético de la biomasa puede realizarse, normalmente de tres formas genéricas: producción térmica, eléctrica o en el sector transporte. Para ello se suelen utilizar, generalmente dos tipos de proceso termoquímicos y los procesos biológicos o bioquímicos como se muestra en la figura 2.4. [15]

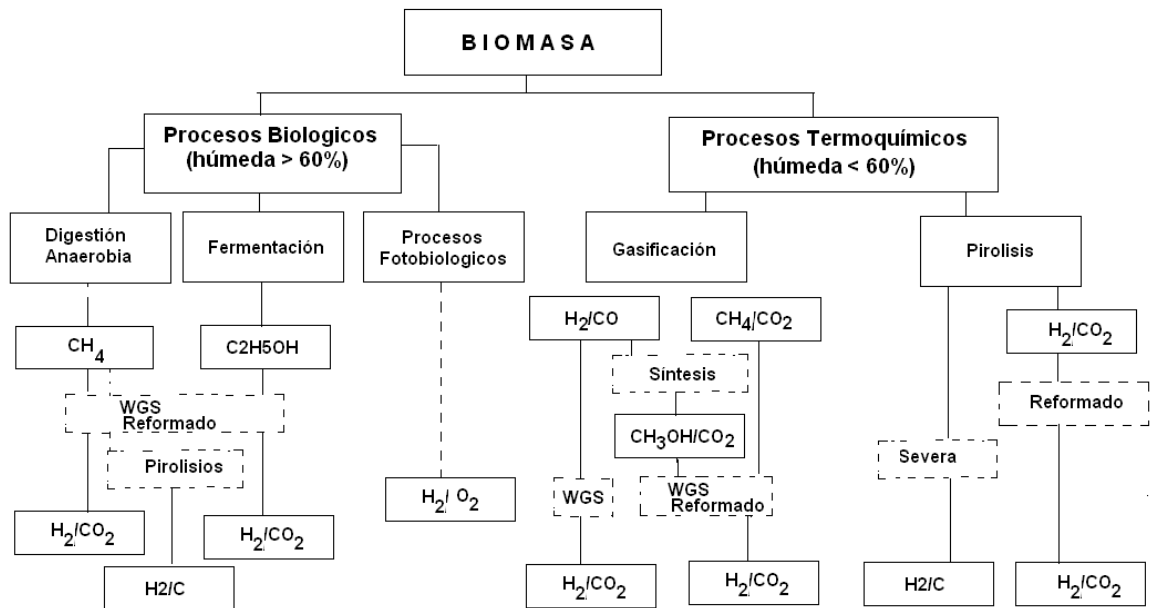


Figura 2.4. Rutas de obtención de hidrógeno a partir de biomasa.

Un proceso aparte es la obtención de biodiesel partiendo de materias primas oleaginosas que se efectúa empleando distintos pre-tratamientos a través del proceso de esterificación. Generalmente con metanol generando glicerina como subproducto.

Los procesos termoquímicos implican la transformación directa de la energía química que contiene la biomasa en energía térmica. El calor puede generarse a partir de biomasa sólida, líquida o gaseosa. La cantidad de calor generado depende solo del poder calorífico del combustible que se utilice.

En los procesos termoquímicos la descomposición térmica de la biomasa puede ser realizada en distintas condiciones de oxidación: i) En exceso de oxígeno, daría lugar a un proceso de combustión. ii) Bajo cierta restricción de oxígeno, lo que se obtiene es un proceso de gasificación (oxidación parcial) y iii) En ausencia completa de oxígeno se da lugar a la pirolisis.

El proceso de combustión es comúnmente utilizado en pequeñas calderas para la generación de calor o en grandes calderas para la producción de electricidad. Una característica importante de este proceso es la capacidad de generar una elevada temperatura de llama (1000-2000°C) en función de las condiciones de combustión y de las pérdidas caloríficas además existe una escasa presencia de ácido sulfhídrico en los gases de combustión. En el caso de la gasificación, el proceso consiste en la oxidación parcial de la biomasa para obtener monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, metano y nitrógeno. Para transformar estos gases en combustibles es necesario combinarlos con vapor de agua o aire y así obtener gas de síntesis (CO e H_2) mediante un proceso endotérmico. Sin embargo, la composición química de los productos de la gasificación dependerá de la naturaleza de la materia prima. Finalmente, el proceso de pirolisis consiste en la degradación térmica de las moléculas complejas de la biomasa en ausencia de oxígeno. Este proceso exige un aporte térmico que puede provenir de la combustión de una parte de la biomasa.

Por el lado de los procesos biológicos existen 3 tecnologías para el aprovechamiento de la biomasa. El primero es la digestión anaerobia, seguido por la fermentación y finalmente los procesos fotobiológicos. En cada uno de estos procesos están involucrados procesos microbianos que aseguran la calidad de los productos, CH_4 , CO_2 o etanol para el caso de la fermentación. Posteriormente estas materias primas son procesadas por reformado para la obtención de gas de síntesis y finalmente obtener hidrógeno. Obviamente en estos sistemas se ven involucrados sistemas catalíticos a base de níquel [16].

2.2.2.3 Energía Eólica

A través de grabados pertenecientes a civilizaciones muy antiguas, se ha podido comprobar que el aprovechamiento del viento con fines energéticos se remonta a por lo menos 3000 años antes de la era cristiana. Habiendo sido utilizada principalmente para la navegación por Fenicios y Romanos. 200 A.C., los Persas desarrollaron artefactos que aprovechaban el viento para la molienda de granos y durante la edad media se amplió la gama de usos empleándolas para mover la maquinaria de las nascentes industrias textil o la metalúrgica. Estos primeros molinos eran muy rudimentarios, basando su diseño en la rotación de un eje colocado de forma horizontal. Los holandeses modificaron esta tecnología y a partir del año 1350 comenzaron a utilizarse máquinas de eje horizontal y de cuatro palas.

Para aprovechar la energía contenida en el viento y convertirla en energía eléctrica, Brush en el año de 1887 construyó la primera turbina eólica de funcionamiento automático para generación de electricidad. La turbina era de grandes dimensiones ya que contaba con un diámetro de rotor de 17 m y 144 aspas fabricadas en madera, el generador era de solo 12 kW. Sin embargo por el número de aspas el giro era lento y poco eficiente.

Otro de los grandes pioneros de los generadores eólicos fue el ingeniero Paul La Cour que en 1892 construyó su primer prototipo de generador eolieléctrico, así como un túnel de viento para realizar su experimento. Lo anterior sentó las bases de los autogeneradores modernos debido a que en sus experimentos descubrió que en los grandes generadores eolieléctricos de giro rápido con pocas palas en el rotor son más eficientes para la producción de electricidad que aquellos de giro lento. La Cour se preocupaba del almacenamiento de energía y utilizaba la electricidad para realizar electrólisis y obtener así hidrógeno.

Los primeros autogeneradores de corriente alterna fueron desarrollados por Johannes Juul. En 1956 desarrolló el autogenerador de Gedser en Dinamarca con capacidad de 0.200 MW. El generador era tripala con rotor barlovento (que reciben el viento de frente y necesitan un sistema independiente de orientación), con orientación electromecánica y un generador asíncrono (el campo magnético giratorio se crea a través del estator, cuyos devanados deberán estar conectados a una fuente exterior de tensión alterna). Su diseño fue pionero de los modernos autogeneradores; ya que contaba con regulación por pérdida aerodinámica, así como la innovación de frenos aerodinámicos de emergencia.

Después de la crisis energética de la década de los 70's, se originó un auge de las energías renovables y la eólica no fue la excepción. La generación de aerogeneradores de 55 kW que fueron desarrollados entre 1980 y 1981 supuso la ruptura industrial y tecnológica para los modernos autogeneradores.

La energía eólica hace referencia a aquellas tecnologías y aplicaciones en que se aprovecha la energía cinética del viento, convirtiéndola a energía eléctrica o mecánica. En esta sección nos avocaremos a los autogeneradores donde existen dos técnicas a partir de las cuales se ha buscado transformar la energía eólica en electricidad:

- a) La primera, que utiliza una máquina generadora de eje horizontal apoyada en lo alto de una estructura, cuyo rotor está provisto con álabes o palas que

le permiten capturar la energía cinética del viento. Esta es la tecnología más estudiada y utilizada en el planeta dado que permite capturar vientos de alturas superiores, donde son más ricos, y su instalación y mantenimiento presenta menos complicaciones.

- b) La segunda, que utiliza un generador de eje vertical apoyado en el suelo con un rotor igualmente provisto de álabes que le permiten capturar la energía. Además tienen la ventaja que no necesitan orientarse respecto a la dirección de donde sopla el viento, porque cualquiera que sea, acciona de la misma manera sobre su rotor.

La tecnología continúa avanzando a través del aumento en las dimensiones y de eficiencia de las máquinas, pasando de las primeras que tenían una capacidad medida en decenas de kilowatts, hasta máquinas de varios Megawatts que operan al día de hoy. De igual forma, la explotación de este recurso renovable ha migrado desde las zonas con viento en tierra hacia otras más complejas como el mar abierto.

En México se han identificado diferentes zonas con potencial para la explotación eólica para la generación eléctrica, como en el Istmo de Tehuantepec, en el estado de Oaxaca, La Rumorosa en el estado de Baja California, así como en los estados de Zacatecas, Hidalgo, Veracruz, Sinaloa, y en la Península de Yucatán, entre otros. La Asociación Mexicana de Energía Eólica estima que estas zonas podrían aportar hasta 10,000 MW de capacidad al parque eléctrico nacional [17]. En marzo de este año se inauguró el parque eólico con mayor capacidad de generación de todo el país, Oaxaca II y IV proveerá una energía estimada de 304.2 MW (véase figura 2.5). [18]



Figura 2.5. Potencial eólico en México.

Así como otras fuentes de energía renovable, la energía eólica presenta ventajas importantes para cualquier matriz energética debido a sus costos, a que no produce emisiones de gases de efecto invernadero y a que no está sujeta a la volatilidad de los precios de los combustibles. En cambio, presenta desventajas en su intermitencia, la distancia entre las zonas de viento y las redes eléctricas, la contaminación visual y auditiva que produce y el impacto que puede tener en la fauna que habita las zonas de viento o utilizan este recurso como una guía en sus migraciones anuales.

2.2.2.4 Geotérmica

La geotermia es referida como la energía que se deriva del calor natural existente en el interior de la tierra. La mayor parte de este calor se genera a partir de material fundido llamado magma. La mayoría del magma producido en la Tierra no

llega a la superficie, sino que tiende acumularse a profundidades entre 5 y 10 km, en donde suele calentar grandes regiones de roca o reservorios de fluidos confinados, los cuales dan origen a la formación de los sistemas geotérmicos [19,20]. Desde un punto de vista práctico, se denomina energía geotérmica o simplemente geotermia al estudio y utilización de la energía térmica que, transportada a través de la roca y/o de fluidos, se desplaza desde el interior de la corteza terrestre hacia los niveles superficiales de la misma. Esta energía produce en la superficie terrestre impresionantes manifestaciones tales como fumarolas, manantiales termales, géiseres, así como la manifestación más extraordinaria de todas, los volcanes. [21].

El flujo de calor promedio que se da través de la corteza terrestre es del orden de 59 mW/m^2 [$1.9 \times 10^2 \text{ Btu/h/ft}^2$] (MIT, 2006). El contenido total de calor de la tierra se estima que es del orden de 12.6×10^{15} Petajoules, mientras que en la corteza terrestre se ha estimado en $\sim 5.4 \times 10^{12}$ Petajoules [22]. El calor interno de la Tierra es generado continuamente por el decaimiento natural de sus isótopos radiactivos con una tasa energética de 860,000 Petajoules/año, lo cual representa 2 veces la energía primaria consumida en el 2004 (463,000 Petajoules/año) [23]. La conductividad térmica de la roca de los sistemas geotérmicos es muy baja, de tal forma que se requiere mucho tiempo para agotar este recurso geoenergético. Con base en estas características, la geotermia es considerada como una fuente inmensa de energía y casi inagotable si se explota sustentablemente.

La explotación comercial de la geotermia, en la generación de electricidad, inició en 1904, en el campo geotérmico de Larderello, Italia, cobrando mayor importancia hace apenas cuatro décadas. Como se ha mencionado anteriormente, con el incremento en el costo de los combustibles fósiles de los últimos años, se les ha dado a las energías renovables una importancia relevante, contribuyendo en parte a solucionar los requerimientos de energía de algunos países [24]. Por consecuencia, la explotación de la geotermia ha sido también impulsada para efectos de mitigación de los problemas de cambio climático, efecto invernadero y

el calentamiento global de la tierra [25]. Se tiene documentado que la generación geotermoeléctrica actual ha permitido el ahorro de ~206.5 millones de barriles de petróleo al año, además de evitar emisiones de gases por la operación de plantas de combustóleo (~100 millones de toneladas de CO₂) y de carbón (~116 millones de toneladas de CO₂).

En la actualidad, la energía geotérmica se considera ya como un recurso explotable, tanto económica como técnicamente, limpio, flexible, confiable y abundante, con posibilidades de usarse en una amplia variedad de aplicaciones [26]. Entre los usos más comunes se encuentran: (i) la generación de electricidad; (ii) el acondicionamiento de viviendas mediante bombas de calor geotérmicas (enfriamiento o calentamiento); (iii) invernaderos; (iv) criaderos de peces y mariscos; y (v) procesos industriales y de manufactura.

La energía geotérmica que se explota actualmente para generar electricidad proviene del calor transportado por fluidos de alta temperatura, los cuales han sido calentados por el calor transportado de las intrusiones magmáticas a las rocas.

En sitios geotérmicos privilegiados, el gradiente geotérmico suele llegar a ser varias veces mayor que el gradiente normal (cuyo promedio es de 30 °C/km). Por ello, en estas zonas es posible encontrar fluidos con temperaturas entre 200 °C y 350 °C, a profundidades promedio de ~3 km. No obstante, existen actualmente algunos sitios, como en el campo geotérmico de Kakkonda en Japón, en donde se han registrado temperaturas hasta de 500 °C [27].

Existen en la actualidad tres tipos de plantas de energía comerciales usadas para la producción de electricidad a partir de la explotación de sistemas hidrotermales: (i) plantas de vapor seco; (ii) plantas de evaporación súbita o flasheo; y (iii) plantas de ciclo binario. El tipo de planta a utilizar depende del estado termodinámico del fluido disponible en el yacimiento (vapor, agua líquida o mezcla de ambos), así como de su presión y temperatura.

Planta geotermoeléctrica de vapor seco. Una planta geotérmica de vapor seco usa el vapor extraído del yacimiento mediante pozos perforados profundos, y conduciéndolo directamente hacia un turbogenerador para producir electricidad. Generalmente, el tipo de recurso geotérmico que usan estas plantas requieren fluidos con altas temperaturas ($>250\text{ }^{\circ}\text{C}$), razón por lo cual son muy escasas.

Plantas de evaporación súbita (o flasheo de vapor). Las unidades de flasheo de vapor son las plantas comerciales más usadas en la actualidad. Estas emplean fluido geotérmico (fase líquida o una mezcla líquido-vapor), con temperaturas superiores a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presiones relativamente elevadas. La disminución de la presión del fluido en interior del pozo o a la salida de éste provoca una evaporación súbita (“flasheo”) de parte de la fase líquida del fluido para formar vapor, el cual es eficientemente separado del agua en separadores centrífugos. El vapor separado es conducido a turbinas para la producción de electricidad, mientras que la salmuera (agua separada caliente) puede ser sometida a una segunda separación para un mejor aprovechamiento de su energía remanente. Este vapor secundario es empleado para incrementar la producción de electricidad a través de turbinas de baja presión. La potencia instalada en una planta de este tipo es menor que la de vapor seco, pero al ser más comunes los yacimientos que producen estos recursos, y estar distribuidos en forma más generosa, el número de plantas de este tipo es mayor y consecuentemente la capacidad total instalada es mayor.

Las plantas de ciclo binario permiten el aprovechamiento de yacimientos de baja entalpía, esto es de recursos geotérmicos de baja a mediana temperatura. En estas plantas, el fluido geotérmico no pasa a través de la turbina generadora, sino que transfiere su energía térmica a un fluido orgánico de bajo punto de ebullición (fluido secundario) mediante un intercambiador de calor. El fluido orgánico de trabajo se evapora en el intercambiador de calor, y mediante un proceso termodinámico (ciclo Rankine) produce energía eléctrica al pasar a través de una turbina acoplada a un generador.

En 2010, la capacidad instalada a nivel mundial alcanzó los 10,715 MWe en 39 países (Figura 9) y se pronostica que para el 2015, alcanzará los 18,500 MWe, con un factor de capacidad del ~77-85%. Otros pronósticos más optimistas indican que la capacidad geotermoeléctrica podría alcanzar los 140 GWe en el 2050 (1,104 TWh/a con un factor de capacidad del 90%), implicando un crecimiento de ~14.5 veces la capacidad actual.

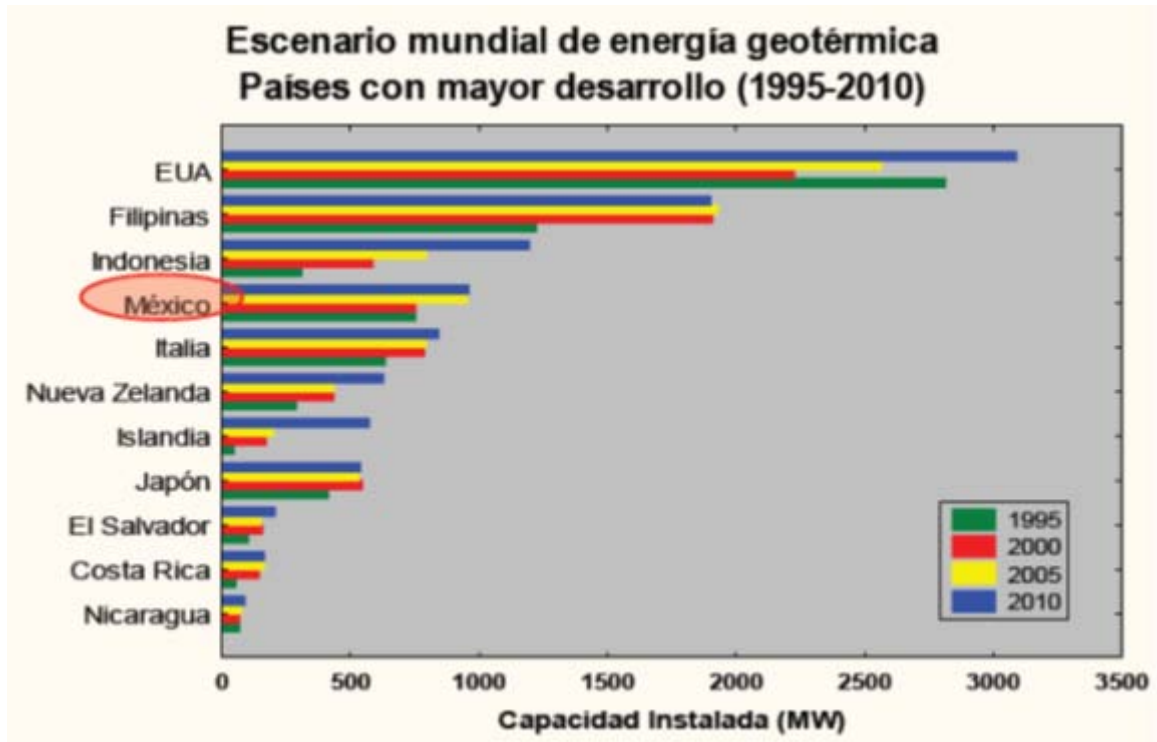


Figura 2.6 Escenario mundial de producción de energía eléctrica a partir de recursos geotérmicos

En el caso de México, el aprovechamiento de la energía geotérmica nos ha permitido ubicarnos como el cuarto productor de electricidad empleando esta tecnología a nivel mundial (ver tabla 2.1-2), desafortunadamente el potencial de esta fuente de energía no depende de la infraestructura o el personal capacitado, sino más bien de características propias del planeta.

Tabla 2.1-2 Principales productores de electricidad por energía geotérmica a nivel mundial.

Fuente: International Geothermal Association.

País	Producción en 2010 (MW)
Estados Unidos	3,093
Filipinas	1,904
Indonesia	1,197
México	958

La Comisión Federal de Electricidad estima que el potencial geotérmico en México es de 1,395 MW. Sin embargo, el sector académico calcula que dicho potencial pudiera ser mucho mayor. Aunque actualmente a nivel nacional solo se cuenta con 964.5 MW de capacidad instalada de energía geotérmica.

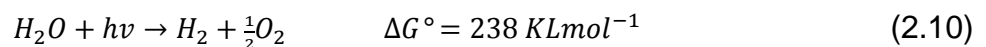
2.2.2.5 Fotocatálisis

El desarrollo de nuevas tecnologías para energías renovables y sobre todo limpias que no utilicen combustibles fósiles es un gran reto tecnológico. Una de las opciones más atractivas es la de utilización a gran escala de hidrógeno (H_2) como transportador de energía reciclable. Sin embargo, la producción industrial de H_2 actualmente consume enormes cantidades de combustibles fósiles (ej. gas natural), resultando igualmente en una alta cantidad de emisiones (CO_2). El H_2 producido utilizando fuentes de energía renovable en lugar de combustibles fósiles, como el generado fotocatalíticamente a partir de agua utilizando radiación solar, ha atraído mucho el interés como transportador de energía limpia.

Por su ubicación geográfica, México cuenta con excelentes recursos de energía solar, con un promedio de radiación de alrededor de 5 kWh/m² por día, lo que significa a que en un m² y con un equipo solar de eficiencia de 50% se reciba diariamente el equivalente a la energía contenida en un metro cúbico de gas natural, o bien, la de 1.3 litros de gas licuado de petróleo. Las estadísticas en México nos dicen que de ésta última fuente de energía, el 57% se utiliza en el rubro residencial y 38% es destinada para un uso comercial de acuerdo a los informes del año 2010[28].

Desde que Fujishima y Honda reportaron la producción de H₂ a partir de agua utilizando métodos fotoelectroquímicos (PEC) aplicados a TiO₂ en 1972[29] muchos investigadores han intensificado el estudio del rompimiento de agua utilizando semiconductores como fotoelectrodos o fotocatalizadores.

En estos sistemas, la energía de la luz se convierte en energía química, provocando el incremento en la energía libre de Gibbs según la siguiente reacción:



Esta reacción es precisamente lo que ocurre en las plantas durante el proceso de fotosíntesis.

Los sistemas fotocatalíticos han utilizado polvos de semiconductores lo que los sumamente simples y de bajo costo. Consecuentemente se han hecho esfuerzos para desarrollar fotocatalizadores cada vez más eficientes, lo que ha incluido el estudio de nuevos materiales. Aunque existen cientos de sistemas probados actualmente, la mayoría de ellos funcionan con luz UV debido a su alto valor de banda prohibida y debido a que más de la mitad de la energía solar que cae directamente en la corteza terrestre queda dentro de la región visible (400 nm λ < 800 nm), es sumamente importante desarrollar catalizadores más eficientes que

aprovechen la mayor cantidad de energía posible para producir H_2 en grandes cantidades a partir de recursos renovables como la energía solar.

La fotocatalisis en las partículas de semiconductores se puede describir en tres pasos principales:

- 1) Absorción de fotones con energías más altas que el ancho de banda del semiconductor, lo cual lleva hacia la producción del par hueco (h^+) - electrón (e^-) dentro del semiconductor;
- 2) Separación de cargas seguido por la migración de las mismas a través del semiconductor;
- 3) Reacciones químicas de superficie entre las cargas transportadas y los diferentes compuestos que las rodeen (por ejemplo el agua).

Las diferentes etapas anteriormente mencionadas se pueden visualizar en el esquema de la partícula semiconductor (Figura 2.7) a continuación.

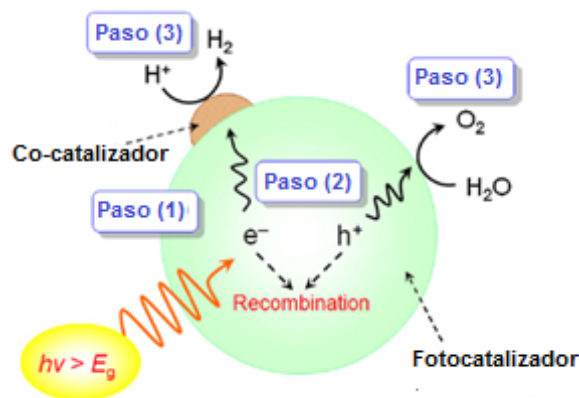


Figura 2.7 Procesos involucrados en la reacción de rompimiento del agua en una partícula de semiconductor [30].

Para que el semiconductor funcione adecuadamente para la reacción de rompimiento de agua, el fondo de la banda de conducción debe ser más negativo que el potencial de reducción del agua para producir H_2 , mientras que la banda de valencia debe ser más positiva que el potencial de oxidación del agua para producir O_2 (ver figura 2.8). Por lo tanto, el catalizador debe ser estable en condiciones acuosas y al ser sometido bajo foto-irradiación.

De hecho en muchos de los catalizadores que tienen respuesta en la luz visible, son incapaces de producir H_2 a partir de agua debido a que sus bandas de conducción están situadas muy abajo como para poder llevar a cabo la reacción de rompimiento de agua. Aunque algunos materiales no-óxidos (ej. Sulfuros y nitruros) poseen niveles de bandas apropiadas para la reacción de rompimiento de agua utilizando luz visible, son generalmente desactivados en corto tiempo.

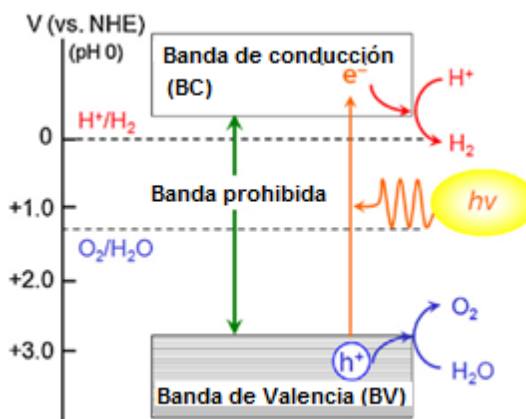


Figura 2.8 Principios básicos de la reacción de oxidación del agua en una partícula semiconductor [30].

De ahí la necesidad de desarrollar nuevos semiconductores con niveles de bandas apropiadas para lograr el rompimiento de la molécula de agua, aprovechando la energía de la luz visible, utilizando materiales que sean estables en medios acuosos y sobre todo resistentes a la corrosión.

2.2.2.6 Celdas solares

Las células o celdas solares son dispositivos que convierten energía solar en electricidad, ya sea directamente vía el efecto fotovoltaico, o indirectamente mediante la previa conversión de energía solar a calor o a energía química.

La forma más común de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz que incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia del fotovoltaje o del potencial entre las capas. Este voltaje es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo de modo de producir trabajo útil.

Aunque las celdas solares eficientes han estado disponibles recién desde mediados de los años 50, la investigación científica del efecto fotovoltaico comenzó en 1839, cuando el científico francés, Henri Becquerel descubrió que una corriente eléctrica podría ser producida haciendo brillar una luz sobre ciertas soluciones químicas.

El efecto fue observado primero en un material sólido (el metal selenio) en 1877. Este material fue utilizado durante muchos años para los fotómetros, que requerían de cantidades muy pequeñas de energía. Una comprensión más profunda de los principios científicos, fue provista por Albert Einstein en 1905 y Schottky en 1930, la cual fue necesaria antes de que celdas solares eficientes pudieran ser confeccionadas. Una célula solar de silicio que convertía el 6% de la luz solar que incidía sobre ella en electricidad fue desarrollada por Chapin, Pearson y Fuller en 1954, y esta es la clase de célula que fue utilizada en usos especializados tales como satélites orbitales a partir de 1958.

Las celdas solares de silicio disponibles comercialmente en la actualidad tienen una eficiencia de conversión en electricidad de la luz solar que cae sobre ellas de cerca del 18%, a una fracción del precio de hace treinta años. En la actualidad

existen una gran variedad de métodos para la producción práctica de celdas solares de silicio (amorfas, monocristalinas o policristalinas), del mismo modo que para las celdas solares hechas de otros materiales (seleniuro de cobre e indio, telurio de cadmio, arseniuro de galio, etc).

Las celdas solares de silicio se elaboran utilizando planchas (wafers) monocristalinas, planchas policristalinas o láminas delgadas

- Las planchas monocristalinas (de aproximadamente 1/3 a 1/2 de milímetro de espesor) se cortan de un gran lingote monocristalino que se ha desarrollado a aproximadamente 1400°C, este es un proceso muy costoso. El silicio debe ser de una pureza muy elevada y tener una estructura cristalina casi perfecta.
- Las planchas policristalinas son realizadas por un proceso de moldeo en el cual el silicio fundido es vertido en un molde y se le deja asentar. Entonces se rebana en planchas. Como las planchas policristalinas son hechas por moldeo son apreciablemente más baratas de producir, pero no tan eficiente como las celdas monocristalinas. El rendimiento más bajo es debido a las imperfecciones en la estructura cristalina resultando del proceso de moldeo.

En los dos procesos anteriormente mencionados, casi la mitad del silicio se pierde como polvo durante el cortado.

- El silicio amorfo, una de las tecnologías de lámina delgada, es creado depositando silicio sobre un substrato de vidrio de un gas reactivo tal como silano (SiH_4). Este tipo de célula solar se puede aplicar como película a substratos del bajo costo tales como cristal o plástico. Otras tecnologías de lámina delgada incluyen lámina delgada de silicio multicristalino, las celdas de seleniuro de cobre e indio/sulfuro de cadmio, las celdas de telurio de cadmio/sulfuro del cadmio y las celdas del arseniuro de galio. Las celdas de

lámina delgada tienen muchas ventajas incluyendo una deposición y un ensamblado más fácil, la capacidad de ser depositadas en sustratos o materiales de construcción baratos, la facilidad de la producción en masa, y la gran conveniencia para aplicaciones grandes.

En la producción de celdas solares al silicio se le introducen átomos de impurezas (dopado) para crear una región tipo p y una región tipo n de modo de producir una unión $p-n$. El dopado se puede hacer por difusión a alta temperatura, donde las planchas se colocan en un horno con el dopante introducido en forma de vapor. Hay muchos otros métodos de dopar el silicio. En la fabricación de algunos dispositivos de lámina delgada la introducción de dopantes puede ocurrir durante la deposición de las láminas o de las capas.

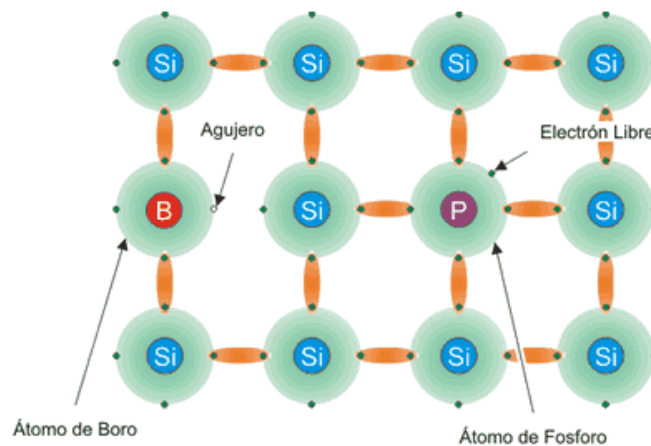


Figura 2.9 Dopaje tipo p y tipo n

Un átomo del silicio tiene 4 electrones de valencia (aquellos más débilmente unidos), que enlazan a los átomos adyacentes. Substituyendo un átomo del silicio por un átomo que tenga 3 o 5 electrones de la valencia producirá un espacio sin un electrón (un agujero) o un electrón extra que pueda moverse más libremente que los otros, ésta es la base del doping. En el doping tipo p , la creación de agujeros, es alcanzada mediante la incorporación en el silicio de átomos con 3 electrones de valencia, generalmente se utiliza boro. En el dopaje de tipo n , la

creación de electrones adicionales es alcanzada incorporando un átomo con 5 electrones de valencia, generalmente fósforo como lo muestra la figura 2.9

Una vez que se crea una unión $p-n$, se hacen los contactos eléctricos al frente y en la parte posterior de la célula evaporando o pintando con metal la plancha. La parte posterior de la plancha se puede cubrir totalmente por el metal, pero el frente de la misma tiene que tener solamente un patrón en forma de rejilla o de líneas finas de metal, de otra manera el metal bloquearía al sol del silicio y no habría ninguna respuesta a los fotones de la luz incidente.

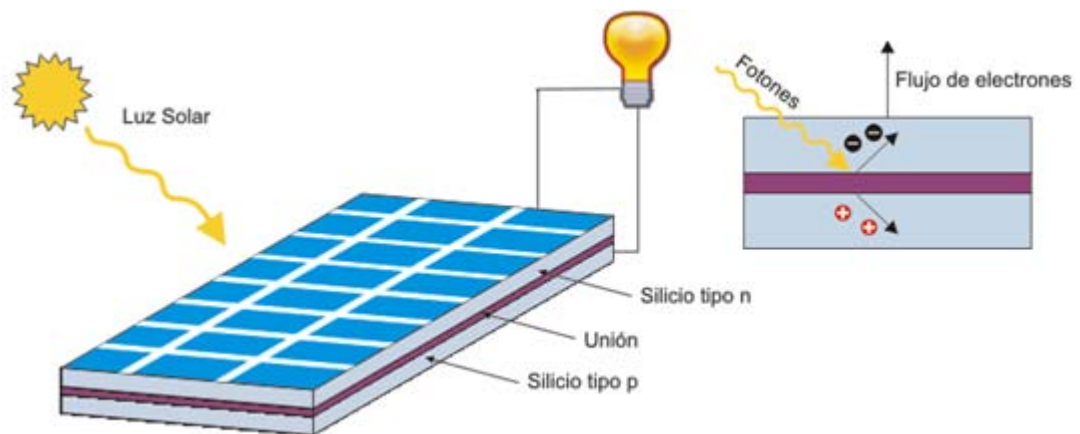


Figura 2.10 Efecto fotovoltaico en una célula solar

Para entender la operación de una célula fotovoltaica, necesitamos considerar la naturaleza del material y la naturaleza de la luz del sol. Las celdas solares están formadas por dos tipos de material, generalmente silicio tipo p y silicio tipo n . La luz de ciertas longitudes de onda puede ionizar los átomos en el silicio y el campo interno producido por la unión que separa algunas de las cargas positivas ("huecos") de las cargas negativas (electrones) dentro del dispositivo fotovoltaico. Los agujeros se mueven hacia la capa positiva o capa de tipo p y los electrones hacia la negativa o capa tipo n . Aunque estas cargas opuestas se atraen mutuamente, la mayoría de ellas solamente se pueden recombinar pasando a través de un circuito externo fuera del material debido a la barrera de energía

potencial interno. Por lo tanto si se hace un circuito se puede producir una corriente a partir de las celdas iluminadas, puesto que los electrones libres tienen que pasar a través del circuito para recombinarse con los agujeros positivos como se muestra en la figura 2.10

La cantidad de energía que entrega un dispositivo fotovoltaico está determinado por:

- El tipo y el área del material
- La intensidad de la luz del sol
- La longitud de onda de la luz del sol

Por ejemplo, las celdas solares de silicio monocristalino actualmente no pueden convertir más el de 25% de la energía solar en electricidad, porque la radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético no tiene suficiente energía como para separar las cargas positivas y negativas en el material.

Las celdas solares de silicio policristalino en la actualidad tienen una eficiencia de menos del 20% y las celdas amorfas de silicio tienen actualmente una eficiencia cerca del 10%, debido a pérdidas de energía internas más altas que las del silicio monocristalino.

Una típica celda fotovoltaica de silicio monocristalino de 100 cm^2 producirá cerca de 1.5 vatios de energía a 0.5 voltios de Corriente Continua y 3 amperios bajo la luz del sol en pleno verano (1000 Wm^{-2}). La energía de salida de la celda es casi directamente proporcional a la intensidad de la luz del sol. (Por ejemplo, si la intensidad de la luz del sol se divide por la mitad la energía de salida también será disminuida a la mitad).

Una característica importante de las celdas fotovoltaicas es que el voltaje de la célula no depende de su tamaño, y sigue siendo bastante constante con el cambio de la intensidad de luz. La corriente en un dispositivo, sin embargo, es casi directamente proporcional a la intensidad de la luz y al tamaño. Para comparar

diversas celdas se las clasifica por densidad de corriente, o amperios por centímetro cuadrado del área de la célula.

La potencia entregada por una célula solar se puede aumentar con bastante eficacia empleando un mecanismo de seguimiento para mantener el dispositivo fotovoltaico directamente frente al sol, o concentrando la luz del sol usando lentes o espejos. Sin embargo, hay límites a este proceso, debido a la complejidad de los mecanismos, y de la necesidad de refrescar las celdas. La corriente es relativamente estable a altas temperaturas, pero el voltaje se reduce, conduciendo a una caída de potencia a causa del aumento de la temperatura de la célula.

Otros tipos de materiales fotovoltaicos que tienen potencial comercial incluyen el diseleniuro de cobre e indio (CuInSe_2) y telurio de cadmio (CdTe) y silicio amorfo como materia prima.

2.3 Desarrollo de semiconductores para fotocatalisis y electrofotocatalisis

El desarrollo de la ciencia de materiales en el siglo pasado ha impulsado el conocimiento de la química del estado sólido a escala atómica con el objetivo de diseñar, preparar y aplicar nuevos materiales con propiedades fisicoquímicas o eléctricas diferentes a las ya existentes en tamaño macroscópico con la finalidad de garantizar mayor eficiencia en el material.

Se sabe que las nanopartículas son más grandes que los átomos y las moléculas, por lo tanto, no obedecen a la química cuántica, ni a las leyes de la física clásica, ya que poseen características propias [31]. Sin embargo lo más importante es que las propiedades fisicoquímicas de los nuevos materiales sean más eficientes para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos económicos y con propiedades únicas. Es precisamente en esta área en donde se encuentra una de las aproximaciones más importantes de la nanotecnología, la cual tiene como propósito organizar la materia a escala nanométrica y partir de la manipulación de los átomos y moléculas conseguir nuevas propiedades fisicoquímicas y aplicaciones tecnológicas o industriales. Dado el carácter horizontal de la nanotecnología, se prevé que esta disciplina tendrá un gran impacto en las industrias químicas, energéticas, electrónicas, espaciales y ambientales [32]

Desde 2004, el número de publicaciones sobre nano-electrocatalizadores para la producción de H_2 se ha incrementado en un factor de 1.5 cada año. Varios de estos trabajos estudiaron el impacto de las diferentes nano-estructuras y nanomateriales sobre el desempeño electrofotocatalítico y su eficiencia en la conversión energética. [33]

A la fecha es bien sabido que el TiO_2 es el fotocatalizador de excelencia ya que es estable, resistente a la corrosión, no tóxico abundante y barato [34]. Sin embargo, este material es foto-activo en luz ultravioleta y del espectro solar menos del 5%

de la radiación corresponde a esta región. Por lo tanto, en los últimos años se ha incrementado el interés de estudiar otros semiconductores (ver figura 2.11) como óxidos binarios y ternarios que debido a sus características intrínsecas permitan la absorción de luz en la región visible.

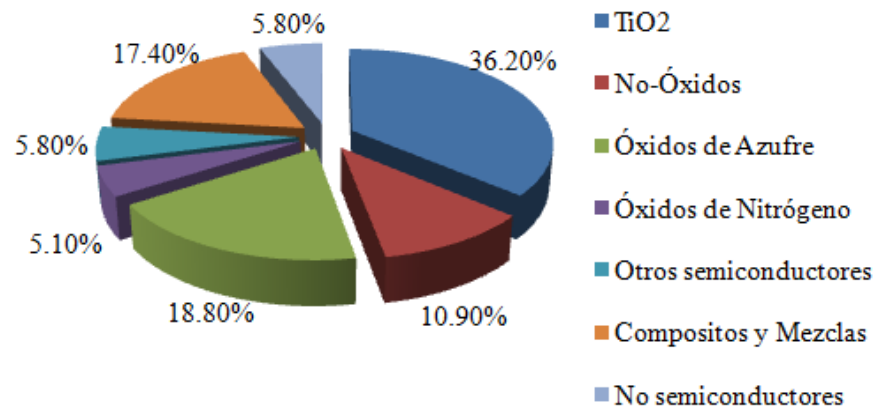


Figura 2.11 Distribución estadística de publicaciones científicas enfocadas en nanomateriales para producción fotocatalítica de H₂

En la figura 2.11 se presentan la estadística de las diferentes familias de catalizadores publicada, sobresaliendo los óxidos metálicos que se dividen en TiO₂ (36.2%), óxidos metálicos diferentes al TiO₂ (10.9%), óxidos sulfatados (18.8%), oxinitruros (5.10%) y compositos (17.4%). Por otra parte se ha trabajado en la síntesis de compuestos no óxidos (10.9%) y materiales no semiconductores (5.8%). En varios casos los iones metálicos tienen como característica que trabajan con su mayor estado de oxidación además de configuraciones electrónicas d^0 y d^{10} . Por lo contrario el N, S y C presentan sus valencias más negativas. Estas características obviamente atribuyen diferentes desempeños de los electrofotocatalizadores al estar en contacto con la luz.

2.3.1 Semiconductores de tipo d^0 activos en luz UV

2.3.1.1 Óxidos Metálicos

A partir del descubrimiento del fenómeno de rompimiento de la molécula del agua sobre un electrodo de Pt-TiO₂ por acción de la luz ultravioleta (UV), diferentes grupos de investigación han realizado enormes esfuerzos para diseñar las propiedades fisicoquímicas adecuadas del óxido de titanio para ser empleado como semiconductor en diferentes áreas de interés como celdas voltaicas, fotocatalizadores y sensores [35]. En esta búsqueda, las rutas de síntesis también conocidas como rutas de química suave han jugado un papel fundamental en el diseño de materiales nanoestructurados, ya que durante la preparación es posible manipular y controlar los parámetros de síntesis con la finalidad de diseñar las propiedades morfológicas, superficiales, estructurales, ópticas del TiO₂ en comparación a la P25. [36].

Desafortunadamente, todo lo anteriormente mencionado no ha sido suficiente para activar el TiO₂ en luz visible ya que existen dos factores que lo limitan. El primero es la baja eficiencia en la formación del fotón-hidrógeno debido a la rápida recombinación del par electrón-hueco sumada la rápida reversibilidad de la reacción H₂ y O₂ en H₂O. El segundo es el ancho de banda (E_g) del óxido de titanio se encuentra en el rango de 3.0 -3.2 eV lo que complica su uso como fotocatalizador en luz visible.

Por consiguiente, se han realizado grandes esfuerzos científicos y económicos para desarrollar electro-fotocatalizadores y a la fecha se han reportado más de cien diferentes fotocatalizadores a base de óxidos metálicos pero varios de ellos requieren luz ultravioleta debido al ancho de su energía de banda [37]

Entre los primeros sistemas fotocatalíticos reportados para la reacción de conversión del agua en fase vapor bajo la acción de luz UV, están el Pt-TiO₂, SrTiO₃, pero sus desempeños fueron muy bajos. Lo que llevó a diseñar materiales con estructuras de tipo laminar (K₄Nb₆O₁₇, E_g=3.3 eV) con dos espacios interlaminares, denominados (I) y (II) [38]. Aunque este óxido binario fue activo en la producción de H₂ y O₂, se logró incrementar su actividad cuando fue dopado con nanopartículas de níquel intercaladas en la estructura laminar (I) como se muestra en la figura 2.12.

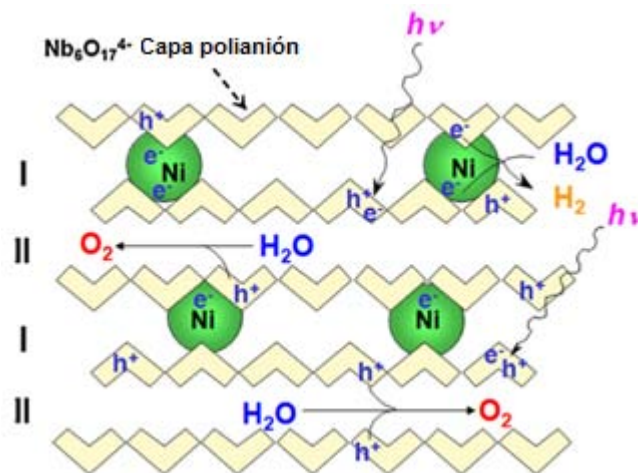


Figura 2.12 Estructura esquemática de Ni/K₄Nb₆O₁₇, y el mecanismo de reacción par la oxidación del agua [39].

Los autores explican que en este tipo de materiales, la fotoreducción de oxígeno gas es escasa ya que el oxígeno interactúa con el Niobio. A partir del estudio anterior, Inoue, reportó la producción de hidrógeno empleando materiales con estructura de túneles rectangulares (Na₂Ti₆O₁₃ y BaTi₄O₉) mismos que fueron modificados con partículas de RuO₂ para la producción de hidrógeno[40]. Él declara que la actividad de estos materiales se atribuye a la polarización del cristal, debido a la presencia de un momento dipolo dentro de la celda del octaedro TiO₆, la cual se encarga de promover la transferencia de las cargas fotogeneradas dando como resultado un alto desempeños catalítico.

Otros materiales evaluados como fotocatalizadores en la producción de H_2 son los óxidos ternarios con fórmula $A_2La_2Ti_3O_{10}$ ($A=K, Cs$ y Rb) con estructura tipo perovskita. Desafortunadamente, hasta ahora los materiales más eficientes en esta reacción son los tantalatos (ABO_3 , $A=Li, Na, K$; $B:Ta, Nb$); a pesar de presentar un $E_g > 4.0$ eV. Kudo y col. han reportado que entre los diferentes tantalatos, el $NiO-NaTaO_3$ con una estructura distorsionada es el material que desarrolla mayor actividad (56% de rendimiento a 270nm) [40]. Sin embargo, se alcanzan mejoras en su actividad cuando el $NaTaO_3$ está dopado con tierras raras ($La, Sm, etc.$). Ellos atribuyen los resultados de la actividad fotocatalítica a la formación de partículas nano-cristalinas del tipo escalón en la superficie del material como consecuencia del dopaje [41]. Lo que permite que los sitios de reducción estén separados de manera efectiva de los sitios de oxidación en la estructura arriba mencionada. Adicionalmente, como se ha venido mencionando a lo largo de este trabajo el control del tamaño de las partículas y la morfología superficial juegan un papel fundamental en las estrategias para mejorar el comportamiento fotocatalítico de los materiales.

K. Maeda menciona que a pesar que los tantalatos poseen una energía de banda prohibida mayor con respecto a los titanatos o a los niobatos ($NaTi_6O_{13}$ o $Sr_2Nb_2O_7$), pero su ventaja radica en el potencial de su banda de conducción. Por ejemplo el $Sr_2Nb_2O_7$ o el $Sr_2Ta_2O_5$ tienen band gap de 3.9 y 4.6 eV respectivamente. En Ambos materiales su banda de valencia están compuestas de orbitales ($O2p$), por lo tanto la diferencia en el E_g es atribuida a la banda de conducción. En esta situación, los electrones de la banda de conducción deben tener una mayor habilidad para reducir el agua lo que permite que los tantalatos tengan relativamente una mayor capacidad de romper la molécula de agua. [42]

Machida y colaboradores examinaron las propiedades fotocatalíticas de tantalatos dopados con elementos de la serie de los lantanos (La, Ce, Pr, Nd y Sm) mientras que Dion-Jacobson estudió perovskitas con estructuras laminares [43]. Ellos explican que esta serie de elemento tienen la propiedad de modular la estructura

del orbital electrónico, la morfología entre otras propiedades. El caso más sobresaliente en esta familia es el LaTaO_4 , quien tiene una actividad importante y que se atribuye a una sobre posición o traslape de los orbitales $\text{Ta}5d$ y $\text{O}2p$ llevando a una hibridación. Kudo reportó que cuando el sistema La:NaTaO_3 , fue dopado con RuO_2 como catalizadores me logró una mejora sustancial [44]. En cambio cuando el tantalato esta dopado con iones de uno (Ce^{3+}) a cinco (Sm^{3+}) electrones 4f; los fotocatalizadores son inactivos ya que los niveles 4f vacantes/vacios pueden estar por encima o debajo de la banda de conducción y por lo tanto las nubes electrónicas pueden actuar como centros que atrapan los electrones fotoexcitados y en consecuencia evitar la saturación de electrones.

A partir del año 2000, se han sumado a las investigaciones de los tantalatos otros óxidos metálicos con configuración d^0 . Abe y colaboradores [37] reportan los sistemas R_3MO_7 y $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (donde $\text{R}=\text{Y, Gd, La}$; $\text{M}=\text{Nb y Ta}$) que tienen diferentes estructuras cristalinas lo que provoca que estos arreglos atómicos actúen de modo diferente durante la reacción. Por ejemplo, la descomposición estequiométrica del agua pura procede sobre las siguientes estructuras La_3TaO_7 y La_3NbO_7 (weberita ortorrómbica). $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (pirocloros cúbicos) y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (perovskita monoclinica). En cambio, los compuestos que carecen de esa red como Y_3TaO_7 y Y_3NbO_7 (fluorita) o $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Gd_3TaO_7 , La_3TaO_7 y La_3NbO_7 (Pirocloro), fueron inactivos en la misma reacción. Los autores atribuyen la actividad en las primeras estructuras a la presencia de octaedros con cationes metálicos (TaO_6 , NbO_6 , TiO_6) en las esquinas de la red cristalina.

2.3.1.2 Efecto electrónico de la estructura de banda

Se ha señalado que la alta actividad de óxidos metálicos con un orbital d vacío (configuración d^0) en fotocatalisis da la pauta para que los óxidos metálicos con un orbital d completamente ocupado (configuración d^{10}) también puedan ser empleados, debido a que las configuraciones d^0 y d^{10} presentan comportamientos similares desde un punto de vista de química cuántica [45]. Inspirado en esta idea, Inoue ha desarrollado óxidos metálicos con configuración electrónica d^{10} como un nuevo grupo de catalizadores bajo luz UV cuando se combinan con RuO_2 como co-catalizador[45].

La actividad fotocatalítica para el rompimiento de agua de los óxidos metálicos d^{10} es fuertemente dependiente de su estructura geométrica. Por ejemplo, MGa_2O_4 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) distorsionado con un momento dipolo es activo fotocatalíticamente, mientras que el MgGa_2O_4 presenta un desempeño insignificante. Esta tendencia se ha observado no solo en galatos, sino también en indatos (AlnO_2 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$), MIn_2O_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$)), estanatos (M_2SnO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)) y antimonatos ($\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$), CaSb_2O_6 y NaSbO_3). [46-51] Inoue y colaboradores explica que la longitud de enlace metal-oxígeno afecta la foto-oxidación, ya que una pobre simetría en la coordinación de tetraedros y octaedros del material provoca una tendencia a la formación de orbitales aislados. Afectando la eficiencia de la foto-oxidación. Además se sugiere la presencia de un campo interno como resultado de un momento dipolo dentro de las unidades distorsionadas las cuales contribuyendo a la separación del par electrón hueco sobre la fotoexcitación.

La estructura electrónica también es un factor importante, debido a que el comportamiento de los transportadores de cargas fotoexcitadas es determinado por el nivel de banda y la dispersión. Desde el punto de vista de estructura electrónica de la banda, los semiconductores con configuración d^{10} ofrecen ventajas sobre los fotocatalizadores con configuración d^0 , aun cuando el nivel

superior de la banda de valencia (HOMO) consiste en orbitales O2p, el fondo de la banda de conducción (LUMO) está compuesto por orbitales híbridos s,p típico de metales (figura 2.13). Los orbitales sp híbridos tienen una gran dispersión, lo que conlleva al incremento en la movilidad de los electrones fotogenerados en la banda de conducción y por lo tanto a una mayor actividad fotocatalítica.

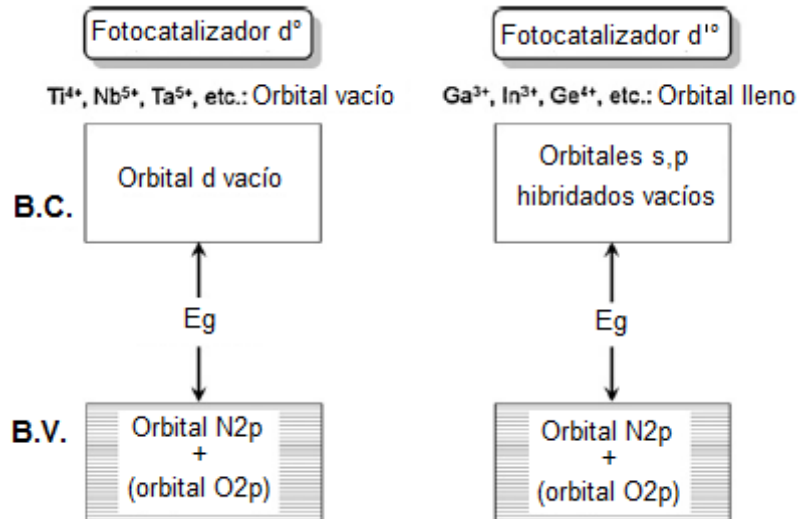


Figura 2.13 Esquema de la estructura de bandas de un fotocatalizador d^0 y un d^{10} . [42]

El $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es otro fotocatalizador con configuración electrónica d^{10} y un ancho de banda prohibida de 4.5 eV. Este material también ha sido reportado para la producción de H_2 y O_2 a partir de soluciones acuosas de metanol o nitrato de plata [52]. Después en 2004, Sakata y colaboradores reportaron que es posible la descomposición del agua sobre $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ impregnado con NiO [53].

2.3.2. Fotocatalizadores activos en luz visible.

Como se mencionó antes, los fotocatalizadores de óxidos metálicos que presentan actividad para el rompimiento de agua bajo la acción de luz UV están bien establecidos. Sin embargo, el reto es obtener la misma reacción pero empleando energía de luz visible. En general, la banda de conducción de un fotocatalizador de óxido metálico está formado por orbitales d vacíos de un metal de transición o de orbitales sp de un metal típico, el cual está por encima del potencial de reducción del agua (0 V). Por otra parte, el potencial de la banda de valencia, la cual consiste en orbitales $O2p$, y es considerablemente más positivo que el potencial de oxidación del agua (1.23 eV). Por lo tanto, la banda prohibida del fotocatalizador metálico inevitablemente llega a ser menor de 3 eV, si presenta todos los requerimientos termodinámicos para la reacción de rompimiento de agua.

Desde el punto de vista de conversión de energía solar, el desarrollo de un fotocatalizador que sea capaz de romper el agua eficientemente bajo la acción de la luz visible ($\lambda > 400$ nm) es indispensable. Hasta principios de los años 90's solo se conocían unos pocos calcogenuros (CdS , $CdSe$) y óxidos metálicos (WO_3) como fotocatalizadores activos en luz visible. i) Porque poseían una energía de banda prohibida lo suficientemente pequeña para permitir la absorción de luz visible. ii) Los potenciales de las bandas de valencia y de la banda de conducción eran los apropiados para llevar a cabo las reacciones de oxido-reducción. Sin embargo, estos calcogenuros no son recomendables en la reacción de oxidación de agua para formar O_2 porque los aniones S^{2-} o Se^{2-} son más susceptibles a la oxidación con respecto al agua, lo que conlleva a que el catalizador se oxide y en consecuencia se degrade [54,55]. Aunque el WO_3 funciona como un fotocatalizador estable para la evolución de O_2 con luz visible en la presencia de un apropiado aceptor de electrones, el fondo de su banda de conducción (LUMO) es más grande que el potencial de reducción del agua. Como resultado, el WO_3 no

puede producir H^+/H_2 . Otros sistemas prometedores son los oxinitruros de tipo $BaTaO_2N$, $CaTaO_2N$, $TaON$, $SrTiO_3:Cr$ o sulfuros, los cuales poseen propiedades electrónicas adecuadas para la reacción.

La dificultad de desarrollar un fotocatalizador apropiado para trabajar en el rango de la luz visible se puede atribuir a la falta de conocimiento de materiales que reúnan estos tres requisitos:

1. Potenciales de bandas adecuadas para la reacción de rompimiento de agua.
2. Banda prohibida menor de 3 eV.
3. Estabilidad durante la reacción fotocatalítica.

Hasta el momento, se han hecho numerosos intentos sobre cómo preparar un material fotocatalítico de manera eficiente bajo la acción de luz visible a partir de la experiencia de los óxidos metálicos activos en luz UV (véase figura 2.14). Por lo tanto, si sabemos que la banda de conducción se encuentran ligeramente por debajo de 0 V (vs NHE) a pH 0, y arriba la banda de valencia es 3 eV. Entonces, lo anterior hace que la energía de banda prohibida del material sea demasiado grande para excitarse con luz visible, por lo tanto se sugiere que el óxido metálico conserve el potencial suficiente para oxidar al agua debido a la diferencia entre el potencial de oxidación de H_2O en O_2 (1.23 eV vs NHE) y el potencial del lado de la banda de valencia. Lo anterior es muy importante para diseñar la estructura de bandas de un óxido metálico conservando el potencial de la banda de conducción. Los primeros intentos para hacer funcional un semiconductor sensible a la luz visible están trabajando en las siguientes direcciones:

- 1) Dopar al semiconductor con iones de metales de transición que tengan configuración electrónica d^n ($0 < n < 10$).

- 2) Controlar la banda de valencia usando aniones con orbitales p o iones metálicos con orbitales s del área p en la terminación de su configuración electrónica.
- 3) Sensibilización espectral (que solamente se menciona en este punto).

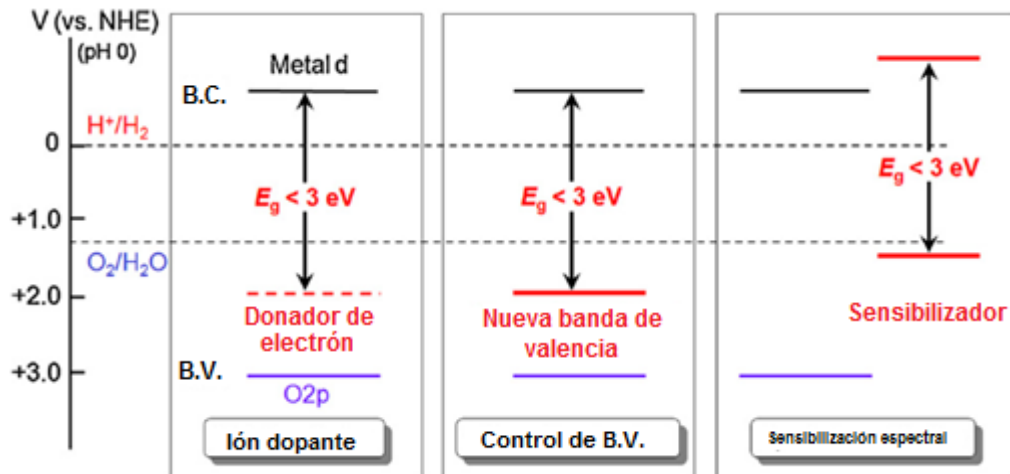


Figura 2.14 Conceptualización de las estrategias para el desarrollo de fotocatalizadores activos en luz visible a través de la modificación del oxido metálico[42].

2.3.2.1 Dopaje de fotocatalizadores.

Dopar un oxido metálico de amplio gap con elementos externos es una de las técnicas mejor conocidas para la modificación del ancho de banda del cristal del oxido metálico y en la mayoría de los casos, un elemento de la celda estructural del material huésped es reemplazada por el dopante. Cuando el dopante es un catión de algún metal de transición que tiene un orbital d parcialmente lleno o es un anión tal como C^{4-} , N^{3-} , o S^{2-} , se forma un nivel que dona o acepta en la banda prohibida del material como centro para la absorción de ondas de luz visible. Sin

embargo, el dopaje también dificulta la rápida migración de electrones fotogenerados o huecos en el material, ya que el dopante frecuentemente proporciona un discreto nivel de energía mayor a la banda de energía[56]. Sin embargo, en muchos casos, es difícil mantener el balance de cargas cuando un dopante se introduce en la estructura del óxido metálico generando vacancias que actúa como centros de recombinación de los electrones fotogenerados y los huecos. El método de dopaje es por lo tanto en algunos casos desventajoso en el desarrollo de la respuesta eficiente a la luz visible del fotocatalizador de tipo óxido.

Los efectos negativos del dopaje pueden ser reducidos parcialmente por un co-dopaje empleando otro dopante adecuado[42,57-60. Kato y Kudo han demostrado la validez de esta idea; por ejemplo, el TiO_2 en su fase rutilo co-dopado con Cr^{3+} y Sb^{5+} , es un fotocatalizador efectivo para la oxidación de la molécula de agua en presencia de nitrato de plata como agente de sacrificio bajo radiación de luz visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$), y puede alcanzar una actividad sustancialmente mayor que el dopaje con Cr^{3+} solamente. [57,61]. El co-dopaje con Rh^{3+} y Sb^{5+} también activa el rutilo dando lugar a una actividad fotocatalítica dirigida a la evolución de O_2 a partir de la luz visible. [59,62]. La actividad de este óxido de titanio dopado se encontró fuertemente dependiente de la cantidad del co-dopante Sb^{5+} . Cuando el TiO_2 fue dopado solamente con Cr, no se observó ninguna actividad y el color del fotocatalizador permaneció negro. Cuando la tasa de Sb/Cr fue igual o mayor que la unidad, la evolución del O_2 fue apreciable, y el color del fotocatalizador cambio de negro a naranja. Cuando en el electrofotocatalizador $\text{Ti}_2\text{O}:\text{Cr}$ no está presente el antimonio, el Cromo se presenta en estado Cr^{6+} y los defectos de oxígeno son eliminados. En cambio, el co-dopaje con Sb^{5+} ayuda a estabilizar al ion Cr^{3+} , formando un donador de electrones para mantener el balance de carga e incrementando la actividad electrofotocatalítica. Otro en estudio similar se observó con el SrTiO_3 dopado con Cr^{3+} y Ta^{5+} o Sb^{5+} . Pero aquí la evolución de la reacción fue la reducción del agua a 420 nm.

A pesar del intenso trabajo que hay para el TiO_2 y SrTiO_3 , como matriz de una variedad de semiconductores para emplearse como fotocatalizadores. Existen otros sistemas basados en estructura perovskita (CaTiO_3) con posibilidades de activarse en luz visible. Uno de los más prometedores es el sistema $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ dopado con Cr o Fe. Sin embargo en todos estos casos es necesario un agente de sacrificio.

2.3.2.2 Control de la banda de valencia del fotocatalizador metálico.

La estrategia convencional del dopaje anteriormente presentada ha resultado exitosa en muchos ejemplos de fotocatalisis en luz visible. Sin embargo, la generación de centros de recombinación tales como defectos de oxígeno es un efecto colateral indeseable del dopaje con elementos ajenos a la molécula. Además, los niveles de impureza creados por dopantes en la banda prohibida del material son usualmente discretos, lo cual es desventajoso para la migración de huecos fotogenerados. En contraste, lo deseable sería que los semiconductores posean una banda de valencia formada por los orbitales atómicos de los elementos constituyentes.

Varios grupos de investigación han reportado varios materiales como electro-fotocatalizadores con control de banda de valencia. Por ejemplo, Domen reporta a la fase laminar de la perovskita $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ como un intercambiador de protones y que actúa como fotocatalizador capaz de producir H_2 y O_2 en una solución acuosa conteniendo metanol o nitrato de plata. El ancho de banda del $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ es 2.6 eV, y es menor que la del $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ quien tiene una estructura cristalina similar. Aunque se ha dado una explicación sobre la actividad del $\text{RbPb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ en luz visible esta no es clara, por lo tanto se cree que la

presencia de orbitales $Pb6s$, los cuales se encuentra por debajo de los orbitales $O2p$ son considerados como $O2p$ y de esta manera contribuyen a la formación de la banda de valencia.

Entre los óxidos metálicos que presentan habilidad en el rompimiento de la molécula del agua en H_2 y O_2 presencia de agentes de sacrificio están $AgNbO_3$ y $SnNbO_6$ de acuerdo con los espectros de reflectancia difusa [42]. Sin embargo, el $PbBi_2Nb_2O_9$ con fase aurivillus tiene un E_g de 2.88 eV. Este material reveló una alta en la producción de hidrógeno en luz visible. Los autores explican que el $PbBi_2Nb_2O_9$, tiene ese desempeño porque en su banda de conducción está constituida de orbitales $Nb4d$ mientras que la banda de valencia se ha formado una hibridación entre el $Bi6s$ y $Pb6s$. Esta hibridación probablemente tiende a aumentar la posición de la banda de valencia, provocando una disminución del ancho de banda de los compuestos que no contienen Pb y Bi en la estructura

Aunque el $BiVO_4$, tiene un ancho de banda de 2.4 eV, no tiene la posibilidad de reducir agua debido a que su potencial en la banda de conducción es más positivo que el potencial de reducción del agua. Pero en cambio, es uno de los fotocatalizadores más prometedores en la oxidación de agua en luz visible. En lo que respecta al WO_3 , este óxido metálico es otro semiconductor por excelencia en la producción de Hidrógeno y que al igual que otros metales de transición (Bi^{3+} , Ag^+ y Sn^{2+}) con respuesta en luz visible se han reportado para usar sus electrones s y han sido capaces de producir de H_2 y O_2 en presencia de agentes de sacrificio. Pero a pesar de los grandes esfuerzos realizados con los sistemas a base de óxidos metálicos no se ha podido alcanzar, algún sistema exitoso del esquema Z, es decir que imite la fotosíntesis presente en las plantas y que involucre dos etapas de fotoexcitación. Por lo tanto, en la siguiente sección se abordaran los sistemas fotocatalítico que pretenden funcionar bajo este esquema.

2.3.3 Fotocatalizadores de compuestos No-Óxidos

2.3.3.1 Compuestos con configuración tipo d^0

Desde hace mas de una década, diferentes grupos de investigación se han dado a la tarea de trabajar con compuestos no-óxidos como (oxi)nitruros y oxisulfuros con configuración electrónica d^0 para emplearlos como fotocatalizadores para la reacción del rompimiento de agua por la acción de la luz visible[63-66].

Algunos (oxi)nitruros han llamado la atención principalmente por sus propiedades no tóxicas en comparación a los calcogenuros. Por ejemplo, una serie de la solución sólida del $\text{LaTaON}_2\text{-CaTaO}_2\text{N}$ se reportó que presentó variaciones en el color de amarillo a rojo. Además, estos materiales fueron químicamente estables con excepción de varios ácidos fuertes (H_2SO_4 , agua regia, etc). También se ha mencionado que este tipo de material difiere de los materiales dopados con nitrógeno y azufre [67], ya que el anión o dopante no forma niveles de impureza discretos, sino más bien forma orbitales. Por lo tanto, estos compuestos no-óxidos se pueden clasificar como fotocatalizadores controladores de banda de valencia.

La figura 2.15 muestra los esquemas de las estructuras de bandas del oxido metálico NaTaO_3 y el (oxi)nitruro BaTaO_2N , ambos presentan la misma estructura tipo perovskita. Pero en la parte más alta de la banda de valencia (HOMO) del oxido metálico consiste en orbitales $\text{O}2p$. Mientras que cuando los átomos de N son parcial o totalmente sustituidos por átomos O en el óxido metálico, se espera que el HOMO del material se corra por encima del correspondiente óxido metálico sin afectar el nivel del fondo de la banda de conducción (LUMO).

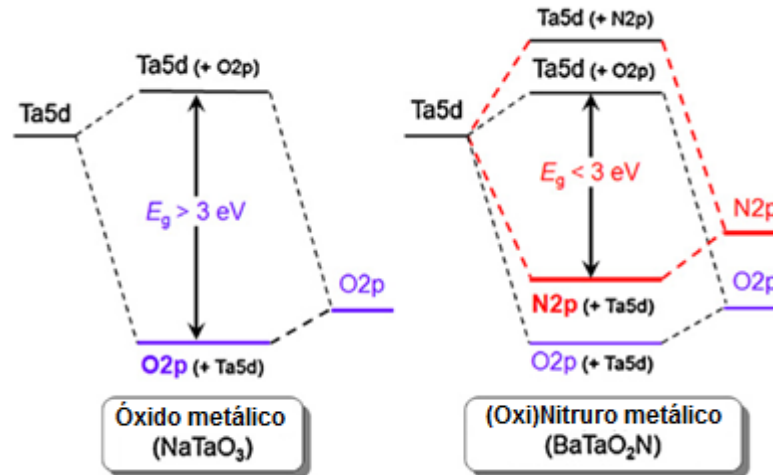


Figura 2.15 Esquemas de las bandas estructurales del metal NaTaO_3 y el (oxi)nitruro BaTaO_2N [42].

El HOMO del (oxi)nitruro tiene un potencial energético mayor que el del óxido correspondiente debido a la contribución de los orbitales N2p , lo que provoca que la banda prohibida disminuya lo suficiente para responder en luz visible ($< 3 \text{ eV}$).

Particularmente algunos (oxi)nitruros que contienen cationes de metales de transición pueden ser fácilmente obtenidos calentando el óxido metálico correspondiente haciéndole pasar un flujo de amoníaco, normalmente en el intervalo de 1073 K y 1273 K [68,69]. En el trabajo más reciente Domen y colaboradores, publica los espectros de reflectancia difusa de varios oxinitruros (SrTaO_2N , TaON , LaTiO_2N , Ta_3N_5) y oxisulfuros ($\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{Ln}=\text{Pr}$, Nd , Sm , Gd , Tb , Dy , Ho y Er) a quienes les corresponde una configuración electrónica d^0 . Por lo tanto, estos compuestos son capaces de absorber entre $500\text{-}750 \text{ nm}$ y tienen banda de energía prohibida en el intervalo de 1.7 a 2.5 eV . Por lo tanto estos materiales son capaces de reducir compuestos orgánicos, colorantes o agua en presencia de luz ultravioleta [70].

2.3.3.2 Compuestos con Configuración tipo d^{10}

Como se mencionó en el punto 2.3.1.1, los semiconductores que contienen cationes metálicos tipo d^{10} llevan ventaja como fotocatalizadores, comparados con los materiales con configuración electrónica d^0 , debido a su estructura electrónica de bandas. De ahí la importancia de estudiar a los oxinitruros y oxisulfuros con configuración d^{10} como eficientes fotocatalizadores potenciales para la reacción del rompimiento del agua.

J. Sato et al., verificaron en 2005, la baja producción de H_2 en luz visible empleando compuestos no-óxidos. En específico los nitruros con cationes metálicos con configuración d^{10} , cuyos valores de banda prohibida fueron cercanos a 2.1 eV, con excepción del $\beta\text{-Ge}_3\text{N}_4$ que tiene cerca de 3.8 eV de banda prohibida. Este material fue dopado con RuO_2 para incrementar la actividad; sin embargo, la actividad catalítica hacia la producción de hidrogeno no fue la esperada [69,71], además que por su alto valor de E_g solo fue capaz de trabajar en la región UV.

Domen y colaboradores en 2005 reportaron que la solución solida de GaN y ZnO, representada como $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_2)$, es un catalizador estable capaz de promover el rompimiento de la molécula del agua en H_2 y O_2 en luz visible cuando es impregnada con RuO_2 . Dado que el GaN y el ZnO tienen estructura wurzita y parámetros de celda similares, en consecuencia es posible la obtención de una solución solida por la ruta convencional (1200°C). La composición química del $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_2)$ es controlada cambiando las condiciones de nitridación y el análisis elemental revela que la relación Ga/N y Zn/O es cerca a 1. Además por el análisis de difracción de electrones se mostro que el nitrógeno sustituye al oxígeno el cual no provoca una distorsión importante en la estructura [72].

Tomando en consideración que el ancho de banda del GaN y del ZnO es mayor a 3.0 eV, es posible pensar que el ancho de banda de la solución sólida debe exceder 3 eV. Pero de forma interesante el $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_2)$ absorbe en la región visible.

Estos resultados ponen en evidencia que es posible el rompimiento de la molécula del agua por la acción de la luz, a pesar que la cantidad de Hidrógeno no sea suficiente para aplicaciones de alto impacto. Por lo tanto, el estudio de otros materiales de tipo no-óxidos, como el GaN, prometen características funcionales interesantes al combinarse con iones bimetálicos como Mg^{2+} , Zn^{2+} [73]. Esta modificación podría aumentar la producción de hidrógeno además de emplearse como electrodo en reactores electroquímicos para la obtención de hidrógeno[74,75].

Otras alternativas para mejorar el desempeño de estos materiales es por medio de la modificación de sus propiedades fisicoquímicas empleando métodos de química suave. W.-Q. Han et al. Reporta la obtención del GaN:ZnO a menor temperatura. Sin embargo los valores de energía de banda prohibida y estructural son las mismas características pero desde el punto de vista morfológico los materiales son completamente diferentes lo que resulta interesante para esta aplicación [76].

2.4 Propiedades de los Materiales GaN:ZnO

2.4.1 Nitruro de Galio

Los semiconductores de nitruro de Galio y sus aleaciones (AlGaN, InGaN) han surgido en la última década como materiales más prometedores en el campo de los dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango del azul al ultravioleta. En 1995, el profesor Nakamura fabrico los primeros emisores de luz (light emitting diodes:LEDs) basados en nitruros y hasta la fecha estos dispositivos han proporcionado los resultados importantes.

Como se menciona en la bibliografía, el GaN y otros compuestos tienen una banda prohibida directa que es conveniente para los dispositivos emisores de luz azul. El valor de la energía de banda prohibida de estos materiales a temperatura ambiente se extiende a partir de 1.9 eV para el InN y hasta 3.4 para el GaN. De modo que la capacidad de producir dispositivos emisores de luz que cubran la región espectral del naranja al ultravioleta, hace que estos materiales sean atractivos; El hecho de poder controlar la concentración de nitrógeno que permita disminuir el ancho de banda ha estimulado el desarrollo de heteroestructuras de tipo $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_2)$ para láseres semiconductores aplicados al desarrollo de celdas solares de alta eficiencia.

Por lo tanto en esta sección se mencionaran las propiedades fisicoquímicas y ópticas y electrónicas más importantes del GaN ZnO y ZnO:GaN que permiten visualizar a este material como un electrofotocatalizador potencial para la producción de hidrógeno.

2.4.1.1 Propiedades fisicoquímicas.

El nitruro de galio se presenta en tres formas cristalinas (Ver figura 2.16): las estructuras de tipo wurtzita, blenda y NaCl. La más estable termodinámicamente es la estructura de tipo wurtzita, mientras que la de tipo NaCl es la variación del GaN a altas presiones [77].

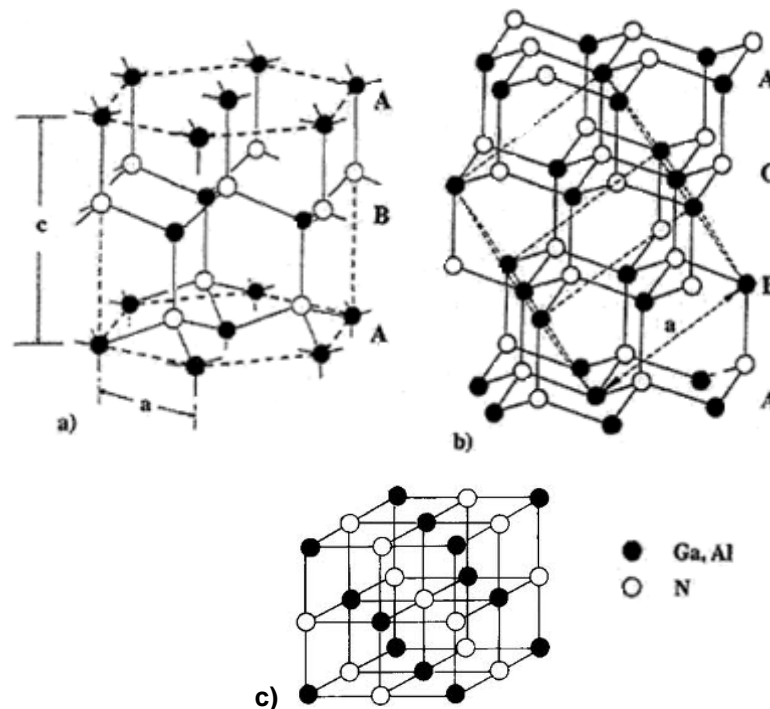


Figura 2.16 Estructuras cristalinas del nitruro de Galio. a) Estructura wurtzita de los nitruros del grupo III (eje vertical en la dirección [001]); b) estructura zinc-blenda cubica de los nitruros del grupo III (eje vertical en la dirección [111]). c) Estructura NaCl.

En el centro de la estructura de tipo wurtzita los átomos de nitrógeno forman un arreglo hexagonal compacto. Los átomos de galio ocupan la mitad de los sitios tetraédricos. Existen dos celdas unitarias de GaN por malla [77].

En la estructura de tipo blenda, los átomos de nitrógeno forman un arreglo cubico centrado en las caras en el cual los átomos de galio ocupan la mitad de los sitios tetraédricos. En cada malla de GaN de esta estructura se presentan cuatro celdas unitarias. Este tipo de arreglo estructural es metaestable y su síntesis requiere de un control preciso de sus parámetros experimentales.

La estructura de tipo NaCl es la variación existente para alta presión. Uno de los efectos de estas condiciones es de favorecer el número de coordinación en el seno de la red de los materiales, lo cual permite establecer esta fase. Esta estructura está compuesta de dos redes de arreglos cubica centrado en las caras de átomos de nitrógeno y de galio. La malla se compone de 4 celdas unitarias de GaN [78].

Tabla 2.1-3. Tabla de propiedades de GaN

Propiedad		Fase		
		Wurtzita	Zinc - Blenda	NaCl
Sistema		Hexagonal compacta	Cubica centrada en la cara	Cubica
Grupo espacial		$P6_3mc$	$F43m$	$Fm3m$
Parámetros de celda	a (Å)	3.189	4.511	-
	c (Å)	5.186	4.511	-
	c/a	1.6336	1	-
	u	0.376	-	-
Temperatura de Fusión (°C)		> 2500	-	-

Muy pocas técnicas permiten la obtención de los monocristales en grandes cantidades. Una de estas técnicas es la llamada H.P.N.S.G (*High Pressure Nitrogen Solution Growth*) desarrollada por el equipo de P. Perlin [78]. Este método necesita de muy altas temperaturas y presiones (1400-1500 C y 1-2 GPa) con el fin de convertir el galio metálico en plaquetas hexagonales de GaN que pueden alcanzar actualmente hasta 12 mm. Otro método que se utiliza actualmente es aquel que utiliza un flujo de Na, desarrollado recientemente por H. Yamane y colaboradores [79]. Por esta técnica se logra disminuir la temperatura pero sobre todo la presión utilizadas para la síntesis (700-800 °C y 5-10 MPa)

gracias a la adición del flujo de Na que “cataliza” la disociación de la molécula de nitrógeno, permitiendo así, el crecimiento de plaquetas hexagonales de 6 mm.

2.4.1.2 Aplicaciones

Los nitruros del grupo III y sus aleaciones han sido considerados durante muchos años como semiconductores ideales para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos que funcionen en el margen azul-ultravioleta (UV). El principal atractivo de estos materiales reside en el hecho de que, sintetizando las aleaciones de los diferentes ternarios, todos con un gap directo, se cubre un amplio espectro de energías, desde los 1.9 eV (rojo) del InN, pasando por 3.4 eV (UVA) del GaN, hasta los 6.2 eV (UVC) del AlN (ver Figura 2.17)

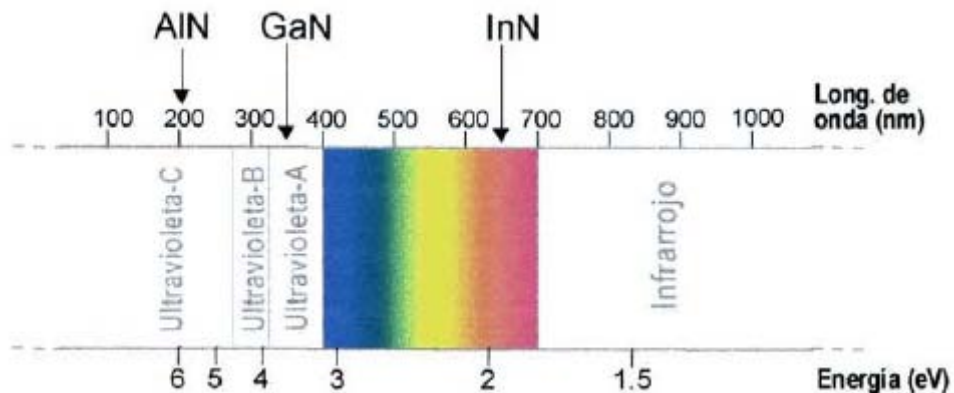


Figura 2.17 Espectro electromagnético, indicando la posición energética del gap de los nitruros del grupo III.

Las longitudes de onda entre el azul y el UV constituyen una región de sumo interés dentro del espectro electromagnético, como se describe más adelante, en las aplicaciones de estos materiales. Otro atractivo de los Nitruros, frente a otros semiconductores de gap ancho, se encuentra en la gran diferencia de

electronegatividad entre el galio y el nitrógeno, que da lugar a un fuerte enlace químico, proporcionando una gran estabilidad y resistencia en ambientes corrosivos y/o de alta temperatura.

Las principales aplicaciones de estos materiales están relacionadas con dispositivos emisores/detectores de radiación en el rango UV. Hoy en día, la mayoría de los dispositivos optoelectrónicos que existen en el mercado funcionan en longitudes de onda desde el infra-rojo hasta el verde. La posibilidad de fabricar diodos electroluminiscentes (LED) que emitan en el azul supone disponer de dispositivos de semiconductor capaces de emitir y detectar los tres colores primarios del espectro visible (RGB). Entre las muchas aplicaciones directas, cabe destacar aquellas relacionadas con las pantallas planas de televisión, paneles luminosos y señales viarias, como semáforos e indicadores luminosos. La gran ventaja de los LEDs frente a las lámparas incandescentes convencionales radica en el tiempo de vida, hasta 10 veces mayor, y en un consumo muy inferior. Otra posibilidad es la utilización del GaN y sus aleaciones para la emisión de luz blanca para iluminación, bien por excitación de fósforos, o por combinación RGB.

El almacenamiento óptico de datos es otra aplicación directa para emisores laser de UV. El tamaño mínimo del haz de un sistema de lectura óptica es proporcional a la longitud de onda λ , y el área de grabación a λ^2 . De esta forma, al disminuir la longitud de onda se aumenta la densidad de grabación de datos según una ley $1/\lambda^2$ a la vez que se reduce el espacio entre datos, incrementándose la velocidad de lectura del disco óptico. Hoy en día, la densidad de información que se obtiene en un sistema óptico con $\lambda=780$ nm es del orden de 80 Mbit.cm^{-2} . Utilizando un laser de emisión azul o UV se podría incrementar esa densidad de un factor cuatro o cinco.

Otro apartado interesante de los Nitruros consiste en la fabricación de detectores de radiación en el rango UV. Las aplicaciones en este campo pasan por sistemas

de comunicaciones espaciales, detectores de ozono y de incendios, respuesta biológica de la piel humana, contaminantes, etc.

Por último, la estabilidad y resistencia en ambientes corrosivos y/o de alta temperatura que presentan estos materiales, hacen de ellos candidatos ideales para dispositivos de electrónica de alta temperatura o de alta potencia, y resistentes a la radiación ionizante.

2.4.2 propiedades físicas del Óxido de Zinc

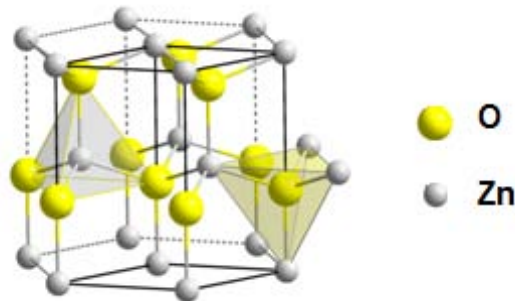


Figura 2.18 Estructura wurtzita para ZnO

El Oxido de Zinc (ZnO) es un material semiconductor de la familia VIB de la tabla periódica. La diferencia de electronegatividad entre los átomos de zinc (1.65 eV) y del oxígeno (3.5 eV) produce una fuerza iónica importante, convirtiendo al ZnO en uno de los materiales más iónicos. Esta propiedad provoca una repulsión importante en su nube de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea la hexagonal tipo wurtzita. En esta estructura los átomos se encuentran suficientemente alejados para compensar sus repulsiones. Cada átomo de zinc se encuentra rodeado por un tetraedro de átomos de oxígeno y viceversa.

La estructura hexagonal tipo wurzita que se muestra en la figura 2.18, y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos de Zinc apilados a lo largo del eje c , con un desplazamiento entre ellos de $0.38c$, siendo c su parámetro de red en la dirección vertical.

Con un ancho de banda prohibida de 3.37 eV, cuenta con propiedades atractivas tales como buenas características piezoeléctricas, conductividad transparente, estabilidad química, biocompatibilidad y buenas propiedades emisoras de luz.

Existe un interés considerable en la investigación de dicho material debido a la fuerte demanda comercial para aparatos optoelectrónicos que operan en la región del azul y del ultravioleta [80]. En particular las nanoestructuras de ZnO han atraído la atención debido a las aplicaciones potenciales en nanotecnologías, como diodos[81,82], transistores[83-85], laser UV[86], sensores químicos[87], y celdas solares[88].

Tabla 2.1-4. Incluir tabla de propiedades del ZnO

Propiedad		Fase		
		Wurtzita	Zinc-Blenda	NaCl
Sistema		Hexagonal compacta	Cubica centrada en la cara	Cubica
Grupo espacial		$P6_3mc$	$F43m$	$Fm3m$
Parámetros de celda	a (Å)	3.2501	-	-
	c (Å)	5.2071	-	-
	c/a	1,6021	4.619	4.271
	u	0.3817	-	-
Temperatura de Fusión (°C)		1975	-	-

2.5 GaN:ZnO

El crecimiento del ZnO sobre GaN es de especial interés debido a las interacciones en las heterouniones formadas por estos dos materiales. Debido a que el ZnO y el GaN tienen el mismo tipo de estructura cristalina (Wurtzita) y una capa de la red desajustada de 1.9%, el ZnO con calidad cristalina puede crecer directamente sobre el GaN sin necesidad de colocar una capa de *buffer*.

Debido a que ambos compuestos tienen altos valores de E_g (>3 eV), era de esperarse que el ancho de banda prohibida de la solución sólida pudiera exceder los 3 eV también. Sin embargo, la sorpresa fue cuando la solución sólida $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ mostro signos de absorción en la región visible.

La solución sólida GaN:ZnO es un nuevo tipo de (oxi)nitruro con una estructura tipo wurtzita y se clasifica como un material que contienen cationes metálicos d_{10} . La presencia de electrones Zn3d y N2p en la última banda de valencia provoca repulsiones p-d para la máxima banda de valencia, lo que resulta en la disminución de la banda prohibida[89]. Es por dicha disminución de la energía de banda prohibida que este semiconductor tiene la propiedad de trabajar en la región visible del espectro de luz.

REFERENCIAS Capítulo 2

- [1] Mustafa Balat, "Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems", International journal of hydrogen energy, 33, 2008, 4013 – 4029.
- [2] J. R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J. K. Nørskov, Hydrogen and synthesis gas by steam and CO₂ reforming, Advanced Catalysis, 47, 2002, 65-139
- [3] I. Wender, Reactions of synthesis gas, Fuel Process. Technol., 48, 1996, 189-297
- [4] B. Fidalgo Fernández, Reformado de metano con CO₂ asistido por microondas, Tesis doctoral, 2010 Universidad de Oviedo, 270
- [5] J.R.H. Ross, Natural gas reforming and CO₂ mitigation, Catalysis Today, 100 (2005) 151-158
- [6] N. Muradov, CO₂-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrogen fuel, Energy Fuels, 12, 1998, 41-48
- [7] M. Haghghi, Z. Sun, J. Wu, J. Bromly, H. L. Wee, E. Ng, Y. Wang, D. Zhang, On the reactions mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char, Proc. Combust. Inst., 31, 2007, 1983-1990
- [8] S. Wang, G. Q. Millar, Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art, Energy Fuels, 10, 1996, 896-904
- [9] Z. X. Cheng, X. G. Zhao 2001, J. L. Li, Q. M. Zhu, Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over a Ni/g-Al₂O₃ catalyst, Applied Catalysis A: General 205, 2001, 31-36, A
- [10] Dominguez, Y. Fernández, B. Fidalgo, J. J. Pis, J.A. Menéndez, Biogas to syngas by microwaves-assisted dry reforming in the presence of char, Energy Fuels, 21, 2007, 2066-2071
- [11] International Energy Agency.
- [12] Greenpeace. Revolución Energética: Perspectiva Mundial de la Energía Renovable. 2008. Disponible en: <http://www.greenpeace.org/raw/content/mexico/prensa/reports/r-evoluci-n-energetica- persp.pdf>.

- [13] Red Mexicana de Bioenergía. Libro Blanco de Bioenergía en México, 2005
- [14] CONAE. Op. Cit. Pág. 13
- [15] J. L. García-Morales, L.I. Romero, D. Sales, Valorización energética de la biomasa: Aplicación en la Industrias del Sector agroalimentario, Bol. Inf. CIDUE (ISSN 1885-5237), (2008) 1-21
- [16] "Biomasa: Digestores anaerobios" ISBN-13:978-84-96680-21-0, 2007, 43
- [17] Asociación Mexicana de Energía Eólica. Disponible en: <http://www.amdee.org>.
- [18] A. Fuentes Toledo, Generación eoloelectrica con almacenamiento de hidrógeno, Tesis de Doctorado, UNAM 2007
- [19] H. C. H Armstead, Geothermal Energy: its past, present and future contributions to the energy needs of man, Spon Press 2ed (1983) 448
- [20] Dickson & Fanelli, Geothermal Energy: Utilization and Technology. Earthscan Publication, 226 (2005)
- [21] E. Santoyo-Gutiérrez, I. S. Torres-Alvarado, "Escenario futuro de explotación de la energía geotérmica: hacia un desarrollo sustentable" Revista Digital UNAM (ISSN:1067-6079) 11 (2010) 1-26.
- [22] Dickson & Fanelli, ¿Que es la energía geotérmica? Instituto di geoscienze e georisorse, CNR, Pisa Italia, International Geothermal Assosiation, (2004) 62
- [23] Massachusetts Institute of Technology, The future of Geothermal Energy: Impact of Enhanced Geothermal Systems on the US in the 21st Century. USA, 372
- [24] A. Kagel, K. Gawell, promoting geothermal energy : air emissions comparison and externality analysis The Electricity Journal, 18 (2005) 90-99
- [25] I. B. Fridleifsson *et al.*, The posible role and contribution of geothermal energy to the mitigation of climate change: IPCC Scope Meeting on Renewable Energy Source, Proceedings, Germany (2008) 59-80
- [26] J. W. Lund, D. H. Freeston, T. L. Boyd, Direct utilization of geothermal Energy 2010 worldwide review. Proc.of the World Geothermal Congress) Bali, Indonesia (2010) 23
- [27] H. Muraoka, T. Uchida, M. Sasada, M. Yagi, K. Akaku, M. Sasaki, K. Yasukawa, S. Miyazaki, N. Doi, S. Sato, K. Sato, S. Tanaka, Deep geothermal resources survey program: igneous, metamorphic and hydrothermal processing in a well encountering 500°C, Geothermics, 27 (1998) 507-534

- [28] Secretaría de Energía, México
- [29] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". *Nature* 238, 1972, 37-38.
- [30] Kazuhiko Maeda and Kazunari Domen. "New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light". *J. Phys. Chem. C*, 111-22, 2007, 7851–7861.
- [31] W. Hyuk Suh, K. S. Suslick, G. D. Stucky, Y-H. Suh, *Nanotechnology, nanotoxicology and neuroscience, Progress in Neurobiology*, 87 (2009) 133-170
- [32] G. Alonso-Núñez, *Nanoquímica: Ingeniería de materiales, Mundo Nano*, 1, 2008, 45-50
- [33] J. Zhu, M. Zach, "Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production", *Current Opinion in Colloidal and Interface Science*; 14, 2009, 260-269.
- [34] Domen K., Kudo A., Onishi T. "Mechanism of photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ over NiO-SrTiO₃". *J.Catal.* 1986, 102-92.
- [35] X. Chen and S. S. Mao, *Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications, Chem. Rev.*, 107-7, 2007, 2891–2959.
- [36] Igor Yu. Denisyuk, Mari Iv. Fokina, *Libro de ciencias de materiales: A review of high nanoparticles concentration composites: semiconductor and high refractive index materials.*
- [37] R. Abe, *Recent Progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry review*, 11, 2010, 179-209.
- [38] Akihiko Kudo, Akira Tanaka, Kazunari Domen, Ken-ichi Maruya, Ken-ichi Aika, Takaharu Onishi. "Photocatalytic decomposition of water over NiO-K₄Nb₆O₁₇ catalyst". *Journal of Catalysis*, 111-1, 1988, 67-76.
- [39] A. Kudo, K. Sayama, A. Tanaka, K. Asakura, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi. "Nickel-loaded K₄Nb₆O₁₇ photocatalyst in the decomposition of H₂O into H₂ and O₂: Structure and reaction mechanism". *Journal of Catalysis*, 120-2, 1989, 337-352.
- [40] Yasunobu Inoue, Toyoyuki Kubokawa, Kazunori Sato. "Photocatalytic activity of alkali-metal titanates combined with ruthenium in the decomposition of water". *J. Phys. Chem.*, 95-10, 1991, 4059–4063
- [41] A. Kudo, R. Niishiro, A. Iwasa, H. Kato, *Chem. Phys*, 339 (2007) 104-110

[42] Kazuhiko Maeda. "Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12, 2011, 237–268

[43] T. Mitsuyama, A. Tsutsumi, S. Sato, K. Ikeue, M. Machida, Relationship between interlayer hydration and photocatalytic water splitting of $A'_{1-x}Na_xCa_2Ta_3O_{10} \cdot nH_2O$ (A=K and Li) *Journal of Solid State Chemistry*, 181: 6 (2008)1419-1424

[44] Hideki Kato, Akihiko Kudo, Photocatalytic watersplitting into H₂ and O₂ over various tantalate photocatalysts, *Catalysis Today*, 78 (2003) 561-569

[45] Yasunobu Inoue. "Photocatalytic water splitting by RuO₂-loaded metal oxides and nitrides with d⁰- and d¹⁰-related electronic configurations". *Energy Environ. Sci.*, 2, 2009, 364-386.

[46] J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue. "Photocatalytic water decomposition by RuO₂-loaded antimonates, M₂Sb₂O₇ (M=Ca, Sr), CaSb₂O₆ and NaSbO₃, with d¹⁰ configuration". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148-1–3, 2002, 85-89.

[47] J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue. "Photocatalytic activities for water decomposition of RuO₂-loaded AlnO₂ (A=Li, Na) with d¹⁰ configuration". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158-2–3, 2003, 139-144.

[48] J. Sato, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue. "New Photocatalyst Group for Water Decomposition of RuO₂-Loaded p-Block Metal (In, Sn, and Sb) Oxides with d¹⁰ Configuration". *J. Phys. Chem. B*, 105-26, 2001, 6061–6063.

[49] J. Sato, H. Kobayashi, Y. Inoue. "Photocatalytic Activity for Water Decomposition of Indates with Octahedrally Coordinated d¹⁰ Configuration. II. Roles of Geometric and Electronic Structures". *J. Phys. Chem. B*, 107, 2003, 7970-7975.

[50] J. Sato, H. Kobayashi, K. Ikarashi, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue. "Photocatalytic Activity for Water Decomposition of RuO₂-Dispersed Zn₂GeO₄ with d¹⁰ Configuration". *J. Phys. Chem. B*, 108-14, 2004, 4369–4375.

[51] N. Arai, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Shimodaira, H. Kobayashi, Y. Inoue, K. Sato. "Photocatalytic Activity for Overall Water Splitting of RuO₂-Loaded Y_xIn_{2-x}O₃ (x = 0.9–1.5)". *J. Phys. Chem. C*, 112-13, 2008, 5000–5005.

[52] Akihiko Kudo, Ikko Mikami. "Photocatalytic activities and photophysical properties of Ga_{2-x}In_xO₃ solid solution". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 1998, 2929-2932.

- [53] Takashi Yanagida, Yoshihisa Sakata, Hayao Imamura. "Photocatalytic Decomposition of H_2O into H_2 and O_2 over Ga_2O_3 Loaded with NiO ". *Chemistry Letters*, 33-6, 2004, 726.
- [54] Richard Williams. Becquerel Photovoltaic Effect in Binary Compounds. *J. Chem. Phys.* 32, 1960, 1505.
- [55] Arthur B. Ellis, Steven W. Kaiser, Jeffrey M. Bolts, Mark S. Wrighton. "Study of n-type semiconducting cadmium chalcogenide-based photoelectrochemical cells employing polychalcogenide electrolytes". *J. Am. Chem. Soc.*, 99-9, 1977, 2839–2848.
- [56] Jean-Marie Herrmann, Jean Disdier, Pierre Pichat. "Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination". *Chemical Physics Letters*, 108-6, 1984, 618-622.
- [57] Hideki Kato and Akihiko Kudo "Visible-Light-Response and Photocatalytic Activities of TiO_2 and SrTiO_3 Photocatalysts Codoped with Antimony and Chromium". *J. Phys. Chem. B*, 106-19, 2002, 5029–5034.
- [58] Ryo Niishiro, Ryoko Konta, Hideki Kato, Wang-Jae Chun, Kiyotaka Asakura, and Akihiko Kudo. "Photocatalytic O_2 Evolution of Rhodium and Antimony-Codoped Rutile-Type TiO_2 under Visible Light Irradiation". *J. Phys. Chem. C*, 111-46, 2007, 17420–17426.
- [59] Tatsuya Ishii, Hideki Kato, Akihiko Kudo. " H_2 evolution from an aqueous methanol solution on SrTiO_3 photocatalysts codoped with chromium and tantalum ions under visible light irradiation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163-1–2, 2004, 181-186.
- [60] Toshitatsu Ikeda, Tomonori Nomoto, Kazuo Eda, Yasuhisa Mizutani, Hideki Kato, Akihiko Kudo, and Hiroshi Onishi. "Photoinduced Dynamics of TiO_2 Doped with Cr and Sb". *J. Phys. Chem. C*, 112-4, 2008, 1167–1173.
- [61] S. Ogura, M. Konho, K. Sato, Y. Inoue, *Appl. Surface Sci.*
- [62] T. Kanata, Y. Furumi, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1063
- [63] Asako Kasahara, Kota Nukumizu, Go Hitoki, Tsuyoshi Takata, Junko N. Kondo, Michikazu Hara, Hisayoshi Kobayashi, and Kazunari Domen. "Photoreactions on LaTiO_2N under Visible Light Irradiation". *J. Phys. Chem. A*, 106- 29, 2002, 6750-6753
- [64] Asako Kasahara, Kohta Nukumizu, Tsuyoshi Takata, Junko N. Kondo, Michikazu Hara, Hisayoshi Kobayashi, and Kazunari Domen. " LaTiO_2N as a

Visible-Light (≤ 600 nm)-Driven Photocatalyst". J. Phys. Chem. B, 107-3, 2003, 791–797.

[65] Daisuke Yamasita, Tsuyoshi Takata, Michikazu Hara, Junko N. Kondo, Kazunari Domen. "Recent progress of visible-light-driven heterogeneous photocatalysts for overall water splitting". Solid State Ionics, 172- 1–4, 2004, 591-595.

[66] Akio Ishikawa, Yoko Yamada, Tsuyoshi Takata, Junko N. Kondo, Michikazu Hara, Hisayoshi Kobayashi, and Kazunari Domen. "Novel Synthesis and Photocatalytic Activity of Oxysulfide $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ". Chem. Mater., 15-23, 2003, 4442–4446.

[67] Akio Ishikawa, Tsuyoshi Takata, Tadaaki Matsumura, Junko N. Kondo, Michikazu Hara, Hisayoshi Kobayashi, and Kazunari Domen. "Oxysulfides $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ as Stable Photocatalysts for Water Oxidation and Reduction under Visible-Light Irradiation". J. Phys. Chem. B, 108-8, 2004, 2637–2642.

[68] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga. "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides". Science, 293, 2001, 269-271.

[69] Akihiko Kudo, Yugo Miseki. "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting", Chem. Soc. Rev., 38, 2009, 253–278

[70] K. Domen, M. Hara, J.N. Kondo, T. Takata, A. Kudo, H. Kobayashi, Y. Inoue, New aspects of heterogeneous photocatalysts for water decomposition, Korean J. Chem. Eng. 18:6 (2001) 862-866

[71] Sato J., Saito N., Yamada Y., Maeda K., Takata T., Kondo J., Hara M., Kobayashi H., Domen K., Inoue Y. "RuO₂-Loaded β -Ge₃N₄ as a Non-Oxide Photocatalyst for Overall Water Splitting", J. AM. CHEM. SOC., 127, 2005, 4150-4151.

[72] Maeda K., Takata T., Hara M., Saito N., Inoue Y., Kobayashi H., Domen K. "GaN:ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting", J. AM. CHEM. SOC., 127, 2005, 8286-8287. (19)

[73] Wenfeng Shangguan. "Hydrogen evolution from water splitting on nanocomposite photocatalyst, Science and Technology of Advanced Materials, 8, 2007, 76–81.

[74] Zhu J, Zäch M, Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production, Curr Opin Colloid Interface Sci. 14-4, 2009, 260-269.

[75] Wei-Qiang Han, Zhenxian Liu, and Hua-Gen Yul. "Synthesis and optical properties of GaN/ZnO solid solution nanocrystals". Appl. Phys. Lett. 96-1, 2010, 83-112.

[76] Common crystal structure of group III nitride, I. AKASAKI and H. AMANO, Properties of group III nitride, 1994, J. EDGAR, Publication INSPEC, Datareview series n°11, p3-6

[77] Common crystal structure of the group III nitrides, M. LESZCZYNSKI, Properties, processing and applications of gallium nitride and related semiconductors, 1998, J. EDGAR, S. STRITE, I. AKASAKI, H AMANO and C. WETZEL, Publication INSPEC, Datareview series n°23, p3-5

[78] P. Perlin, I. Gorczyca, N. E. Christensen, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski. "Pressure studies of gallium nitride: crystal growth and fundamental electronic properties", Phys. Rev. B, 45-23, 1992, 13307-13313.

[79] H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke, F. J. Disalvo. "Preparation of GaN single crystals using a Na flux", Chem. Mater., 9, 1997, 413-416.

[80] Wenqin Peng, Shengchun Qu, Guangwei Cong, and Zhanguo Wang. "Synthesis and Structures of Morphology-Controlled ZnO Nano- and Microcrystals". Crystal Growth & Design, 6-6, 2006, 1518–1522.

[81] W. I. Park, G. C. Yi. "Electroluminescence in n-ZnO Nanorod Arrays Vertically Grown on p-GaN". Advanced Materials, 16-1, 2004, 87–90.

[82] R. Konenkamp, R.C.Word, C. Schlegel, "Vertical nanowire light-emitting diode". Appl. Phys. Lett. 85, 2004, 6004.

[83] Josh Goldberger, Donald J. Sirbully, Matt Law, and Peidong Yang. "ZnO Nanowire Transistors". J. Phys. Chem. B, 109-1, 2005, 9–14.

[84] Hou T. Ng, J. Han, Toshishige Yamada, P. Nguyen, Yi P. Chen, and M. Meyyappan. "Single Crystal Nanowire Vertical Surround-Gate Field-Effect Transistor". Nano Lett., 4-7, 2004, 1247–1252.

[85] W.I. Park, J.S. Kim, G.-C. Yi, H.J. Lee, "ZnO nanorod logic circuits", Adv. Mater. 17, 2005, 1393.

[86] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y.Wu, H. Kind, E.Weber, R. Russo, P. Yang. "Room temperature ultraviolet nanowire nanolasers, Science, 292, 2001, 1897-1899.

[87] Z. Fan, J.G. Lu, "Gate-refreshable nanowire chemical sensors". Appl. Phys. Lett. 86, 2005, 123510.

[88] J.B. Baxter, E.S. Aydil, "Nanowire-based dye-sensitized solar cells". Appl. Phys. Lett. 86-5, 2005, 053114.

[89] Jiahui Kou, Zhaosheng Li, Yong Guo, Jun Gao, Ming Yang, Zhigang Zou. "Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in GaN:ZnO solid solution-assisted process: Direct hole oxidation mechanism". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 325-1-2, 2010, 48-54.

CAPITULO 3:

Metodología

Experimental

CAPÍTULO 3: Metodología Experimental

3.1 Introducción

Actualmente el diseño de los materiales no solamente requiere que sus propiedades fisicoquímicas sean eficientes en su aplicación sino además que el método de preparación sea sustentable con el medio ambiente. Por lo tanto, en este trabajo se propone la ruta hidrotermal como alternativa para preparación de nanomateriales nitrogenados. En la primera parte de este trabajo se describen los fundamentos y antecedentes de la ruta hidrotermal para enseguida dar paso a la metodología de preparación de nano-compuestos no óxidos de tipo Nitruro de Galio (GaN) con el objetivo de obtener materiales con propiedades funcionales y emplearlo como electro-fotocatalizadores bajo la acción de luz UV y electricidad. Con la finalidad de potenciar sus propiedades electro-fotocatalíticas el GaN fue impregnado con diferentes cantidades de ZnO buscando incrementar su potencial fotocatalítico.

En esta sección también se describen los procedimientos empleados para llevar a cabo los análisis de caracterización fisicoquímica y electroquímica por las diferentes técnicas analíticas. La Difracción de Rayos X y los análisis térmicos permitirán identificar la temperatura a la cual el material es térmicamente estable. Para conocer las propiedades superficiales del GaN se apoyó en el análisis de fisisorción de nitrógeno. Mientras que la morfología y el tamaño de partícula se llevó a cabo por Microscopía Electrónica de Barrido y de Trasmisión. Por parte de la caracterización electroquímica el análisis de potencial a circuito abierto permitió identificar la zona de reducción del material además de su respectiva activación.

En la última parte de este capítulo se describen las características de los sistemas de reacción con la finalidad de identificar los materiales más apropiados para aplicaciones en reacciones REDOX inducidas (foto)-electroquímicamente como en la evolución de Hidrogeno (HER, *Hydrogen evolution reaction*). Para la reacción de producción de hidrógeno se construyó un sistema artesanal para tal efecto mismo que está fundamentado en los principios y leyes de la electroquímica y termodinámica de ingeniería básica.

3.2 El Método Hidrotermal y su Fundamento.

El término hidrotermal es de origen puramente geológico. Este término fue usado por primera vez en Inglaterra por Roderick Murchison (1792-1871) para describir la acción del agua a temperatura y presión elevada, haciendo hincapié en las reacciones que se llevan a cabo en la corteza de la tierra, las cuales son responsables de la formación de muchos tipos de rocas y minerales. Es conocida por los grandes monocristales formados en la naturaleza y algunos de los más grandes cristales monocristales creados por el hombre han sido elaborados bajo el esquema hidrotermal. El proceso hidrotermal se define como reacciones homogéneas y heterogéneas en presencia de solventes acuosos o mineralizadores (no acuosos) bajo alta temperatura y presión para disolver o recristalizar materiales que son relativamente insolubles a condiciones Normales. Byrappa y Yoshimura (2001) definieron “hidrotermal” como cualquier reacción química homogénea o heterogénea en presencia de un solvente (acuoso o no-acuoso) con temperatura mayor a la del ambiente y una presión mayor que 1 atm en un sistema cerrado [1]. Sin embargo aun existe confusión con respecto al correcto uso del término hidrotermal. Por ejemplo, algunos químicos prefieren usar “solvotermal”, refiriéndose a cualquier reacción química en presencia de un solvente no-acuoso o algún solvente en condiciones supercríticas o muy cercanas a éstas.

Varios investigadores llaman al proceso hidrotermal, proceso verde sin embargo en los últimos 50 años se ha desarrollado diferentes métodos para la preparación de materiales adecuados a las necesidades de los consumidores y de bajo costo. Dentro de los métodos más utilizados se encuentran las rutas de química suave; que implican el uso precursores y condiciones de síntesis accesibles y amigables con el medio ambiente. Entre los métodos más empleados se encuentra los métodos de sol-gel [2], el método de precipitación [3], el enfoque químico coloidal [4], el método hidrotermal [3], la ruta de sonoquímica[5], la ruta por microondas [3], además de rutas más sofisticadas como la molienda mecánica, las aleaciones

mecánicas, pulverización mecánica, la pirolisis, el procesos de electrodeposición o la síntesis por plasma, etc. [6]. Entre estos procesos, el hidrotermal contribuye con menos del 6% [7]. A pesar que cada una de estas rutas tiene sus ventajas, el método hidrotermal sobresale por el uso de bajas temperaturas y altas presiones que permite obtener las fases interés *in-situ* con las propiedades fisicoquímicas deseadas. Aún con los materiales más difíciles o complejos.

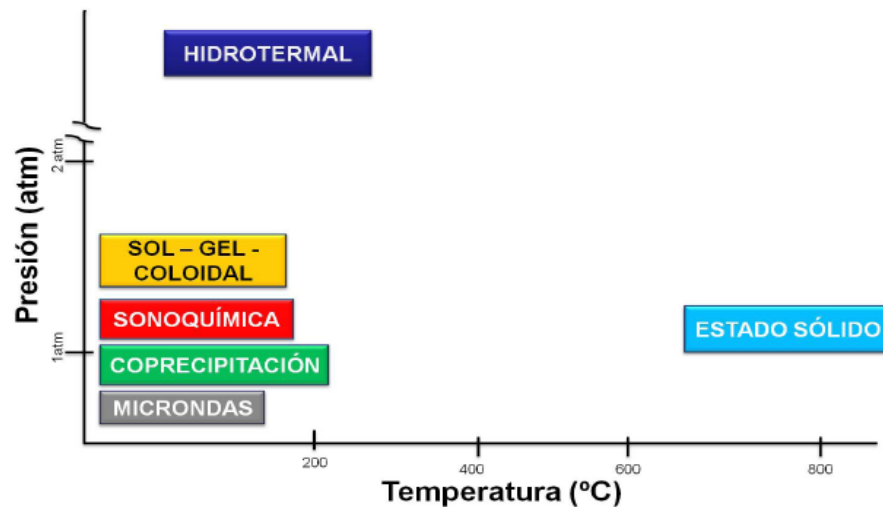


Figura 3.1 Ventajas del método hidrotermal con respecto a otras rutas de síntesis.

Una de las variables claves en la ruta hidrotermal esta en los solventes el cual bajo condiciones termodinámicas se transforma en un fluidos en estado súper critico (SCF); es decir provee un medio excelente para el procesamiento de nanopartículas, ya que permiten la variación de la tasa de reacción y el equilibrio por medio del cambio en la constante dieléctrica y la densidad del solvente con respecto a la presión y temperatura, lo que da como resultado mayores tasas de reacción y menores tamaños de partícula. La técnica de hidrotermal es ideal para el procesamiento de polvos muy finos con altos niveles de pureza, estequiometria controlada, alta calidad, distribución del tamaño de partícula uniforme, morfología controlada, uniformidad, menor cantidad de defectos, partículas más densas, alta cristalinidad, excelente reproducibilidad, microestructura controlada, alta reactividad, etc.

El proceso antes definido, cuenta con muchas ventajas sobre los procesos convencionales de síntesis como el ahorro de energía, simplicidad, efectividad en costos, mejor control de la nucleación, cero emisiones (ya que la reacción se lleva a cabo en un contenedor cerrado), mayor dispersión, mayor tasa de reacción, mejor control de la forma, y en presencia del solvente apropiado podemos utilizar temperaturas bajas de operación. Aunque el proceso implica un poco más de tiempo de reacción comparado con los procesos de depositación por vapor o molienda, proporciona partículas altamente cristalinas con un mejor control sobre el tamaño y la forma de las mismas.

La figura 3.2 muestra las diferencias más notables entre los productos obtenidos por la ruta tradicional de estado sólido (molienda) y por el método de Hidrotermal.

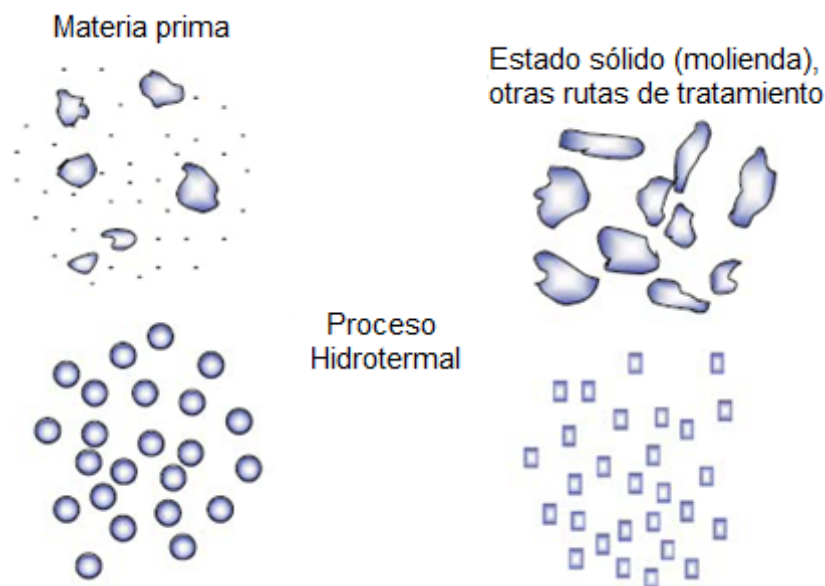


Figura 3.2 Diferencias morfológicas entre los productos obtenidos por molienda o Sintering (Firing) y por el método de Hidrotermal [8].

En años recientes se ha puesto mucha atención en la química de solución hidrotermal a través de cálculos termodinámicos, lo que facilita la selección del solvente apropiado y del rango apropiado de presión-temperatura, lo cual no solo

ayuda en la síntesis de los productos, sino que además controla el tamaño y la forma con una reducción significativa en el tiempo de la parte experimental. [9]

3.2.1 Historia de la Tecnología Hidrotermal

E. T. Schafthaul fue el primero en usar el método hidrotermal para preparar nanopartículas de cuarzo en un digestor en 1845 [10]. Seguido de esto, la síntesis de varios silicatos, hidróxidos y óxidos empezaron a producirse. Para el año 1900 más de 150 cristales ya se había preparado incluyendo al diamante [11]. Las aplicaciones comerciales de la técnica hidrotermal surgieron en 1908 cuando K. J. Bayer utilizó el mineral de bauxita bajo condiciones hidrotermales para la obtención de aluminio [12]. Esta síntesis abrió una nueva línea de investigación en el área de metalurgia o para el crecimiento de cristales y el estudio del equilibrio entre fases, etc. Durante la década de 1970 a 1980 se desarrollaron investigaciones acerca de la nucleación hidrotermal a base de multienergía en Estados Unidos y Japón.

A pesar del enfoque que anteriormente se le daba a la tecnología de los procesos hidrotermales era exclusivo para el crecimiento de cristales en bulto. Los primeros materiales que se crecieron de esta forma fueron el cuarzo, seguido por un amplio rango de especies minerales como el rubí, corundo, y muchos otros silicatos, carbonatos, fosfatos, sulfatos, etc. A pesar de esto, el éxito del método hidrotermal estaba limitado al crecimiento de cristales de cuarzo. Más de 5,000 kg de cuarzo se producen en una sola corrida de una autoclave de gran tamaño. Al día de hoy, ningún otro cristal ha alcanzado el tamaño y la cantidad del cuarzo producido en una simple corrida que utilizando la ruta hidrotermal. Actualmente la diversidad de la producción comercial de grandes mono-cristales por este método sigue restringido al cuarzo, cuarzo coloreado, esmeralda, corundo, rubí, etc. Pero en los últimos años ha incrementado el interés por utilizar esta misma tecnología para el

crecimiento de cristales como ZnO, GaPO₄, GaN y Langesita. Estos cuatro materiales están clasificados como materiales estratégicos debido a sus propiedades excepcionales.

En la tabla 3.2-1 se muestran los avances más importantes en los procesos hidrotermales aplicados a la obtención de materiales.

Tabla 3.2-1 Desarrollo histórico del método hidrotermal.

Proceso o área de conocimiento	Periodo	Ejemplo
Hidrometalurgia	1900	Au ₂ (SO ₄) ₃ , Au ₂ O ₃
Síntesis de cristales y crecimiento de cristales.	1940	Cuarzos, fluoruros, etc.
Formación de cristales con temperatura de composición, forma y tamaños controlados.	1970	ZrO ₂ , BaTaO ₃ , hidroxiapatita
Alambres	1980	Hidroxiapatita, MgSO ₄
Películas cristalinas	1980	BaTaO ₃ , LiNbO ₃ , LiNiO ₂
Combinación con electro, foto-,mecano, electroquímico, etc.	1970-1980	Síntesis de materiales
Orgánicos y biomateriales	1980	Hidrólisis, extracción
Procesos continuos	1990	Síntesis, extracción
Patrones y patentes	2000	Síntesis y fijación

3.2.2 La tecnología hidrotermal y su impacto en la nanotecnología.

Los nanomateriales son conocidos por sus propiedades únicas en los ámbitos mecánico, químico, físico, térmico, eléctrico, óptico, magnético y también por el área superficial específica, lo que los define como nanoestructuras, nanoelectrónicos, nanobiotecnología, etc. En la última década una gran variedad de nanomateriales y dispositivos con nuevas capacidades han sido desarrollados utilizando nanopartículas basadas en óxidos metálicos, cerámicos, silicatos, orgánicos, polímeros, etc. Una de las propiedades más importantes de los materiales en tamaño nanométrico es el cambio en sus propiedades físicas. Las nanopartículas poseen propiedades ópticas y magnéticas no observadas en las propiedades del material en bulto (*bulk*). Debido al substancial incremento en la fracción de átomos en la superficie y el incremento en la participación de los efectos de la superficie, no solo las propiedades ópticas sino además otras características de los materiales también se vuelven dependientes del tamaño y la forma de la nanopartícula. Las nanopartículas poseen propiedades ópticas y electrónicas únicas, las cuales no se observan en las mismas muestras con tamaños mayores.

Un reto mayor en la ciencia de los nanomateriales es el control exacto del tamaño y la forma, que a su vez esta directamente ligado con el método de síntesis empleado. Las nanopartículas pueden ser obtenidas de una gran variedad de procesos, incluyendo la conversión de sólido a sólido o líquido a sólido o gas a sólido. De ahí que técnicas de síntesis como la hidrotermal obtienen una gran importancia como herramienta para la fabricación de nanomateriales. El conocimiento sobre la nucleación, cristalización y el mecanismo de crecimiento de los nanocristales en la solución son sumamente complicadas y aun no contamos con los conocimientos suficientes como para describirlas.

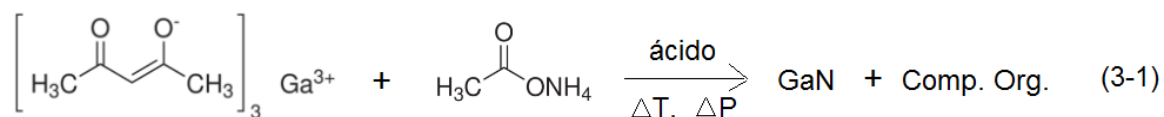
A partir de la revisión anterior se puede concluir que la vida hidrotermal es una herramienta poderosa en la elaboración de materiales debido a que las condiciones que emplean son “suaves” comparadas con los métodos convencionales que utilizan alta temperatura, además de que permite la producción de partículas y cristales con propiedades controladas. Si a partir de la combinación de la tecnología hidrotermal y la nanotecnología se puede solucionar muchos problemas asociados con el proceso de materiales avanzados obtenidos en el siglo XXI. Entonces, el alcance interdisciplinario será una solución efectiva para las futuras estrategias en los procesos de producción de materiales, los que no solo serán beneficiados por la reducción de costos sino también en materia ambiental. En conclusión todas estas ventajas presentan una gran perspectiva para la tecnología hidrotermal del siglo en curso, para la obtención de materiales avanzados.

3.3 Metodología de síntesis

3.3.1 Síntesis de Fotoelectrocatalizadores

El Nitruro de Galio se preparó por la ruta Hidrotermal utilizando Acetil-acetato de Galio (Aldrich, 99.99%) y Acetato de Amonio (Aldrich, 98%) como precursores en relación 1:1 en peso. En un matraz de tres bocas se preparó una mezcla de benceno (DEQ, 99.7%) con de isopropanol (OmniSolv, 99.98%) en relación 9:1 en volumen, enseguida se agregó el Acetato de Amonio y se colocó el recipiente sobre una parrilla con agitación vigorosa y temperatura de 50 °C. Posteriormente se ajustó el pH a 2 para asegurar la disolución empleando HNO₃ (DEQ), una vez que se aseguró la completa disolución del Acetato de Amonio se agregó el precursor de Galio y se agitó durante 24 h. Al finalizar el tiempo de agitación la solución se colocó en una autoclave PARR y se llevó hasta 240 °C en un horno durante 72 h. A continuación se dejó enfriar la autoclave hasta temperatura ambiente y se recuperó el material sintetizado, el cual se lavó tres veces con acetona para finalmente secarlo a 100 °C por 12 h. La metodología anteriormente descrita, se muestra en la figura 3.3.

Como ya mencionamos anteriormente, la química de las reacciones por el método Hidrotermal es sumamente compleja, sin embargo para efectos prácticos podemos plasmar el proceso de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde los compuestos orgánicos serán eliminados durante el proceso de lavado del material.

3.3.2 Dopaje con Zn

El procedimiento experimental para el dopaje con Zn se llevó a cabo de la siguiente manera: Se prepararon tres muestras variando la concentración molar de Zn (1, 5 y 10 %). $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se disolvió juntamente con el GaN anteriormente preparado en agua desionizada a temperatura ambiente. El pH de la solución se ajustó a 10 utilizando NH_4OH . El producto fue transferido después a un reactor PARR para ser sometido a un tratamiento térmico de 100 °C. Los sólidos fueron secados y calcinados a 400 °C bajo una atmosfera de Nitrógeno.

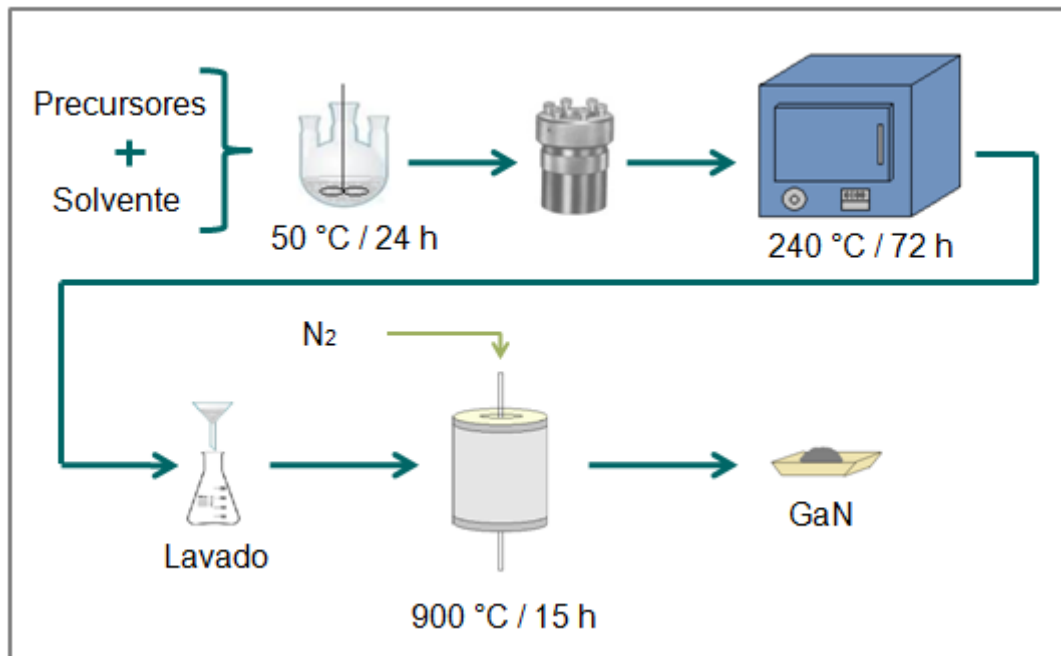


Figura 3.3 Diagrama de flujo para la síntesis de GaN por el método Hidrotermal.

3.3.3 Impregnación con ZnO

Para la impregnación de ZnO sobre el GaN sintetizado por el método de Hidrotermal, se utilizaron 100 ml de metanol (Sigma Aldrich, 99,9%) por cada gramo de catalizador, en los cuales se disolvió la cantidad necesaria para las soluciones molares de 5 y 10% en peso de Zn con respecto al GaN utilizando Acetato de Zinc (Sigma Aldrich, >98%) como precursor, se le adicionó Ácido acético glacial (Sigma-Aldrich, >99.5%) hasta lograr medio ácido ($\text{pH} < 6$) y después se colocó en reflujo y agitación por 10 minutos para asegurar que el precursor se disolviera en la solución, una vez disuelto se agregó el GaN. La agitación permaneció por 30 minutos a una temperatura de 120 °C.

3.3.4 Preparación de película para Electrodo

Para el electrodo de trabajo se preparó una tinta tomando tres miligramos del fotocatalizador, 6 μL de Nafión (Aldrich, 5% wt), 60 μL de acetona (CTR, 99.995), y 30 μL de agua; dicha tinta se colocó en el ultrasonido por 30 minutos, 30 μL de ésta tinta se depositaron sobre la placa conductora (ITO) y se dejaron secar por 40 minutos antes de realizar las mediciones electroquímicas.

3.4 Caracterización de los Materiales

3.4.1 Caracterización Físicoquímica

3.4.1.1. Difracción de Rayos X

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda aproximada a $0.001 - 1 \text{ \AA}$, y se producen al excitar los electrones de las capas internas de un átomo. Dicho estímulo puede ser producido por electrones de alta energía. Cuando un electrón de alta energía golpea un material, al desacelerarse el electrón, cede energía, que es emitida en forma de fotones. Cada vez que el electrón golpea un átomo, cede una parte adicional de su energía y cada interacción puede ser más o menos severa, produciendo fotones de longitudes de onda diferentes, dando origen a un espectro continuo (Figura 3.4). Si el estímulo original del electrón tiene la suficiente energía para excitar un electrón de un nivel inferior de energía, y pasarlo a uno superior, el electrón excitado no es estable y a fin de restaurar el equilibrio, el nivel inferior no ocupado se llena con electrones provenientes de un nivel superior.

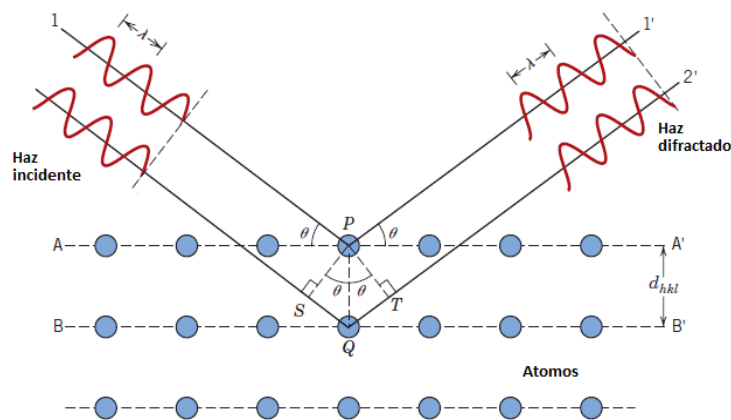


Figura 3.4 Fenómeno de difracción

Este proceso propicia la emisión de un espectro característico de rayos X que es diferente para cada átomo, la emisión de fotones con una longitud de onda característica se superponen en una serie de picos sobre el espectro continuo; esta longitud de onda es un tanto menor que los espaciamentos interatómicos típicos de un sólido, los cuales son del orden de $2 - 3 \text{ \AA}$, por lo tanto, para los rayos X, un cristal se comporta como una rejilla de difracción tridimensional. Midiendo la separación de los máximos de difracción de los rayos X por un cristal, puede encontrarse el tamaño de la celda unitaria y midiendo las intensidades, puede averiguarse algo acerca del arreglo de los átomos dentro de la celda unitaria.

El método analítico de polvos consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles.

Para la realización de este trabajo los análisis fueron realizados en un equipo Rigaku MiniFlex II, con corridas de 20 a 90° en θ , utilizando una radiación de tipo $\text{Cu K}\alpha$ (30 kV , 15 mA) con una velocidad de barrido de 2°min^{-1} .

3.4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido

El Microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscopy, SEM*), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*), un detector de electrones retro-dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

La morfología de las partículas sintetizadas fue observada empleando un microscopio electrónico de barrido tipo JEOL 6490LV.

3.4.1.3 Microscopia Electrónica de Transmisión

En esta técnica la preparación teñida es traspasada por un haz de electrones, lo cual proporciona la imagen ultrafina sobre una pantalla ad hoc. El microscopio electrónico de transmisión es capaz de generar un haz de electrones a alta tensión (80kV) y concentrarlo sobre la preparación mediante un complejo sistema de campos electromagnéticos equivalentes a las "lentes" del microscopio de luz.

En el MET los electrones transmitidos con y sin dispersión se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfases y defectos puntuales de la red atómica, etc. Los rayos X generados son utilizados para estudiar la composición química de la muestra, pudiendo analizar aisladamente zonas de muy pocas micras e incluso nanométricas. Finalmente, mediante la difracción de electrones (electrones dispersados elásticamente) puede hacerse un detallado estudio cristalográfico del material investigado.

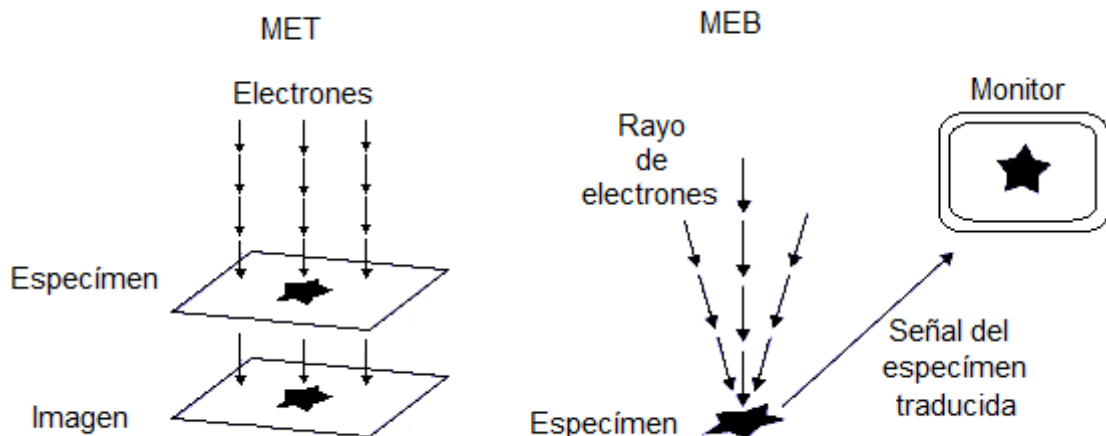


Figura 3.5 Comparación entre microscopia electrónica de transmisión (MET) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

Se utilizó un Microscopio Electrónico STEM JEM 2010 FasTem equipado con detectores EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z

3.4.1.4 Análisis Térmicos (DTA-TGA)

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TGA en inglés), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA en Inglés) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC en inglés). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el DTA y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor.

Con el fin de observar las transformaciones que existen en el material con respecto a la temperatura se llevaron a cabo análisis termo-gravimétricos (TGA) y termo-diferenciales (DTA) en un equipo Perkin Elmer Diamond TG/DTA en un

rango de temperatura de 25 a 1000 °C. Como primer paso, dentro del horno se colocaron los 2 crisoles sobre las microbalanza; el primero contiene una masa de 0.1 g de muestra fresca mientras que en la referencia una masa similar de alúmina fue colocada. Enseguida se inicio la rampa de calentamiento antes descrita con una velocidad de 10°C.min⁻¹ bajo un flujo de 20 mL de nitrógeno como gas acarreador. Los datos generados fueron procesados por el software PYRIS DIAMOND TGA-DTA y posteriormente graficados para su interpretación.

3.4.1.5 Fisisorción de Nitrógeno

Conocer las propiedades texturales de un material catalítico tiene en la práctica gran relevancia debido a que las reacciones catalíticas son fenómenos de superficie, estas se favorecen con áreas grandes y a su vez tamaños de poro adecuados tales que permitan la entrada libre y salida de reactivos y productos de reacción [13].

En el campo de la catálisis heterogénea, se denomina adsorción a la interacción de la superficie de un sólido catalíticamente activo con algunos de los compuestos que intervienen en la reacción química; y su aplicación en la cinética de las reacciones catalíticas es de escasa importancia, si bien su utilidad es relevante en el área de la catálisis, por cuanto permite la medición de superficies de catalizadores utilizando el método de Brunauer, Emmet y Teller [14].

En general, una curva de adsorción se forma por la medición de volúmenes conocidos en la superficie de un material medidos a la presión de equilibrio. De igual manera, la isoterma de desorción es obtenida por la medición de cantidades de gas removidos de una muestra a una presión relativa. Dependiendo del tipo de

gas y el material que se utilice, se pueden tener diferentes tipos de isothermas y estas pueden agruparse en seis diferentes tipos [15].

Cada tipo de porosidad produce un efecto distinto en la isoterma de adsorción. La totalidad del volumen accesible presente en los microporos puede considerarse espacio de adsorción y el proceso que entonces ocurre es el llenado de microporos distinto al recubrimiento superficial que tiene lugar en las paredes de los macroporos o mesoporos abiertos. El llenado de los microporos puede considerarse en un solo proceso de fisisorción, en cambio la fisisorción de los mesoporos transcurre en dos etapas distintas: adsorción monocapa-multicapa y condensación capilar. La isoterma de tipo IV se presenta en sólidos mesoporosos; donde la parte inicial de la isoterma se atribuye a una adsorción monocapa-multicapa ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente de una isoterma de tipo II obtenida con el adsorbato dado sobre la misma área específica del absorbente en forma no porosa. El fenómeno conocido como histéresis que aparece en la zona multicapa de las isothermas de adsorción física de nitrógeno se asocian generalmente con la condensación capilar en absorbentes mesoporosos cuya característica es la desorción que se lleva a cabo desde un mecanismo esférico y no desde una pared plana [16]

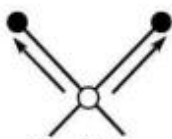
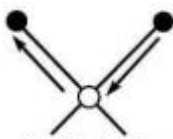
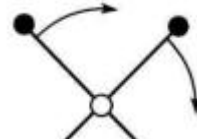
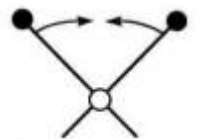
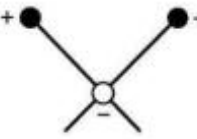
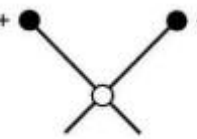
La caracterización superficial y textural de los materiales frescos fue analizada en un equipo Auto-sorb 3B utilizando la técnica de fisisorción de nitrógeno. Se colocaron 0.2 g de la muestra y se pretrató térmicamente a vacío a 300°C por 8 horas con la finalidad de eliminar las impurezas de los poros. Una vez pasado este tiempo se dejó enfriar las muestras y se cerró la válvula de vacío, cambiando de posición las celdas para dar inicio al proceso de fisisorción de nitrógeno a una temperatura de -198 °C. De acuerdo a las condiciones termodinámicas del sistema con los cambios de presión es posible determinar el punto exacto de la formación de la monocapa $p/p^\circ < 0.35$. A partir de la serie de datos se puede inferir el volumen de gas que compone la monocapa y, en consecuencia el número de moléculas existentes.

3.4.1.6 Espectroscopia de Infrarrojo

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la Tabla 3.4-1 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

Tabla 3.4-1 Tipos de vibraciones moleculares.

Vibraciones de tensión		Vibraciones de flexión	
 Simétrica	 Antisimétrica	 Balanceo en plano	 Tijereteo en plano
		 Aleteo fuera del plano	 Torsión fuera del plano

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción.

Para corroborar la caracterización superficial y estructural realizada con la técnica de fisisorción de nitrógeno se realizó un análisis sobre los materiales sintetizados con el equipo de espectrometría de infrarrojo (SIMADZU, IRAffinity 1), analizando la región de 2500 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

3.4.2 Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica se empleó una celda a tres electrodos. Este dispositivo, como su nombre lo dice, de tres electrodos sumergidos en una solución electrolítica y conectados entre sí por un circuito eléctrico el cual a su vez se conecta a las terminales del potencióstato. Se utilizaron una barra de grafito y un electrodo de Calomel (SCE) como contra-electrodo y electrodo de referencia respectivamente, mientras que para el electrodo de trabajo se preparó un depósito del material sintetizado sobre una placa conductora de ITO (8-12 Ω /sq) (*Indium Thin Oxide*).

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo con un Potencióstato/Galvanostato (VersaStudio), se utilizaron 2 electrolitos soporte: KCl 0.1 M y una solución de KCl 0.1 M como un colorante (concentración de 50 ppm). Las técnicas a utilizar son las siguientes:

3.4.2.1 Potencial a circuito abierto

También referido como potencial de equilibrio, potencial en estado de reposo o potencial de corrosión, es el potencial al cual no hay corriente aplicada; esto significa que los experimentos basados en las mediciones del potencial a circuito abierto son experimentos potenciométricos. Aunque algunas mediciones son muy simples, tienen aplicaciones con mucha importancia.

El principio básico de esta técnica se basa en la ecuación de Nernst, la cual relaciona la concentración de las especies electroactivas en la superficie del

electrodo con el potencial del electrodo de referencia como se muestra en la ecuación 3-2

$$E = E^{0'} + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_O^s}{C_R^s} \quad (3-2)$$

El potencial E es medido entre dos electrodos: el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El electrodo de trabajo debe ser sensible a la concentración del analito en la solución, y el electrodo de referencia (ej. Electrodo saturado de calomel o plata/cloruro de plata) provee un potencial de referencia estable para la medición del potencial.

En el caso particular de estudio, con la finalidad de conocer la naturaleza del semiconductor se realizaron monitoreos aplicando intervalos de luz (apagado/encendido) cada 2 minutos durante un cuarto de hora utilizando una lámpara con una longitud de onda de 250 nm (4.88 eV).

3.4.2.2 Voltametría lineal (LSV por sus siglas en inglés)

En esta técnica se utilizan cambios de potencial como función lineal del tiempo. La tasa de cambio de potencial respecto al tiempo es llamada velocidad de barrido (*scan rate*).

El rango de potencial comienza con un barrido desde el potencial de inicio (previamente especificado) hasta en el potencial final (indicado en las especificaciones del experimento por el operador).

Para los estudios realizados con esta técnica y debido la respuesta del material se determinó realizar barridos a una velocidad de 5 mV/s, con un potencial de inicio de 0 mV hasta -1 mV.

3.5 Reactor de foto-electrocatalisis.

Para los experimentos fotogalvánicos fueron necesarios dos contenedores utilizados cada uno como media celda, unidos por medio de un puente salino. La media celda empleada como ánodo consiste en el ITO modificado con el catalizador a probar, sumergido en una solución de KBr 0.1 M; mientras que la media celda catódica está formada por un electrodo de platino dentro de una solución de H₂SO₄ 0.05M como se muestra en la figura 3.6

En este caso estaremos trabajando con la foto-electrocatalisis heterogénea, donde las especies químicas de las cuales se desprenden los iones negativos para producir el par hueco-electrón se encuentran en estado líquido o gaseoso. Dichas moléculas tienden a degradarse, es por eso que esta técnica puede tener usos múltiples si se adecua correctamente por ejemplo a la degradación de materiales de desecho (colorantes, pesticidas, etc)

Para lograr la reacción de foto-electrocatalisis heterogénea se hace incidir el haz de luz sobre el ánodo (según el material a probar) lo cual produce la reacción que da como resultado un par hueco-electrón (h^+, e^-). Al aplicarse ésta fuerza externa, el electrón posicionado en la banda de valencia (BV) del semiconductor será desplazado hacia la banda de conducción (BC) lo que produce el efecto denominado “hueco” en la BV, el cual será reemplazado posteriormente al degradar las especies presentes en la superficie del catalizador.

Los electrones migran hacia la superficie del cátodo (placa de platino) donde se recombinan con los protones en exceso procedentes de la solución ácida, lo cual da como resultado la producción de hidrógeno gas, que por diferencia de densidades es separado de la solución líquida.

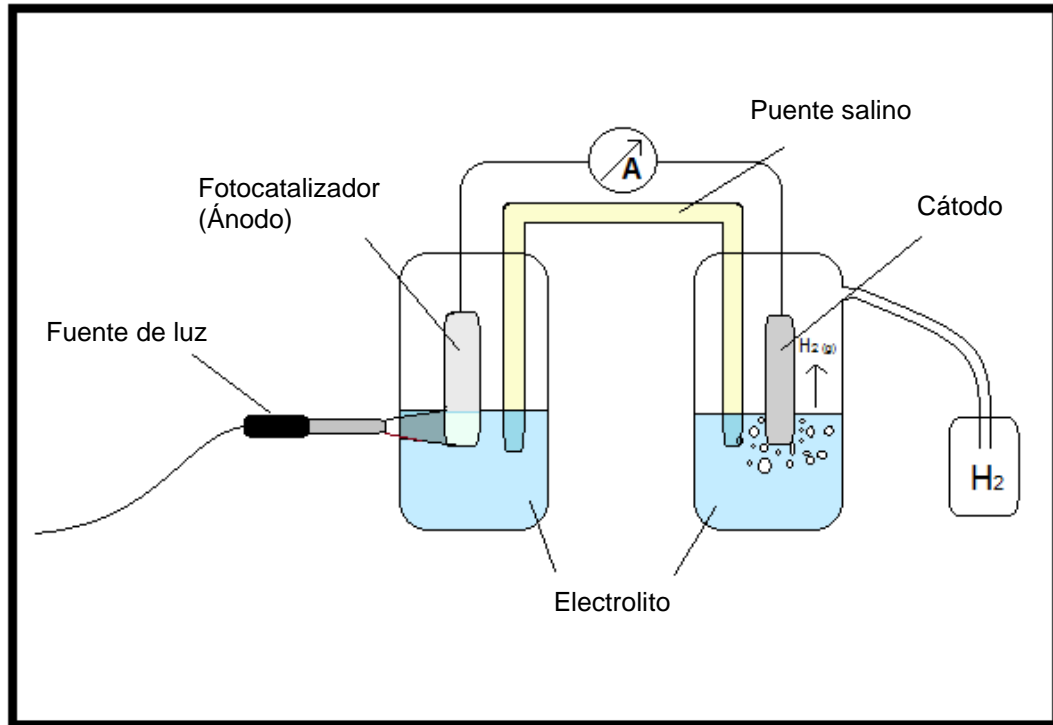


Figura 3.6. Esquema propuesto del reactor para la producción de Hidrógeno por la ruta foto-electroquímica.

REFERENCIAS Capítulo 3

- [1] Byrappa K, Yoshimura M (2001) Handbook of hydrothermal technology. Noyes Publications, NJ, USA.
- [2] S. Cho, J. Lee, I. Yong Park, S. Kim, New simple synthesis route of GaN powders from gallium oxyhidroxide, Materials Science Ingeneering, B95 (2002) 275-278
- [3] Xiaobo Chen and S. Mao, "Titanium dioxade nanomaterials: Synthesis, Properties Modifications and Applications, Chem. Rev. 107 (2007) 2891-2959
- [4] Z. Feng, Y. Li, D. Niu, L. Li, W. Zhao, H. Chen, L. Li, J. Gao, M. Ruan and J. Shi, A fácil route to hollow nanospheres of mesoporous silica with tunable size, Chem. Commun., (2008) 2577-2700
- [5] Y. Nagata, M. Nakawaka, H. Okuno, Y. Mizokoshi, B. Yim, Y. Maeda, Ultrasonics Sonochemistry, 7 (2000) 115-120
- [6] M. García Hernández, Sistemas luminiscentes de polvos y películas nanoestructurados de BaTiO₃:Ln (Ln=Eu³⁺, Er³⁺, Yb³⁺) prepared por métodos de química suave, Tesis Doctoral (2009) 228
- [7] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials; 53 (2007) 117-166
- [8] M. Yoshimura, K. Byrappa. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. J Mater Sci, 43, 2008, 2085–2103
- [9] K. Byrappa in: Kirk –Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, London, 2005.
- [10] Schafthaul K. F. E; Gelehrte A. Bayer Akal 20 (1845) 557
- [11] Morey G. W., Niggli P. J. Am. Chem. Soc., 35 (1913) 1086
- [12] M. García Hernández, Sistemas luminiscentes de polvos y películas nanoestructurados de BaTiO₃:Ln (Ln=Eu³⁺, Er³⁺, Yb³⁺) prepared por métodos de química suave, Tesis Doctoral (2009) 228.

[13] G Leofanti, M Padovan, G Tozzola, B Venturelli. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal.Today*, 41, 1-3, 1998, 207-219

[14] Brunauer, S., Emmett P.H. y Teller E. *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309

[15] Rouquerol, F. "Adsorption by porous and porous solids", Edit. Academic Press: Great Britain (1999)

[16] Aguilar Ríos, G. "Fundamentos de catálisis heterogénea", Eds; Series científicas 3, IMP: D.F. México, (1988)

CAPITULO 4:

Resultados y

discusión

CAPITULO 4: Resultados y discusión

4.1 Generalidades

En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados del efecto del solvente durante la síntesis hidrotérmica del nitruro de galio (GaN) con el fin de obtener el material a la menor temperatura de síntesis. El análisis de Difracción de Rayos X, se utilizó como herramienta para realizar un comparativo entre las diferentes preparaciones realizadas a 240°C buscando obtener el material estructuralmente mejor definido, además de favorecer la morfología y tamaño manométrico de las partículas. De acuerdo con los resultados la síntesis donde se empleó benceno como solvente permitió preparar un material con características muy específicas para potenciar su actividad en presencia de luz y del sustrato. Posteriormente se procedió a realizar la caracterización electroquímica para estudiar su comportamiento foto-electroquímico en la generación de hidrógeno bajo la acción de luz UV. Con el objetivo de mejorar la respuesta del material se procedió a formar un compuesto entre el GaN con 5 y 10% de ZnO, ya que desde el punto de vista estructural poseen la misma estructura sin embargo los resultados de voltametría lineal mostraron resultados favorables para la muestra dopada con 10% de Zn.

Debido a que el potencial fotocatalítico del ZnO es bien conocido, en la tercera parte de este trabajo se impregnó al GaN con 10% de óxido de zinc. Los resultados preliminares abren la posibilidad para modificar sustancialmente las propiedades ópticas del material como consecuencia de la formación de una interface que provoca la formación de sitios más activos que disminuyen la recombinación y en consecuencia mejorar la respuesta foto-electroquímica.

4.2 Caracterización Físicoquímica del Nitruro de Galio (GaN)

4.2.1 Difracción de rayos X

Como indica la literatura, la síntesis del nitruro de galio se desarrolla principalmente por reacción de estado sólido a 1200°C y flujo de NH₃. Desafortunadamente esta ruta de síntesis no es compatible con las nuevas exigencias ambientales que solicitan el ahorro de energía y el mínimo de emisiones de partículas contaminantes. Por consecuencia en la primera parte de este trabajo nos hemos avocado al diseño del nitruro de galio por la ruta hidrotermal. El primer paso estuvo dedicado a la selección del solvente más adecuado que permitiera la obtención del material a la menor temperatura.

Dentro de los posibles solventes inicialmente se propuso al isopropanol (p. eb. 82°C), etanol (p. eb. 78°C) y Etilenglicol (p. eb. 197.6°C) como se muestra en la tabla 4.2-1, los cuales tienen puntos de ebullición relativamente bajos lo que garantiza una mayor presión parcial importante dentro de la autoclave, favoreciendo una mejor homogeneidad de los reactivos durante la reacción química a 240°C.

Tabla 4.2-1 Propiedades Fisicoquímicas de los solventes empleados en la síntesis de GaN por la ruta hidrotermal.

Solvente	Formula Química	Peso Molecular g.gmol⁻¹	Punto Ebullición (°C)	P° vapor @ 20°C (mbar)	% peso de oxígeno
Etanol	C ₂ H ₆ O	46	78	78	35
Propanol	C ₃ H ₈ O	60	83	20	26
Etilenglicol	CH ₂ OHCH ₂ OH	62	197.6	0.1	51
Benceno	C ₆ H ₆	78	65	133	-

De acuerdo con los análisis de difracción de rayos X (véase fig. 4.1a) el sólido preparado por la ruta hidrotermal empleando etilenglicol como solvente presentó una estructura completamente amorfa, por consecuencia fue necesario calcinar en atmosfera inerte para garantizar la formación del GaN pero el material no presenta cambios estructurales importantes para temperaturas $\leq 800^{\circ}\text{C}$ (véase fig. 4.1b y 4.1c). Con el fin de garantizar la cristalinidad del material se continuo calcinando el material hasta 950°C sin embargo el análisis revela que el difractograma es característico del Ga₂O₃ C (fig. 4.1d y 4.1e).

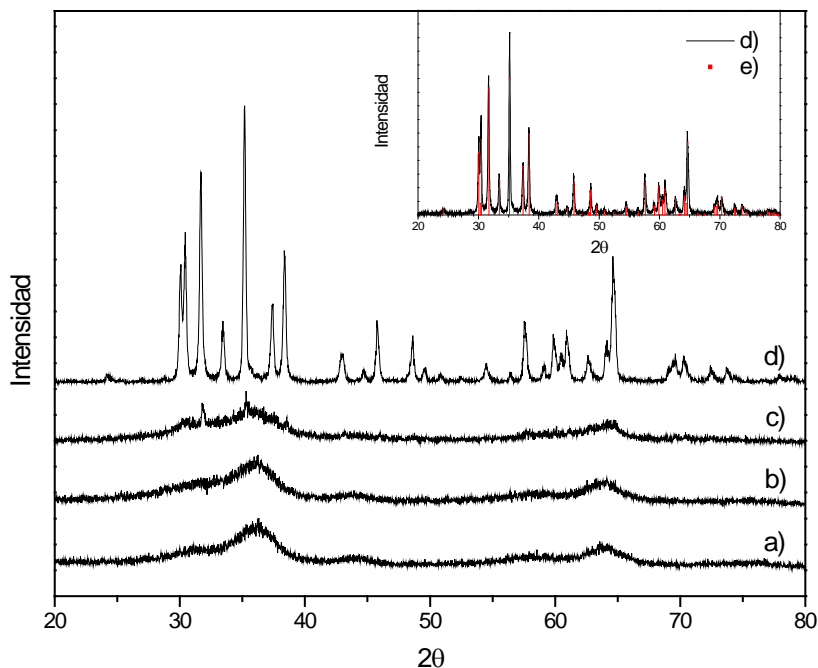


Figura. 4.1 Difracción de rayos X de la muestra de GaN preparada por la ruta hidrotermal utilizando Etilenglicol como solvente. a) 240°C, b) 600°C, c) 800°C, d) 950°C, inserto: e) Ga_2O_3

Para confirmar esta hipótesis, se procedió a sintetizar al GaN bajos las mismas proporciones molares y únicamente se modificó el solvente por alcoholes y benceno.

En la figura 4.2 se presenta la evolución del GaN empleando etanol como solvente, En esta caso nuevamente el precursor del compuesto no óxido presenta una estructura amorfa a 240°C, sin embargo cuando la muestra se somete a tratamiento térmico (600°C), las reflexiones del material coincidieron con la tarjeta 01-076-0573, característica del Ga_2O_3 . Lo que prueba que el etanol tampoco promueve la formación del GaN durante la síntesis. El caso del Isopropanol, no parece ser diferente cuando se empleo como solvente aunque es evidente que a 950°C la cristalinidad del óxido de galio es menor (véase Figura 4.3).

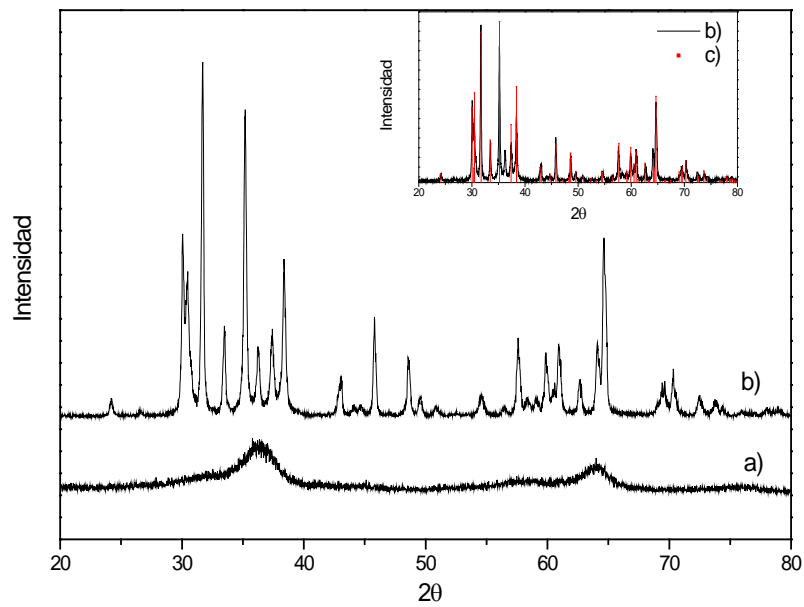


Figura. 4.2 Difracción de rayos X de la muestra de GaN preparada por la ruta hidrotermal empleando Etanol como solvente. a) 240 °C, b) 600 °C, inserto: c) Ga_2O_3

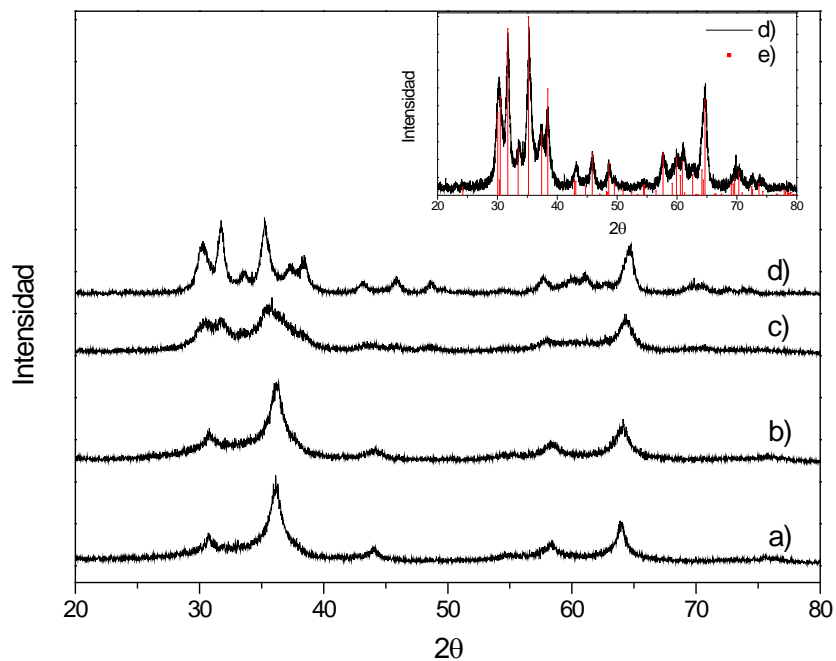


Figura. 4.3 Difracción de rayos X de la muestra preparada empleando Isopropanol como solvente. a) 240°C, b) 600°C, c) 800°C, d) 950°C, inserto: e) Ga_2O_3 .

Hasta este punto la teoría que se plantea es que el porcentaje de átomos de oxígeno presentes en la molécula del solvente es muy alto como se muestra en la tabla 4.2-1, interviniendo de manera importante en la oxidación del Galio y en consecuencia interfiriendo con la combinación del nitrógeno presente y del galio.

A partir del resultado anterior, se procedió a buscar un compuesto con punto de ebullición relativamente bajo que de ser posible no contara con el elemento “oxígeno” dentro de su estructura, para así, favorecer las interacciones entre los elementos restantes (en este caso el N y Ga).

Para el caso del benceno, los resultados son completamente opuestos ya que al analizar la evolución del GaN desde 240°C hasta 950°C, se evidenció la formación del GaN semicristalino a 950°C ya que las reflexiones principales de $2\theta = 32.1, 34.9, 49.58.5, 69.5$ y 70.5 coincidieron con la tarjeta número 50-0792 de la base de datos IJCPD. Por consecuencia los siguientes índices de Miller del material son (100, 002, 101, 102, 110, 103, 200, 112, 201, 004, 202) propios de la fase Wurzita (ver figura 4.4).

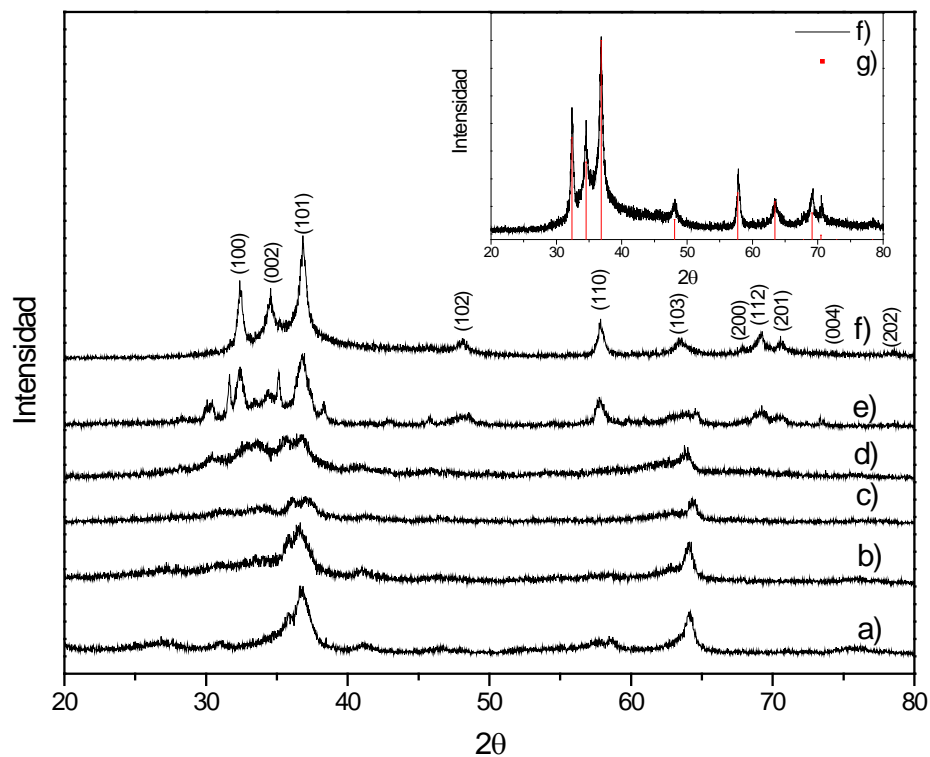


Figura 4.4 Patrón de difracción de rayos X de la muestra de GaN preparada por la ruta hidrotermal empleando benceno como solvente. a) 240°C, b) 400°C, c) 600°C, d) 800°C, e) 850°C y f) 950°C, inserto: g) GaN (JCPDF 50-0792).

Al realizar una comparación entre los resultados de Difracción de Rayos X de los materiales a 240°C (figura 4.5) podemos notar algunas ligeras diferencias entre las muestras preparadas por los cuatro diferentes solventes. Sin embargo, a pesar de ser pequeñas diferencias se les pueden indicarnos el fracaso de la integración del nitrógeno con el galio aun desde bajas temperaturas. Las reflexiones que no están presentes en las primeras tres muestras deberían aparecer aproximadamente a los 27, 41 y 46°. Además la reflexión principal correspondiente al Ga (36.9°) se encuentra ligeramente corrida hacia la izquierda, lo cual puede significar que no se ha formado correctamente el precursor.

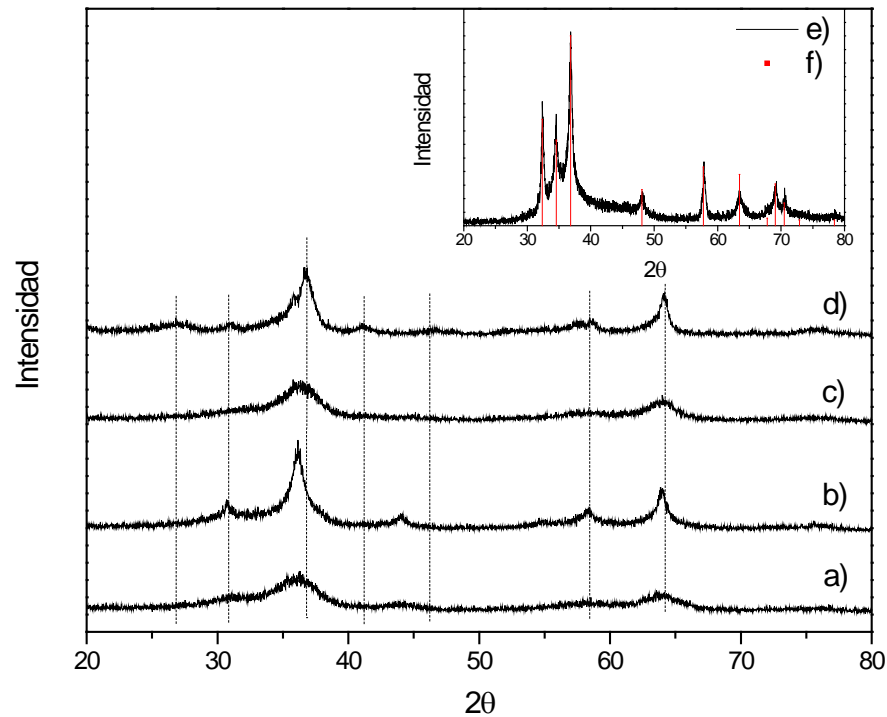


Figura. 4.5 Comparación entre los difractogramas del material sintetizado por diferentes solventes a 240°C, a) Etilenglicol, b) Isopropanol, c) Etanol, d) Benceno. Inserto: Difracción de rayos X del material sintetizado con e) Benceno a 950°C, f) GaN (JCPDF 50-0792).

4.2.2 Análisis de Microscopia Electrónica

4.2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El estudio del GaN por MEB es importante ya que nos permite conocer sus propiedades morfológicas y de textura nivel micrométrico. En la figura 4.6 se muestran las micrografías de GaN sintetizado por el método hidrotermal y calcinado a 950°C por 15 horas. Podemos observar en la imagen 4.6A un material

homogéneo con partículas dispersas de alrededor de $0.2 \mu\text{m}$. En el caso de imagen 4.6B, nuevamente vemos partículas dispersas pero también co-existen aglomerados de mayor tamaño. Además, en ciertas regiones de las micrografías se indica con flechas la presencia de morfologías semi-esféricas con una distribución mucho más uniforme. Aunque en este trabajo no se logro una morfología bien especifica del material, esta propiedad es una característica de la ruta hidrotermal.

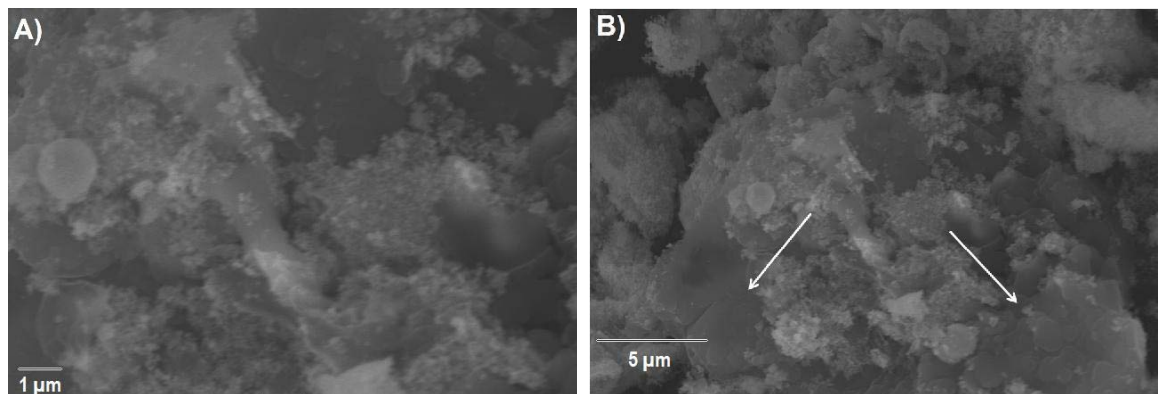


Figura 4.6 Micrografías de SEM del material calcinado a 950°C . A) $1 \mu\text{m}$, B) $5 \mu\text{m}$.

Estos resultados coinciden con lo reportado por Sungryong Cho y colaboradores [1] quien muestra una distribución promedio de $0.1 \mu\text{m}$ en un material preparado por la ruta de estado sólido utilizando NH_3 como precursor de nitrógeno, con la diferencia de que la morfología obtenida por dicho autor es parecida a hojuelas.

En las figura 4.7a se presenta el una imagen de microscopía electrónica de barrido del GaN donde se realizó el análisis elemental. En la imagen adjunta (4.7b) se observa el mapeo de la muestra revelando que domina la presencia de Galio con respecto al Nitrógeno. Del resultado del análisis elemental (figura 4.7c) se confirma la presencia de galio y nitrógeno pero en el mismo análisis observamos la presencia de oxígeno en la muestra.

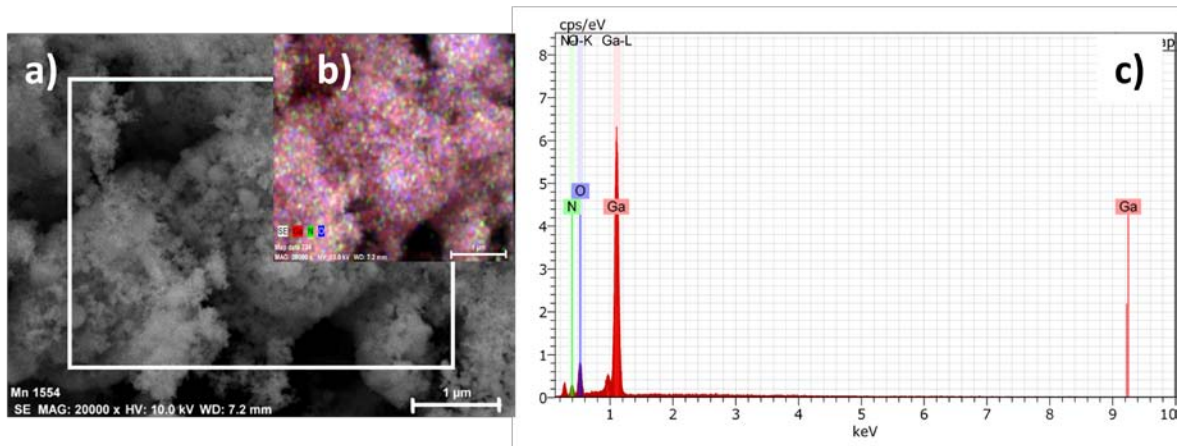


Figura 4.7 Micrografía de SEM para la muestra de GaN de material calcinado a 950°C. a) Micrografía GaN, b) Mapeo y c) Análisis Elemental.

Al analizar los resultados del análisis químico se confirma que la muestra de nitruro de galio contiene oxígeno en alrededor de 13% peso (véase tabla 4.2-2) a pesar que el material se ha calcinado en atmósfera reductora. La explicación de la inserción de oxígeno en el material posiblemente se origina durante la adición de los precursores en el reactor de síntesis ya que después de esa etapa las condiciones de experimentación son en atmósfera reductora (N₂).

Tabla 4.2-2 Composición elemental de la muestra de GaN calcinado a 950 °C (% en peso).

Elemento	% en peso (experimental)	% en peso (experimental)	% en peso (experimental) Promedio	% en peso (teórico)
Ga	79.39	79.39	79.39	83.28
N	7.37	7.37	7.37	16.72
O	13.24	13.24	13.24	0

4.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Con el propósito de confirmar las nanopartículas de GaN obtenidas por la ruta hidrotermal, se llevó a cabo un análisis de microscopía electrónica de transmisión. La imagen 4.8A muestra las partículas de GaN, las cuales se presentan en forma de cristales aglomerados con gran desorden, con una variación en tamaño desde los 10 nm hasta 22 nm de diámetro de acuerdo al histograma (figura 4.8B) presentando un tamaño promedio de 17 nm. Estos resultados coinciden con lo publicado por M. Nyk y colaboradores [2].

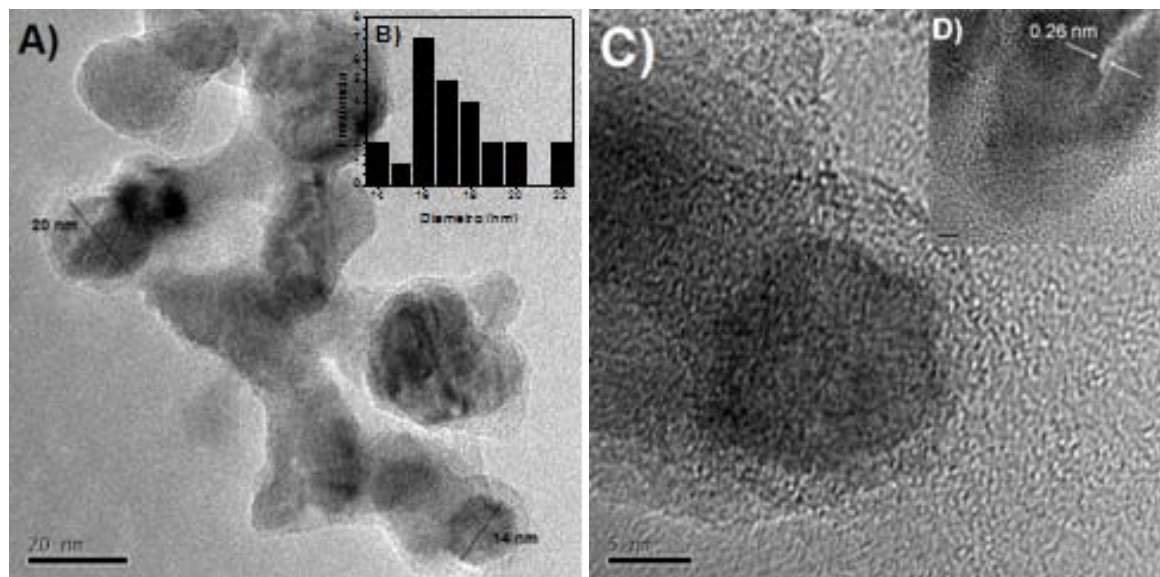


Figura 4.8 Micrografías de HRTEM de GaN. A) Escala de 20 nm, B) Histograma (inserto), C) Escala de 5 nm y D) Distancia interplanar.

Otra evidencia de la obtención de nanopartículas durante la síntesis del GaN se presenta en la figura 4.9. Las partículas presentan una distribución un tanto homogénea, al igual que su morfología, lo cual podemos observarlo en la imagen tridimensional en una escala de 100 nm.

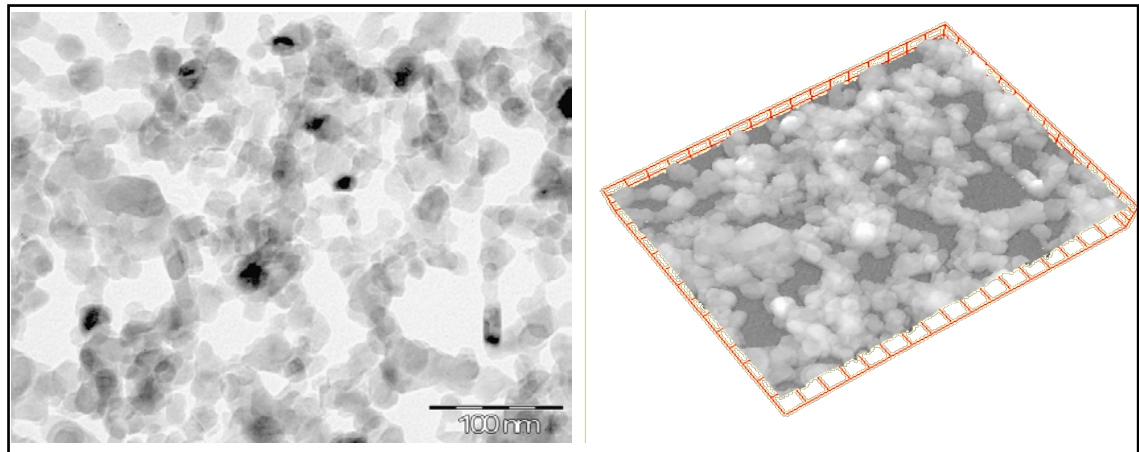


Figura 4.9 Representación tridimensional de las nanopartículas de GaN calcinadas a 950°C.

En esta parte habrá que destacar que las nanopartículas de GaN se mantienen aun cuando el material fue sometido a un tratamiento térmico de 950°C, ya que al actual sistema de síntesis está limitado a 240°C. En cambio este comportamiento no sucede con el nitruro de galio preparado por la ruta de estado sólido reportado por B. C. di Lello y col. [3] quienes obtienen un tamaño promedio de partícula mayor a 40 nm.

Cuando se calculo la distancia interplanar en las micrografías de HRTEM se determinó que correspondían al plano (002) con una distancia de 0.26 nm mostradas en las figuras 4.8 C) y D). Lo anterior también se puede confirmar con el análisis de difracción de electrones mostrado en la figura 4.10.

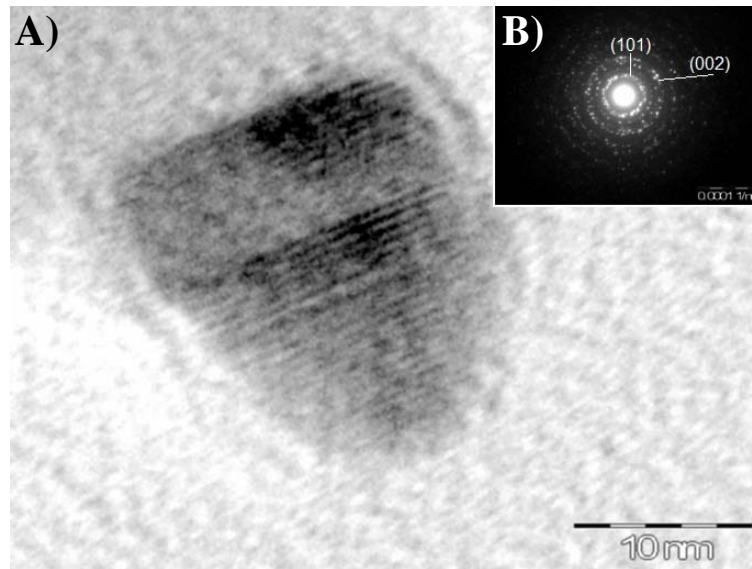


Figura 4.10 Análisis de difracción de electrones para la muestra de GaN.

4.2.3 Análisis térmico

Con el propósito de identificar las transformaciones termodinámicas que ocurren en el material en función de la temperatura se llevaron a cabo análisis térmicos en la muestra de GaN fresca (240°C). A partir de los resultados mostrados en la figura 4.11 se observa que el análisis termo-diferencial presenta un pico endotérmico en el intervalo de 100 a 320°C corresponde a la eliminación de materia orgánica principalmente carbono. El tanto el segundo pico endotérmico (340 a 510 °C) se atribuye a la eliminación de óxidos de nitrógeno de acuerdo a lo reportado para otros sistemas de síntesis empleando rutas orgánicas. [4]. A temperaturas mayores de 650 °C, el material presenta estabilidad térmica, sin embargo a 850 °C se presenta un pequeño pico exotérmico que posiblemente puede ligarse con la cristalización del GaN, en este caso, la formación de la fase wurtzita. Los resultados coinciden con lo mencionado en los análisis de rayos X.

En lo que respecta al análisis termo-gravimétrico, respalda la teoría anteriormente mencionada, quiere decir, que en el área de baja temperatura existe dos zonas de pérdida de peso (<2 y 11.3% peso) y después una pequeña alteración atribuible a la formación de la fase wurtzita.

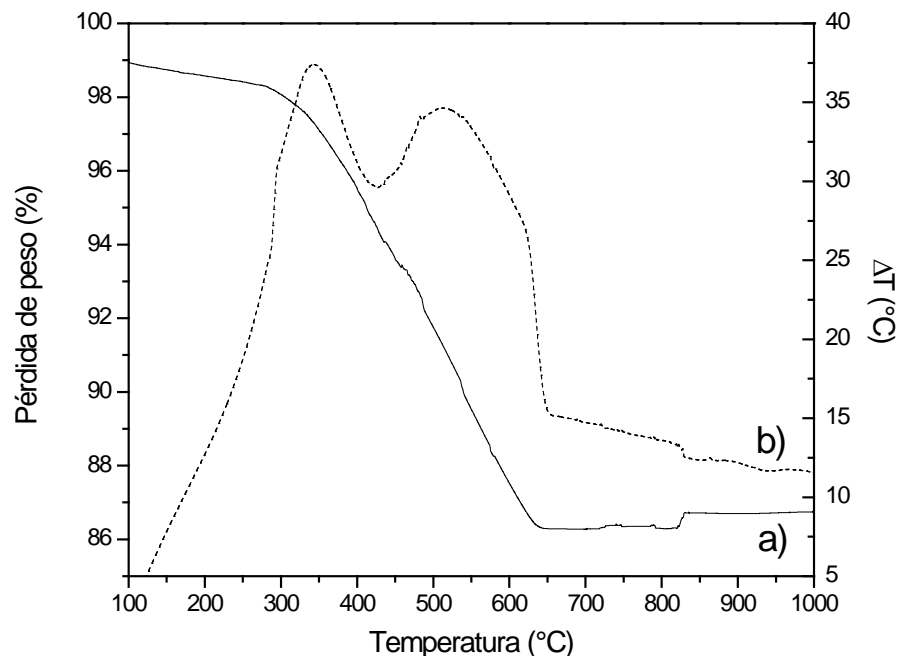


Figura 4.11 Análisis térmico de GaN. a) Pérdida de peso (%), b) Diferencial de temperatura (°C).

4.2.4 Fisorción de nitrógeno

Durante el diseño de nuevos materiales es importante conocer las propiedades superficiales. En este trabajo se llevó a cabo el análisis de fisorción de nitrógeno para conocer principalmente el área superficial de GaN bajo las condiciones de síntesis antes mencionadas. Los resultados muestran que el catalizador sintetizado (fresco) alcanzó un área específica de $64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Sin embargo, una vez calcinado a 950°C el área específica del material disminuye a $48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (véase

tabla 4.2-3). En este punto es importante destacar que la literatura referente a GaN no se ha reportado esta propiedad.

A partir de las isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno de la muestra fresca es de tipo IV característica de un sólido mesoporoso. En cambio en la muestra calcinada se obtuvo un comportamiento de tipo III que es una curva convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P^0). Esta curva es característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

Tabla 4.2-3 Áreas superficiales de GaN a diferentes temperaturas

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	Área Especifica ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Tipo de Isotherma	Volumen de poro ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
GaN	240	64	Tipo IV	0.16
	950	48	Tipo III	0.17

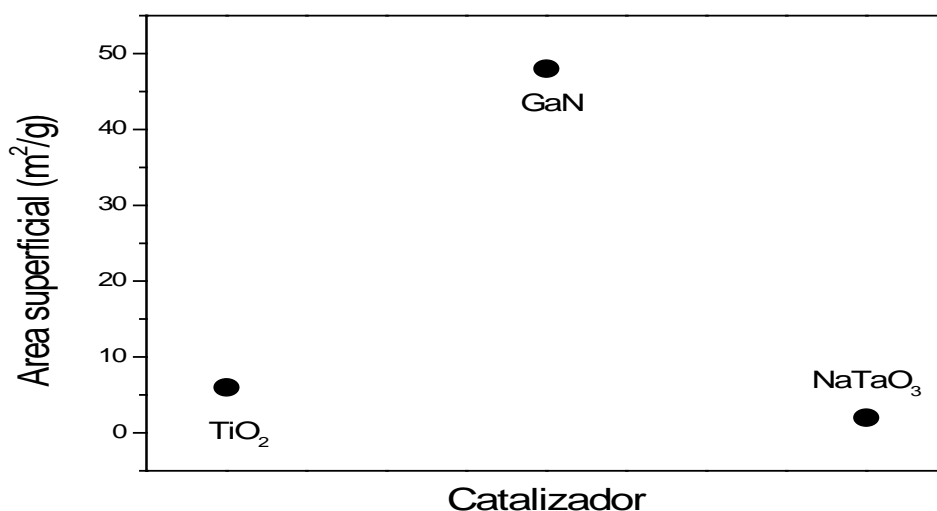


Figura 4.12 Áreas superficiales de diferentes materiales (a 950 °C) utilizados como fotocatalizadores.

A partir de la información de la Tabla 4.2-3 podemos decir que el nitruro de galio solo perdió 25% de su área específica superficial lo cual es relativamente poco comparado con los óxidos metálicos que a esta temperatura comienzan a sinterizarse. En la figura 4.12 se muestran un comparativo del GaN con otros materiales con potencial para ser empleados como fotocatalizadores. Ahí podemos observar que en comparación con el fotocatalizador más empleado en la literatura (TiO_2) a 950°C solo tiene $5 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [5], el GaN sintetizado por la ruta hidrotermal presenta un área 8.5 veces mayor lo que lo hace atractivo para aplicaciones en catálisis heterogénea y electro-fotocatálisis.

4.2.5 Espectroscopía de Infrarrojo

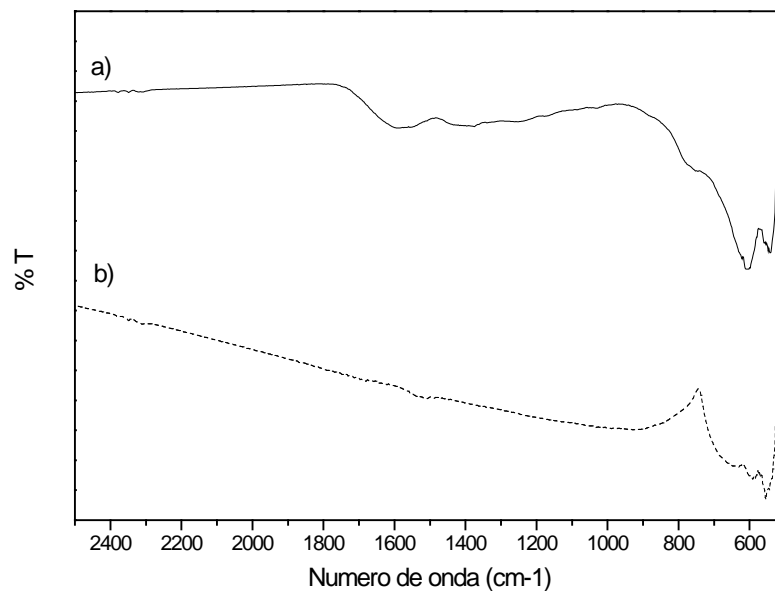


Figura 4.13 Espectroscopía de infrarrojo para GaN. a) 240°C , b) 950°C .

La espectroscopía de infrarrojo nos permite confirmar los resultados de Rayos X una vez más, las muestras se analizaron por Espectroscopía de Infrarrojo. En la curva a) de la figura 4.13 se muestran las bandas características correspondientes

a Ga-N alrededor de los 605 y 555 cm^{-1} [6] aunque también podemos encontrar enlaces correspondientes a N-H y C-O cerca de 1586 y 767 cm^{-1} . En la curva 4.13b) podemos observar vibraciones en 908 y 639 cm^{-1} , correspondientes a enlaces O-H, además de los característicos de Ga-N a 580 y 550 cm^{-1} . [7, 8].

4.2.6 Potencial a circuito abierto (PCA)

Con el fin de conocer la fotoactividad del material de estudio, en éste caso el GaN, se realizaron pruebas de Potencial a circuito abierto. Como ya se mencionó en la sección 3.4.2.1 se realizaron pruebas aplicando luz UV en intervalos de 2 minutos. Para fines de comparación se realizó la prueba de PCA al ITO bajo las mismas condiciones.

Como podemos observar en la figura 4.14 el ITO si cambia su potencial al verse perturbado por la acción de la lámpara, esto puede deberse a que su energía de banda prohibida es de 3.75 eV, a pesar de eso, no podemos decir que funcione como catalizador, debido a que no reúne las características necesarias por su mala capacidad de participar en procesos redox [9]. Podemos observar también que el GaN no presenta respuesta alguna a la perturbación de luz UV. Esto puede deberse a que la energía de la lámpara utilizada (4.88 eV) no es suficiente para provocar el brinco de los electrones de la capa de valencia a la capa de conducción.

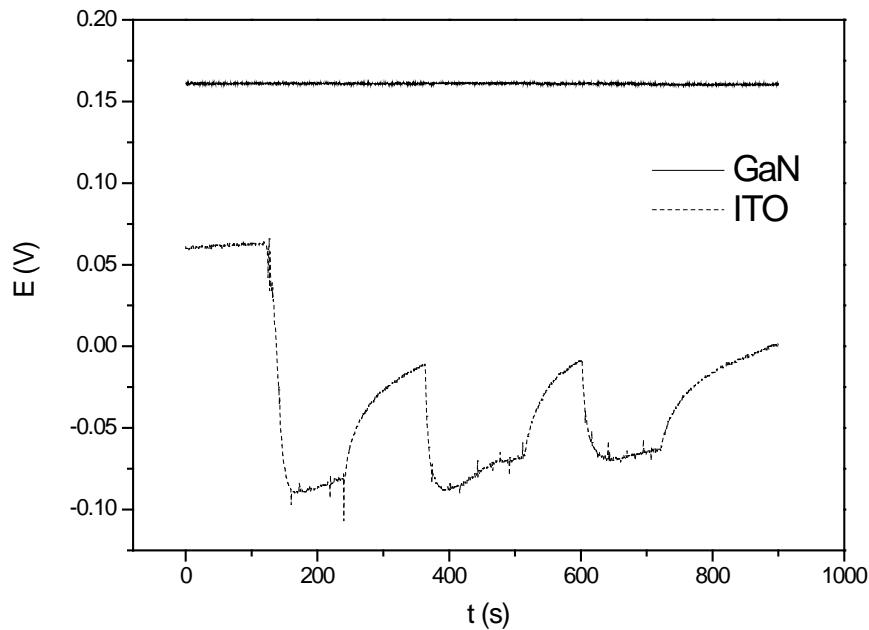


Figura 4.14 Curva característica E-t, para a) ITO y b) GaN, alternando luz UV.

4.2.7 Voltametría lineal

Ya que es necesario conocer el intervalo de potencial donde se lleva a cabo nuestra reacción de reducción (para la evolución de Hidrógeno), se realizaron estudios de corriente con respecto a al potencial aplicado, esto se puede determinar por medio de técnicas como la voltametría lineal. En las figuras 4.15 (oscuridad) y 4.16 (luz UV), se presentan las voltametrías lineales para el ITO empleado como soporte y el GaN a 950 °C. Podemos observar que efectivamente es mayor la corriente farádica producida por el GaN con respecto al soporte y de otros materiales reportados por ejemplo por T. Kihara y colaboradores [10], con los que son capaces de producir -1 mA de corriente a un potencial de 1 V, casi 2 mA por debajo de lo obtenido por el GaN por el método hidrotérmal. Aplicando luz UV obtenemos 0.25 mA mas de corriente, sin embargo a potenciales menores, es más eficiente el material en oscuridad.

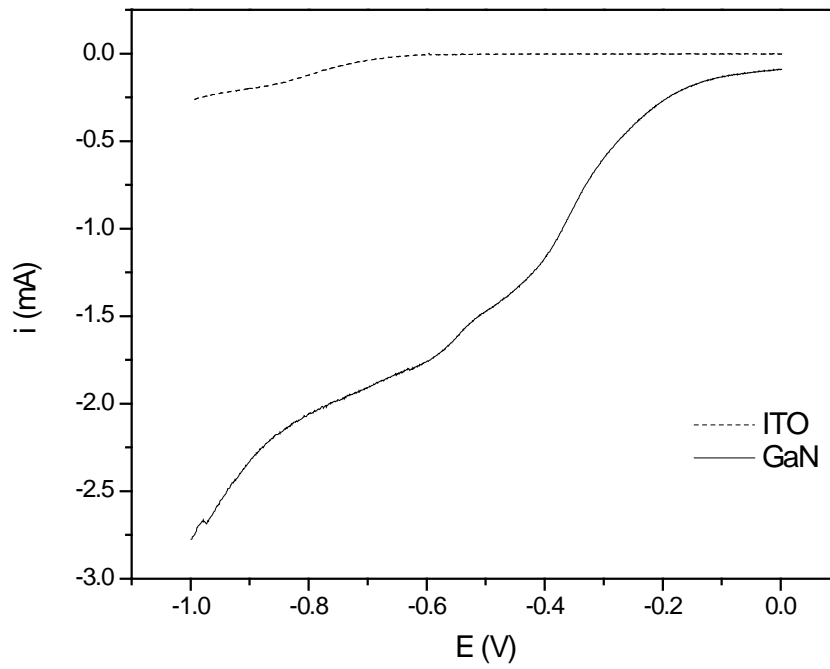


Figura 4.15 Perfil i vs E para ITO y GaN.

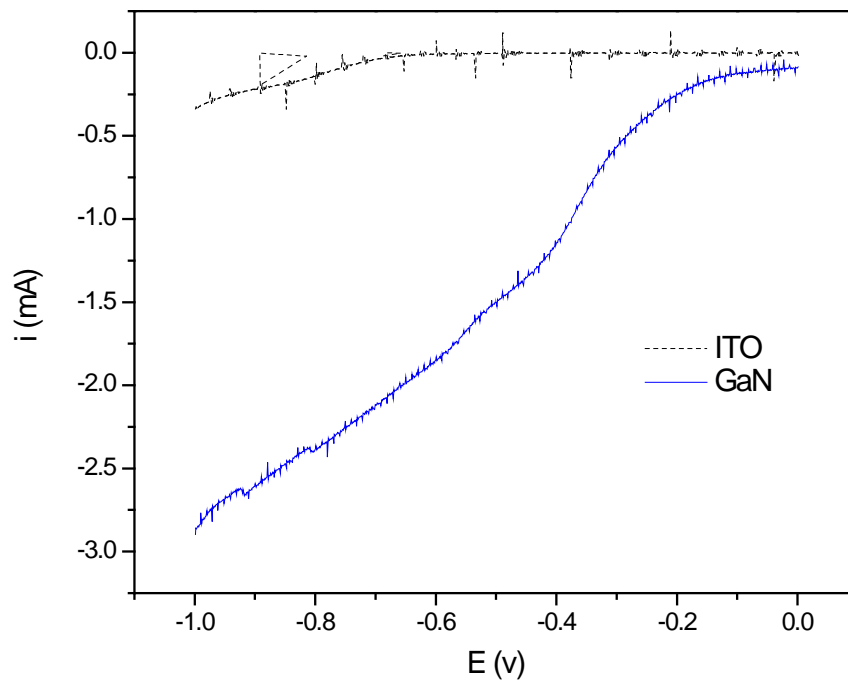


Figura 4.16 Perfil i vs E para ITO y GaN aplicando luz UV.

4.2.8 Mediciones fotogalvánicas

Para dar mayor confirmación a los resultados obtenidos por la técnica de voltametría lineal, en la celda fotovoltaica se midió la corriente que presentaba la celda fotogalvánica, utilizando el fotocatalizador soportado sobre el ITO como ánodo y una placa de platino como cátodo (figura 4.17).

Se debe notar que la magnitud de la fotocorriente correspondiente al GaN es más intensa. Sin embargo, después de un tiempo la magnitud de la corriente decrece considerablemente, esto puede deberse a la disminución de las especies electroactivas en la superficie del electrodo, asociado con el acumulamiento de los iones en la solución, lo cual no permite la transferencia de cargas necesaria para que la corriente se mantenga estable.

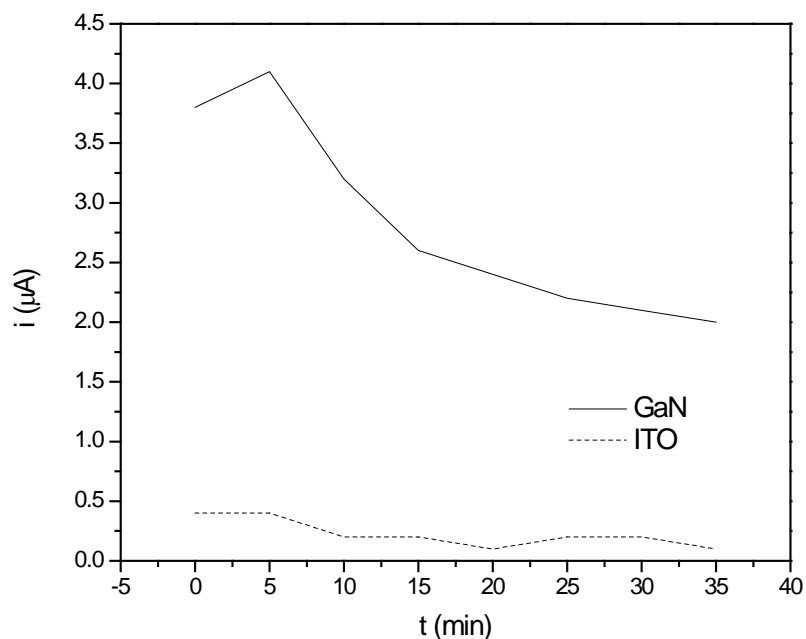


Figura 4.17 Perfiles i - t para el sustrato (ITO) y el GaN soportado en ITO, obtenidos a partir de experimentos fotogalvanicos.

Es aquí donde se promueve la separación de cargas inducidas por la acción de la luz, por medio de la fotoexcitación de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, permitiendo la formación de pares hueco-electrón en el propio semiconductor. La difusión de los electrones fotoexcitados y los huecos en direcciones opuestas es lo que genera los perfiles de corriente fotoinducida que se muestran en la figura 4.17. Para este sistema en particular, la separación de las cargas eléctricas es promovida por una especie donadora de electrones (iones Br^-) en las cercanías de la interface del electrodo, esto con el fin de compensar la falta de cargas negativas (electrones fotoexcitados que han migrado)

4.3 GaN dopado con Zn

4.3.1 Difracción de rayos X

Con el propósito de incrementar la eficiencia del electro-fotocatalizador en la producción de hidrógeno se prepararon muestras de GaN dopadas con dos diferentes proporciones molares de Zn (5 y 10 % peso). Los materiales se sometieron a los mismos pretratamientos que se han descrito en secciones anteriores para la muestra de GaN. Por lo tanto, para corroborar la existencia de las mismas propiedades estructurales se realizaron análisis de rayos X y según los resultados que se muestran en la figura 4.18, podemos observar que efectivamente se obtiene el GaN ya que los picos principales coinciden con la tarjeta ICDDP 50-0792 correspondiente a la fase wurzita.

En lo que respecta al zinc, por esta técnica no fue posible observar reflexiones características del elemento en ambas preparaciones. Pero se presentan ligeras diferencias en la intensidad de los picos dependiendo el porcentaje de la carga metálica. Es decir, las reflexiones son directamente proporcional a la cantidad de Zn dopado. Otro fenómeno que se identificó a partir de la DRX, es que la presencia de Zn favoreció la formación de Ga metálico, ya que muy posiblemente el Zn inhibe la reacción entre el Galio y el nitrógeno, desplazando al catión metálico a formar un metal puro al no tener con quien combinarse. La sustitución del Ga por el Zn puede suponerse debido a que sus radios atómicos son muy parecidos (136 y 142 pm respectivamente), lo cual nos indica que sería sumamente difícil que el Zn reemplazara en la estructura molecular a un átomo de nitrógeno, ya que su radio atómico es de 56 pm [11]. Por lo tanto, podemos asumir que entre mas Zn^{2+} se añade a la reacción, se desplazará una mayor

cantidad de cationes de Ga^{3+} , siempre y cuando no se sature la red. El resultado de este fenómeno será una mayor cantidad de Ga metálico en la muestra.

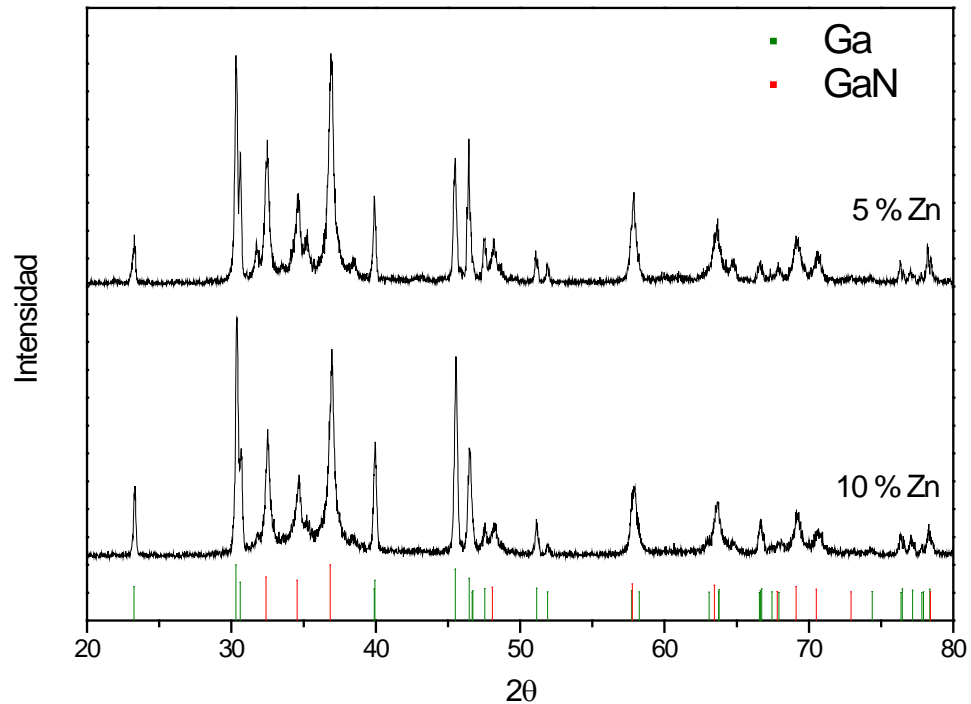


Figura 4.18 Patrón de difracción de rayos X de GaN con diferentes proporciones molares del dopante.

4.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Dado que la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución nos permite tener información más precisa a nivel nanométrico, las muestras preparadas en esta sección fueron analizadas por esta técnica. En las figuras 4.19 y 4.20 podemos encontrar las micrografías de las muestras dopadas con 5 y 10 % de Zn y calcinadas a 950°C . De acuerdo con las imágenes podemos confirmar que pesar de estar dopado el GaN, las muestras no cambian radicalmente en cuanto a

morfología y tamaño con respecto de la muestra sin dopar. La figura 4.19a nos muestra partículas aglomeradas con tamaños menores de 20 nm, mientras que en la figura 4.19b se corrobora nuevamente la fase wurtzita a partir de las distancias interplanares.

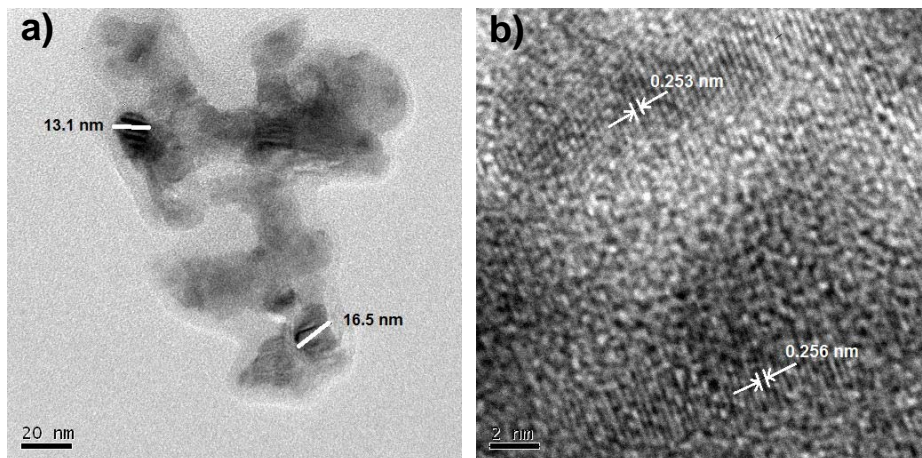


Figura 4.19 Micrografías de TEM para la muestra de GaN dopada con 5% de Zn.
Escala: a) 20 nm y b) 2 nm.

No obstante, la muestra dopada con 10 %Zn (figura 4.20) aunque tampoco presenta cambio en el tamaño general de las partículas, sí muestra pequeñas partículas adheridas de alrededor de 3 a 5 nm, atribuibles al Ga que es el que se está quedando libre.

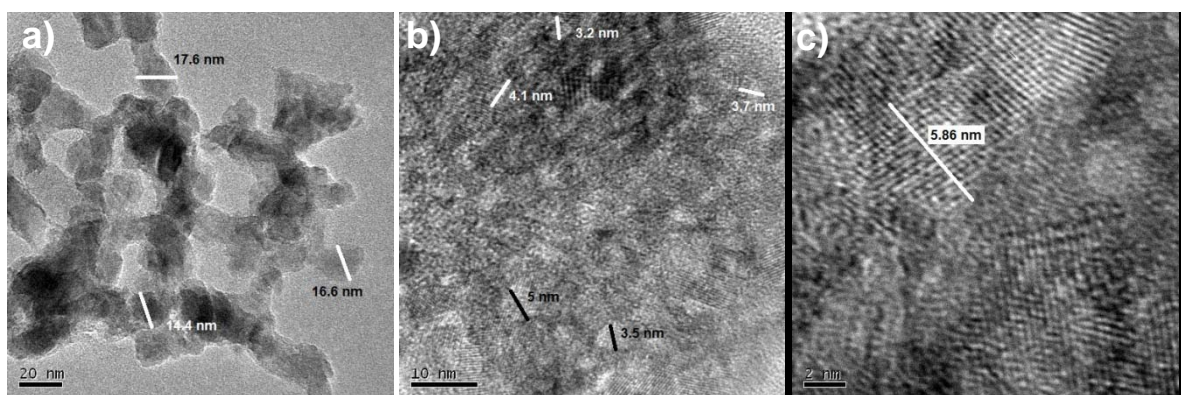


Figura 4.20 Micrografías de TEM para la muestra de GaN dopada con 10% de Zn.
Escala: a) 20 nm, b) 10 nm y c) 2 nm.

4.3.3 Análisis térmico

En la figura 4.21 se muestran las curvas de los análisis térmico gravimétricos de las muestras de GaN dopado con zinc (etiquetadas con la letra a) muestran que los dos materiales son muy estables ya que perdieron menos del 10% en peso en el rango de temperatura (25-1000°C) además si se comparan con la muestra de nitruro de galio sin dopaje parecen ser mejores ya que esta muestra perdió caso 15% de peso total. Con respecto al análisis térmico diferencial la muestra dopada con 10% de Zinc presenta un comportamiento diferente al GaN, ya que el pico endotérmico entre 400°C disminuye mientras que el exceso de Zn metálico se fundiona alrededor de 420°C. De hecho, el exceso de zinc está ocasionando un retardo en la estabilización del material por más de 100°C.

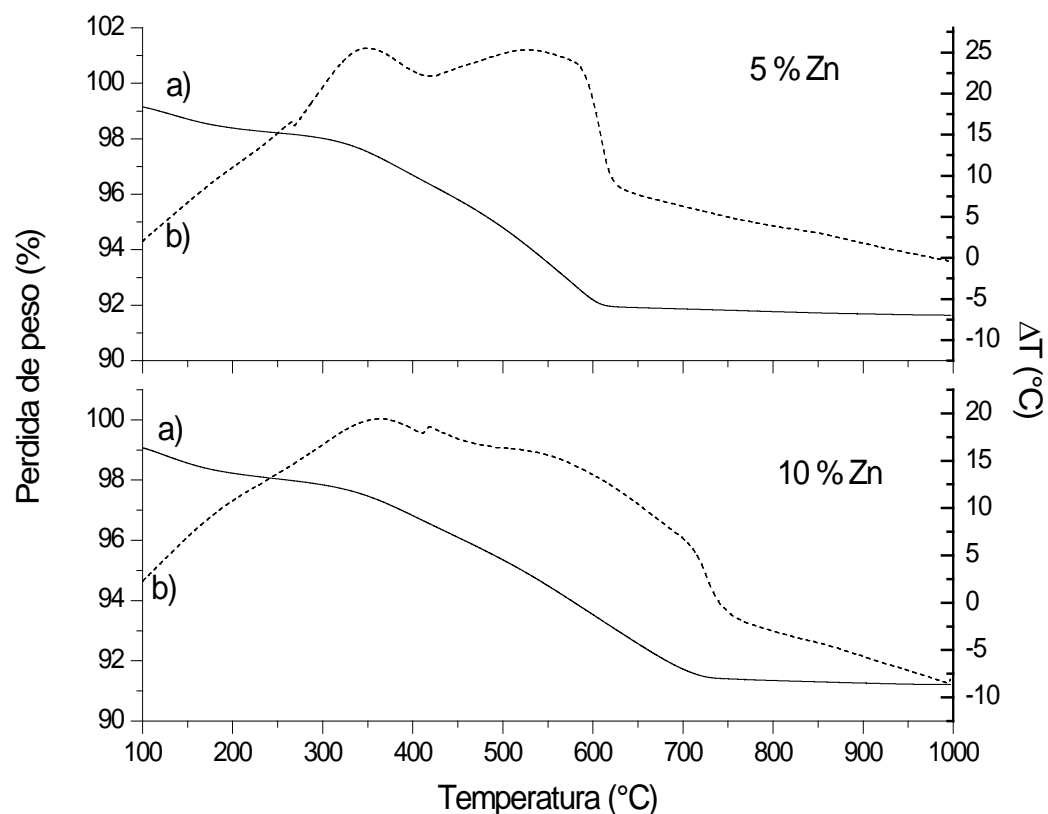


Figura 4.21 Análisis térmico de GaN-5%Zn y GaN-10%Zn. a) Pérdida de peso (%), b) Diferencial de temperatura (°C).

4.3.4 Espectroscopía de Infrarrojo

Se realizaron análisis de Infrarrojo en las muestras dopadas con 5 y 10 % Zn, los resultados se muestran en la figura 4.22. Se pueden observar en ambos casos las bandas características correspondientes a Ga-N alrededor de los 597 y 553 cm^{-1} [12] aunque también podemos encontrar (ver figura 4.22a) enlaces correspondientes a C-O cerca de 768 cm^{-1} en la muestra de 5% Zn, además se encuentran otras vibraciones en 903 y 653 cm^{-1} , correspondientes a enlaces O-H, además de los característicos de metal-nitrogeno atribuibles a Zn-N y/o Ga-N a 580 y 550 cm^{-1} [13,14]. En la figura 4.22b se reportan las mismas señales para Ga-N y Zn-N que la figura 4.22a, con la diferencia de que el espectro de la muestra dopada con 10% Zn presenta enlaces N-O alrededor de los 843 cm^{-1} .

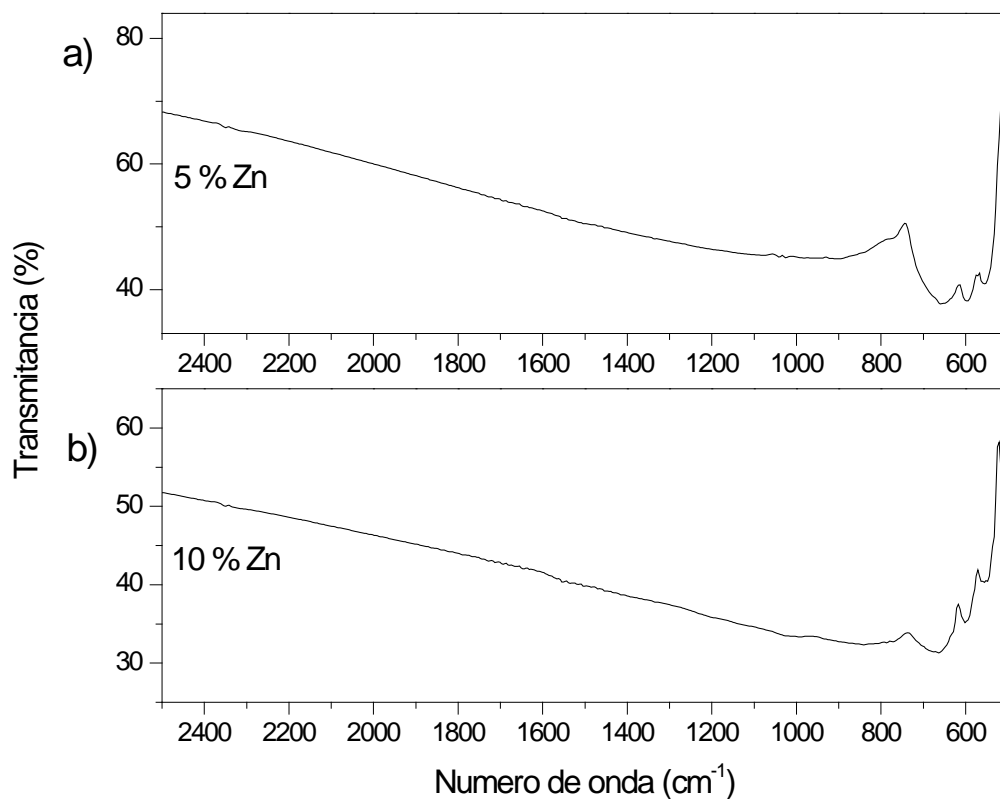


Figura 4.22 Espectroscopía de infrarrojo para GaN dopado. a) 5 % y b) 10% de Zn.

4.3.5 Potencial a circuito abierto

Al igual que la muestra de GaN a 950°C sin dopar, los materiales dopados con 5 y 10 % de Zn mostrados en la figura 4.23, no presentan fotoactividad visible en comparación con el material de soporte (ITO). Sin embargo, si presentan un potencial de circuito abierto menor que el vidrio conductor, lo cual se puede interpretar como la respuesta por el dopaje de las diferentes cantidades molares de Zn, siendo más negativa, la curva correspondiente a GaN-Zn 5%, esto se debe a que tiene menor cantidad de huecos en la banda de valencia que electrones en la banda de conducción. Entre mayor sea el número de huecos en el semiconductor, es más fácil de oxidar y tiene un potencial a circuito abierto mayor [15].

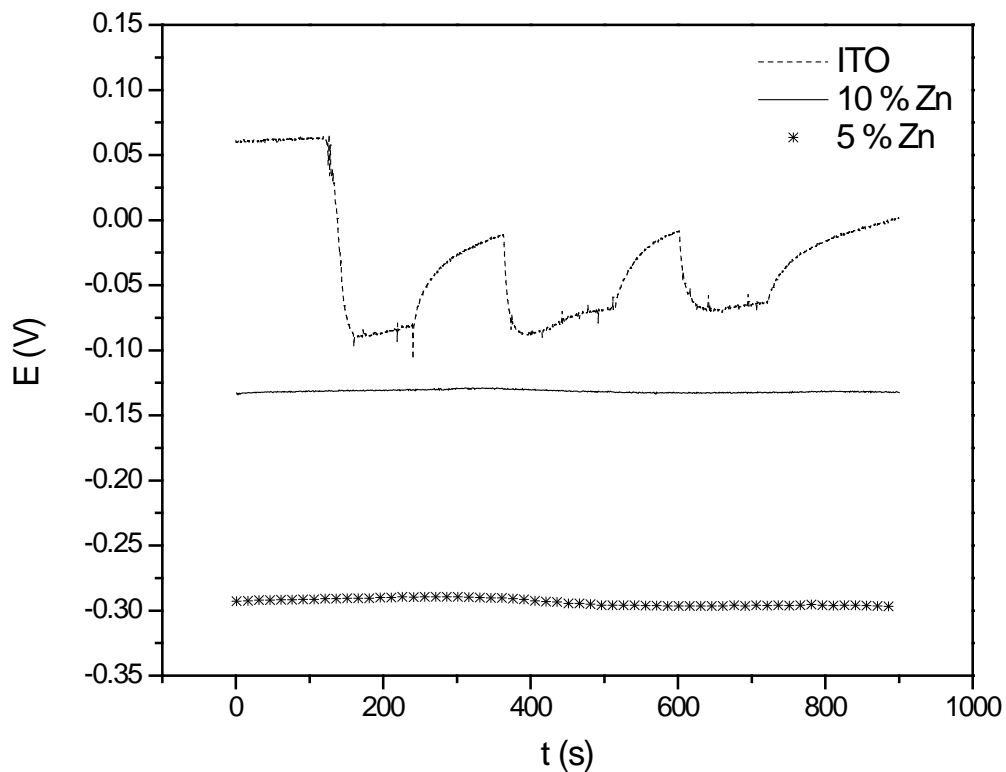


Figura 4.23 Curva característica E-t, alternando luz UV.

4.3.6 Voltametría lineal

La figura 4.24 nos muestra el análisis corriente vs potencial realizado para las muestras dopadas. Aunque el potencial a circuito abierto nos mostro que el material con 5 % de Zn era menos propenso a oxidarse, la voltametría lineal nos muestra que el material que presenta mayor señal de corriente farádica es la muestra con dopada con 10 % Zn, la cual además, presenta una corriente de -3.0 mA a solo -0.4 V, esto significa que requerimos menor energía (0.6 V menos) para producir la misma cantidad de fotocorriente que se produce con GaN a 950°C. Sin duda esto se traduce en un ahorro de energía requerida para la reacción, lo que significa un menor impacto ambiental utilizando este sistema.

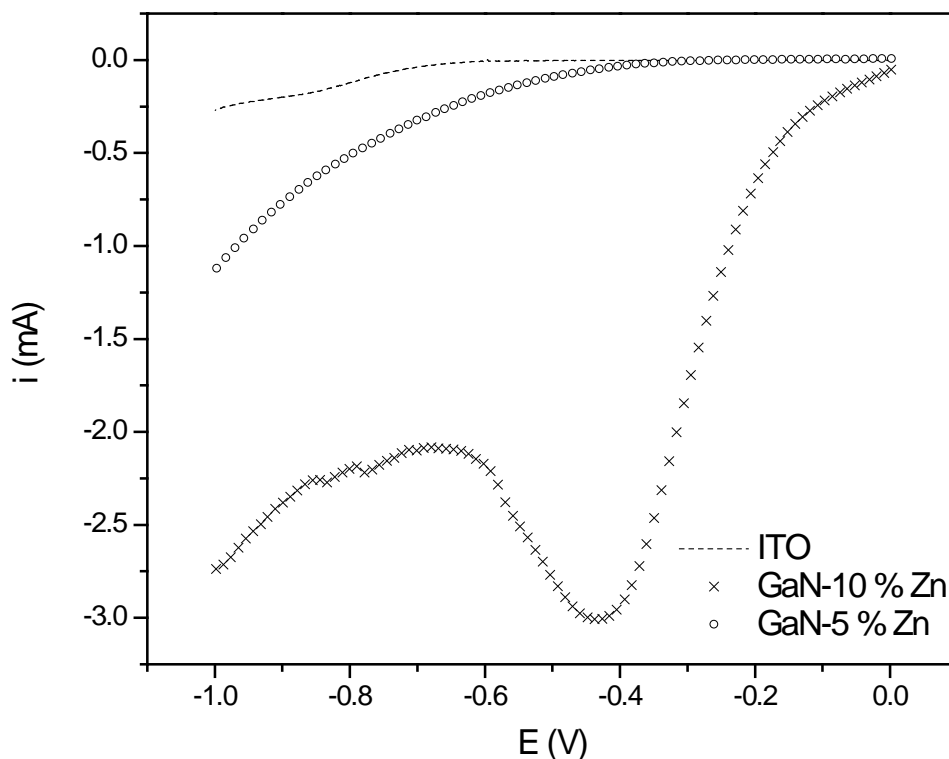


Figura 4.24 Perfil i vs E para ITO y GaN.

Otros autores han utilizado GaN-Au como catalizador para producción de hidrógeno, obteniendo valores de -0.025 mA a -0.6 V , casi 120 veces menos señal de corriente farádica a un potencial de -0.2 V más que nuestro material [16]. Lamentablemente a partir de -0.437 V , la fotocorriente disminuye en magnitud, lo anterior puede deberse a la formación de reacciones secundarias, donde los productos consumen los electrones producidos o bien por la acumulación de especies en la superficie del semiconductor, interfiriendo con el transporte de cargas.

Desafortunadamente la acción de la luz acelera el proceso de acumulación de especies en la superficie del semiconductor, provocando que la corriente farádica disminuya a un potencial menor, aunque después de este proceso desciende nuevamente hasta -2.35 mA a un potencial de -1 V (ver figura 4.25).

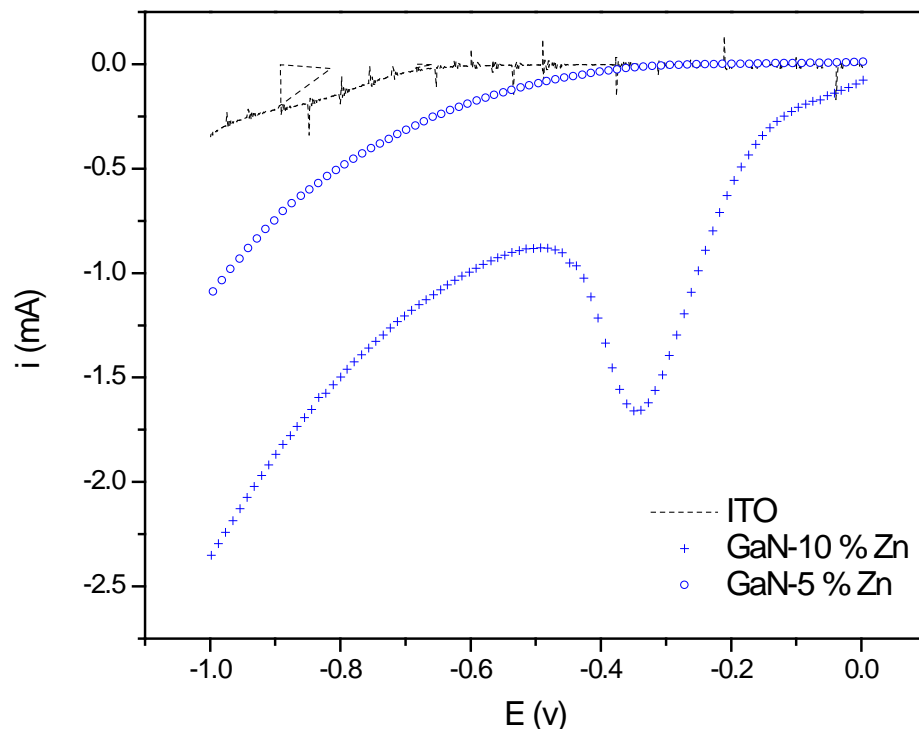


Figura 4.25 Perfil i vs E para ITO y GaN.

4.3.7 Mediciones fotogalvánicas

A pesar de los buenos resultados mostrados en el análisis de voltametría lineal, los resultados en la celda fotovoltaica (ver figura 4.26) son poco prometedores ya que el material GaN-10% Zn presenta prácticamente la misma corriente que el ITO, lo cual no es conveniente por la mínima cantidad producida. En acción de luz UV (figura no mostrada) se obtiene la misma corriente para ambos materiales, $0.3 \mu\text{A}$.

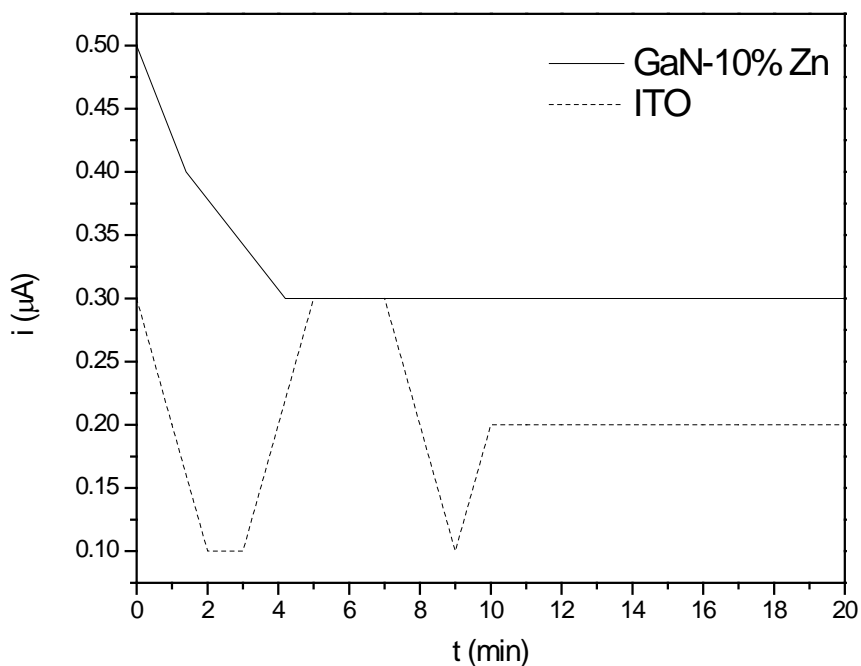


Figura 4.26 Perfiles i - t para el sustrato (ITO) y el GaN-10% Zn soportado en ITO, obtenidos a partir de experimentos fotogalvánicos.

4.4 GaN impregnando con ZnO

En esta sección se estudiará la dispersión de 10% peso de zinc sobre la superficie de nitruro de galio preparado por la ruta hidrotermal y calcinada a 950°C. De acuerdo con los resultados del análisis de DRX que se muestran en la figura 4.27, el nitruro de galio no sufrió modificaciones durante la impregnación de zinc por lo tanto se considera que el soporte se mantiene estable. Por lo tanto en esta sección solo se presentaran los resultados de la caracterización electroquímica del material.

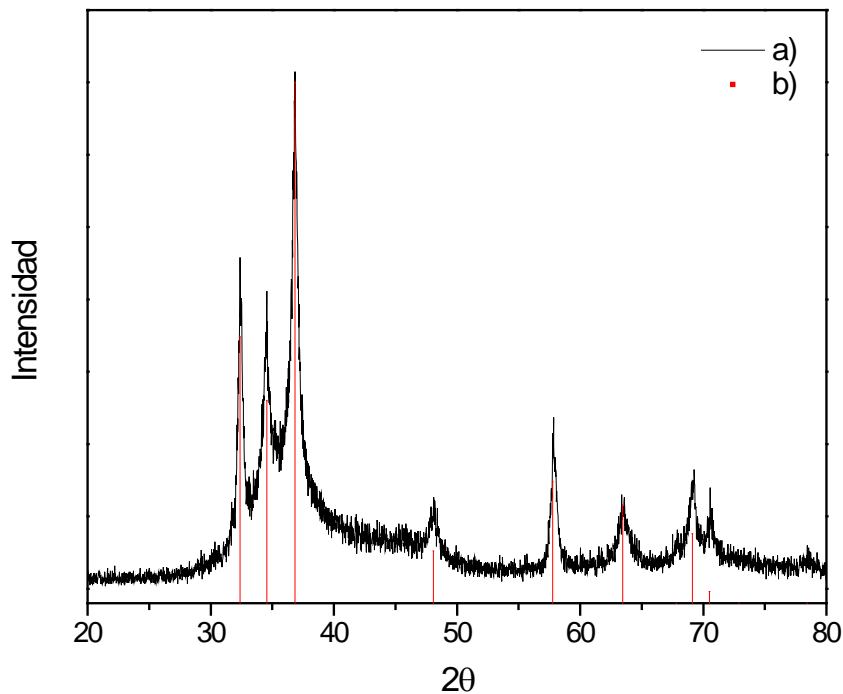


Figura 4.27 Patrón de difracción de Rayos X para la muestra GaN-10% ZnO.

4.4.1 Potencial a circuito abierto

Para fines de comparación con la muestra de GaN-10%Zn, se realizó una impregnación de la misma concentración molar pero utilizando ZnO como co-catalizador. Los resultados a la fotoirradiación para el análisis de potencial a circuito abierto (figura 4.28) nos muestran que a diferencia de las tres muestras anteriores, la muestra GaN-10%ZnO si es sensible a la perturbación del sistema con luz UV. No obstante, dicho semiconductor es más propenso a la oxidación que los anteriores tres, lo cual puede observarse a partir del potencial de equilibrio (0.2 V) dado que para el GaN, GaN-5%Zn y GaN-10%Zn los potenciales en el equilibrio son 0.17, -0.29 y -0.13 V respectivamente. También podemos comprobar que el potencial de equilibrio una vez perturbado el sistema con luz UV no alcanza a volver a su valor “normal”, sino que se queda por debajo de éste; esto podría indicarnos que el material está siendo oxidado, al momento de oxidarse disminuye la cantidad de huecos con lo que hay menos lugares donde ocurra una transferencia de cargas, lo que provoca que el potencial del sistema disminuya. Esta diferencia en la foto-respuesta se le atribuye al ZnO disperso en la superficie del material, el cual ha sido utilizado ampliamente como co-catalizador en luz UV [17].

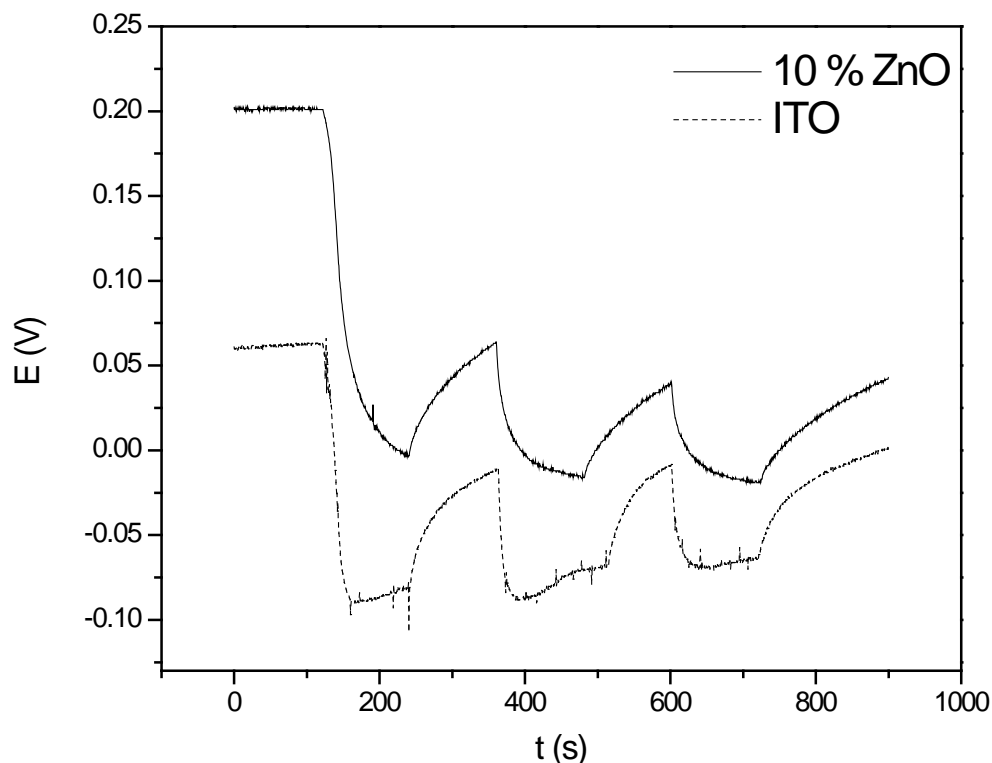


Figura 4.28 Curva característica E-t, alternando luz UV.

4.4.2 Voltametría lineal

A pesar de la excelente (foto)respuesta que se presenta en la figura 4.28, los resultados del análisis de voltametría lineal (figura 4.29) muestran que la señal de corriente farádica no alcanza una magnitud mayor a la obtenida por la muestra GaN-10%Zn en la figura 4.24, se puede observar que la corriente farádica obtenida a partir del material impregnado con ZnO alcanza aproximadamente un tercio del valor de la corriente obtenida por el material dopado con Zn. Hay que recordar que las heterouniones en esta muestra son solamente físicas, sin embargo en las muestras dopadas puede llegar a existir intercambio de cationes

en la estructura, lo que proporciona características diferentes, debido a eso se puede explicar la menor eficiencia de la muestra GaN-10%ZnO ya que al impregnar se estaría mejorando solamente una pequeña parte que está en contacto con el co-catalizador en la superficie. La figura 4.30 nos muestra el análisis de voltametría lineal aplicando luz UV al sistema, no se muestran resultados más alentadores.

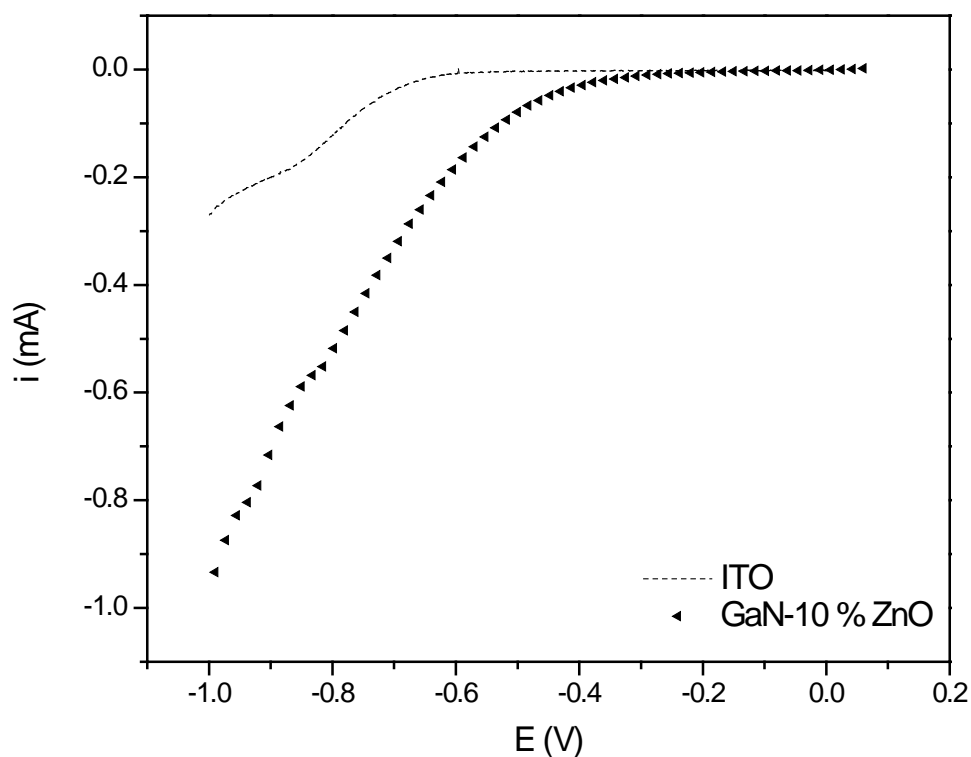


Figura 4.29 Perfil i vs E para ITO y GaN.

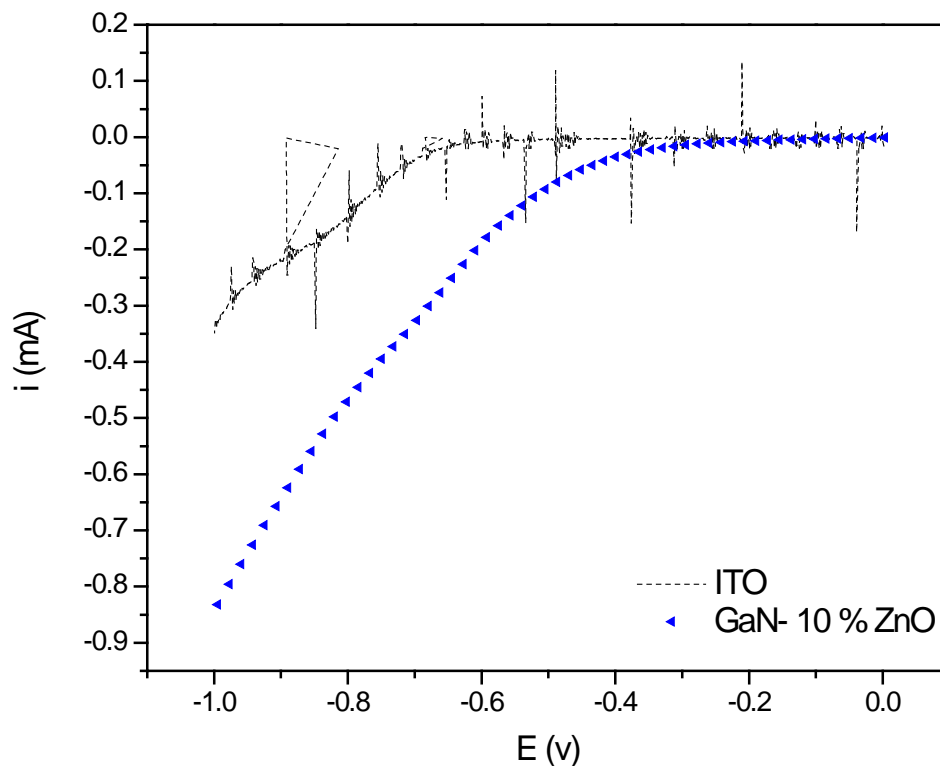


Figura 4.30 Perfil i vs E para ITO y GaN.

4.4.3 Mediciones fotogalvánicas

En la figura 4.31 Podemos observar los resultados de los experimentos fotogalvánicos en KCl 0.01 M, nos damos cuenta que el fotocatalizador no está funcionando de la manera deseada una vez armado en la celda ya que la corriente máxima no sobrepasa los 0.2 μ A.

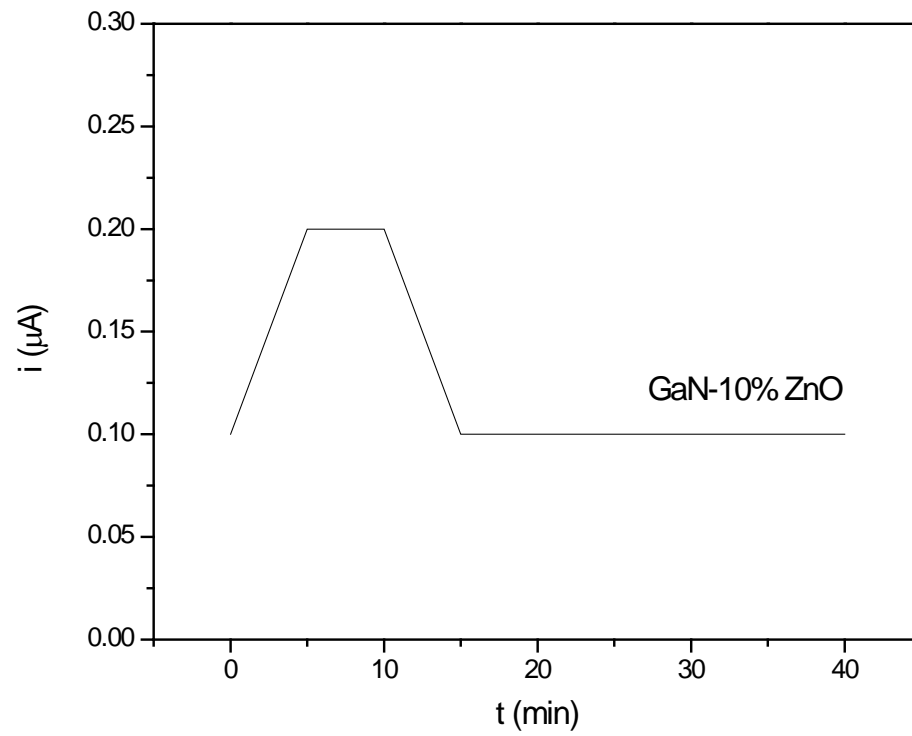


Figura 4.31 Perfiles $i-t$ para el sustrato (ITO) y el GaN soportado en ITO, obtenidos a partir de experimentos fotogalvánicos.

REFERENCIAS: Capítulo 4

- [1] Sungryong C., Jongwon L., In Yong P. and Seontai K., “New simple synthesis route of GaN powders from gallium oxyhydroxide”, *Materials Science and Engineering B*, 95-3, (2002), 275-278.
- [2] M. Nyk, W. Stręk, J.M. Jabłoński, L. Kępiński, R. Kudrawiec and J. Misiewicz, “Synthesis, structure and optical properties of GaN nanocrystallites”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 8-4, (2005), 511-514.
- [3] B.C. Di Lello, F.J. Moura, I.G. Solórzano, “Synthesis and characterization of GaN using gas solid reactions”, *Materials Science and Engineering B*, 93-1-3, (2002), 219-223.
- [4] A. Cruz-López, Odilón Vazquez Cuchillo, Isaías Juárez Ramírez, Iilia M. Bautista-Carrillo and Elvira Zaraua-Morin, Synthesis of γ -Al₂O₃ nanopowder by the sol-gel method: effect of different acid precursor on the superficial, morphological and structural properties, *Journal of Ceramic Processing Research*, 9 (2008) 474-477.
- [5] X. Chen and S. S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications, *Chem. Rev.*, 107-7, 2007, 2891–2959.
- [6] M. Lei a,b, H. Yang b, P.G. Li a, W.H. Tang, “Synthesis of GaN nanowires on gold-coated SiC substrates by novel pulsed electron deposition technique”, *Applied Surface Science*, 254-7 (2008) 1947-1952.
- [7] Hong-Di X., Hong-Lei M., Cheng-Shan X., Wen-Rong H., Jin M., Fu-Jian Z., Xi-Jian Z., Feng J., “Synthesis and structural properties of GaN particles from GaO₂H powders”, *Diamond & Related Materials*, 14-10, (2005) 1730 – 1734.

[8] Bao-Li L., Hui-Zhao Z., Cheng-Shan X., Shi-Ying Z., “Synthesis and photoluminescence of single-crystalline GaN nanowires and nanorods”, *Journal of Alloys and Compounds*, 448-1-2, (2008), 368–371.

[9] Esteban Bonastre Reyes. Tesis de licenciatura: Caracterización foto-electroquímica de materiales semiconductores tipo perovskita (NaTaO₃) durante polarización anódica en presencia del colorante BLUE-81. IPN-ESIQIE, México, D.F., Noviembre 2011.

[10] Takanori Kihara, Xue-Ying Liu, Chikashi Nakamura, Kang-Min Park, Sung-Woong Han, Dong-Jin Qian, Kazunori Kawasaki, Nikolay A. Zorin, Satoshi Yasuda, Kenji Hata, Tatsuki Wakayama, Jun Miyake. Direct electron transfer to hydrogenase for catalytic hydrogen production using a single-walled carbon nanotube forest. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36- 13, 2011, 7523–7529.

[11] Raymond Chang, *Química General*, McGraw-Hill, 10ª edición, ISBN: 9786071503077.

[12] M. Lei a,b, H. Yang b, P.G. Li a, W.H. Tang, “Synthesis of GaN nanowires on gold-coated SiC substrates by novel pulsed electron deposition technique”, *Applied Surface Science*, 254-7 (2008) 1947-1952.

[13] Hong-Di X., Hong-Lei M., Cheng-Shan X., Wen-Rong H., Jin M., Fu-Jian Z., Xi-Jian Z., Feng J., “Synthesis and structural properties of GaN particles from GaO₂H powders”, *Diamond & Related Materials*, 14-10, (2005) 1730 – 1734.

[14] Bao-Li L., Hui-Zhao Z., Cheng-Shan X., Shi-Ying Z., “Synthesis and photoluminescence of single-crystalline GaN nanowires and nanorods”, *Journal of Alloys and Compounds*, 448-1-2, (2008), 368–371.

[15] Y. Huang, J.L. Luo, D.G. Ivey. "Polarization Behavior of GaAs in Electrolyte Solutions". Copyright 2002 GaAsMANTECH, Inc.

[16] Wen-Hsun Tu, Yu-Kuei Hsu, Cheng-Hsiung Yen, Chih-I Wu, Jih-Shang Hwang, Li-Chyong Chen, Kuei-Hsien Chen Au nanoparticle modified GaN photoelectrode for photoelectrochemical hydrogen generation. *Electrochemistry Communications* 13 (2011) 530–533.

[17] Jae-Min Jang, Jin-Yeol Kim, Woo-Gwang Jung. "Synthesis of ZnO nanorods on GaN epitaxial layer and Si (100) substrate using a simple hydrothermal process". *Thin Solid Films* 516 (2008) 8524–8529.

CAPITULO 5:

Conclusiones y

recomendaciones

CAPITULO 5: Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se sintetizó Nitruro de Galio (GaN) por el método hidrotermal a 240°C. La caracterización fisicoquímica por difracción de rayos X confirma la formación de GaN cristalino a 950°C, correspondiente a la fase wurtzita. Este mismo comportamiento se confirmó en las muestras dopadas con 5 y 10% zinc sin embargo la presencia de esta ion inhibió la reacción del galio con nitrógeno observandose la presencia de galio metálico.

Los análisis térmico gravimétricos confirman la alta estabilidad de los materiales GaN y GaN dopado con 5 y 10% de Zn. Además el análisis térmico diferencial coincide que la estabilidad del materiales se alcanza a temperaturas mayores a 850°C.

Las micrografías electrónicas de transmisión por la técnica de Alta resolución resaltan el contenido de cristales aglomerados con gran desorden y con tamaños entre 10 y 22 nm. Cuando se calcularon las distancias interplanares del GaN se determino que correspondían con el plano (002) con una distancia de 0.26 nm de acuerdo con el análisis de difracción de rayos X, este plano también pudo ser identificado mediante la técnica de difracción de electrones. Por medio de las micrografías electrónicas de transmisión podemos reconfirmar la formación de la fase al calcular las distancias interplanares de las muestras dopadas. Gracias a que el galio no reacciona en su totalidad por ser reemplazado por el Zn, este queda libre, depositándose en la superficie del catalizador como partículas menores de 5 nm.

Los análisis de fisisorción de nitrógeno revelan una pequeña disminución del área superficial por efecto del tratamiento térmico, resultando interesante que a 950°C se obtiene un área específica de 48 m².g⁻¹. Lo que hace interesante al material para aplicaciones foto-electrocatalíticas.

Para conocer las características de equilibrio del material se realizaron pruebas de potencial a circuito abierto. Con esta prueba se pudo comprobar que el material sintetizado por el método hidrotermal es más propenso a la oxidación que el propio soporte, debido a su potencial a circuito abierto (0.162 V). La actividad electrocatalítica del GaN se evaluó utilizando la técnica de Voltametría lineal. Los resultados preliminares indican que la cinética de adsorción-desorción de protones es más eficiente en el semiconductor sintetizado por el método hidrotermal. Como consecuencia, la fotocorriente generada en la interfase de GaN es de mayor magnitud que la del sustrato utilizado.

En la caracterización fisicoquímica podemos destacar que los materiales dopados son aun más estables en el equilibrio que el soporte, presentando potenciales de circuito abierto de -0.29 V y -0.132 V para 5 y 10 % de Zn dopado respectivamente. Esto parece reflejarse en los análisis de voltametría lineal, donde el mejor resultado lo presenta el GaN-10%Zn a un potencial de reducción de 0.4V, obteniendo una corriente farádica de 3 mA.

Los resultados anteriores intentaron mejorarse por medio de la impregnación de 10% ZnO sobre el GaN, pero la caracterización electroquímica no mostro mejores resultados que los de las muestras dopadas.