

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES DE NITRUROS METÁLICOS
DE LAS FAMILIAS II-IV PARA APLICACIONES EN PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR
VÍAS (FOTO)-ELECTROQUÍMICAS

POR
ADRIANA CAROLINA LIMÓN POZOS

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

OCTUBRE DE 2014



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Oficio SDEP-537-2014

ING. LÁZARO VARGAS GUERRA

Director del Departamento de Escolar y de
Archivo de la UANL
Presente.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que la **Ing. Adriana Carolina Limón Pozos**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se dé el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,
"ALERE FLAMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 16 de octubre del 2014

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ÁLVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado



SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO

C.c.p. Archivo.
Rtp.



México D.F. a 13 de octubre de 2014

Dr. Cesar Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Presente

En atención a su oficio, en el que me informa que he sido designado evaluador de la tesis “**Síntesis y Caracterización de semiconductores de nitruros metálicos de las familias II-IV para aplicaciones en producción de hidrógeno por vías (foto)-electroquímicas**” que presenta la **Ing. Adriana Carolina Limón Pozos**, como requisito parcial para obtener el grado en la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**. En mi calidad de evaluador, me permito comunicarle que he leído y evaluado la calidad científica de los resultados y de las discusiones del proyecto arriba mencionado, y le he externado personalmente a la Ing. Limón Pozos mis comentarios, sugerencias y correcciones, quien ha atendido todas y cada una de ellas al pie de la letra. Por lo que, habiendo revisado nuevamente la tesis, le comunico que esta **cuenta con mi aprobación** para que la estudiante pueda seguir con los tramites necesarios para la defensa de la misma.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus ordenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

Atentamente

Arturo Manzo-Robledo (Ph.D)
Lab. de Electroquímica y Corrosion
Edif. Z-5, 3er. Piso. ESIQIE-IPN
Zacatenco, Del. GAM CP 07738
57296000 ext. 54228, 54246
Mexico D.F.

H. Puebla de Zaragoza, a 10 de Octubre de 2014

Dr. Cesar Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil
Universidad Autónoma de Nuevo León

Presente.-

Estimado Dr. Juárez

En atención a su oficio, en el que me informa que he sido designado evaluador de la tesis **“Síntesis y Caracterización de semiconductores de nitruros metálicos de las familias II-IV para aplicaciones en producción de hidrógeno por vías (foto)-electroquímicas”** que presenta la Ing. **Adriana Carolina Limón Pozos**, como requisito parcial para obtener el grado en la **Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental**. En mi calidad de evaluador, me permito comunicarle que he leído y evaluado la calidad científica de los resultados y de las discusiones del proyecto arriba mencionado, y le he externado personalmente a la Ing. Limón Pozos mis comentarios, sugerencias y correcciones, quien ha atendido todas y cada una de ellas al pie de la letra. Por lo que, habiendo revisado nuevamente la tesis, le comunico que esta **cuenta con mi aprobación** para que la estudiante pueda seguir con los tramites necesarios para la defensa de la misma.

Sin otro particular por el momento, quedo a sus ordenes para cualquier aclaración que considere pertinente.

Atentamente



Dr. Odilón Vázquez Cuchillo

Aprobación

Dr. Arquímedes Cruz López

DIRECTOR DE TESIS

M. en C. Ricardo Alberto Cavazos González

CO-DIRECTOR DE TESIS

Dr. Arturo Manzo Robledo

EVALUADOR

Dr. César Antonio Juárez Alvarado

SUBDIRECTOR DE POSGRADO DE LA FIC-UAN

Dedicatoria

Para mi familia, mis padres y hermanas, los cuatro pilares mas importantes de mi vida y en quienes encuentro el apoyo, sabiduría, amor y consejos para seguir adelante.

Agradecimientos

A la Facultad de Ingeniería Civil, al Departamento de Posgrado de la misma, al Ing. Luis Manuel Aranda Maltes al Dr. Pedro Valdez y al Dr. Victor Hugo Guerra Cobián

por la beca otorgada durante mi estancia. Al I A CONACYT por la beca otorgada durante en el 2do año de mi preparación.

Agradezco a mis asesores el Dr. Arquímedes Cruz y M.C: Ricardo Alberto Cavazos González por prepararme y guiarme en el transcurso de esta tesis. Al Dr. Arturo Manzo Robledo y la M.C. Aurora Flores por compartir sus conocimientos y brindar su apoyo y tiempo para la realización de este trabajo, así como a la ESIQIE-IPN y al PROYECTO IPN-CONACyT numero 160333-DEMS.

A la Dr. Nora Elizondo y Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas de la UANL, al Dr. Rodolfo Zanella y al CCADE de la UNAM, Al LQI Daniel López de la FIC y al laboratorio de materiales de Construcción y Corrosión por su participación en este proyecto.

A los revisores de esta Tesis, Dr. Arquímedes Cruz López, M.C. Ricardo Alberto Cavazos González, Dr. Arturo Manzo Robledo y Dr. Odilón Vásquez Cuchillo, por sus comentarios.

A mis amigos del Instituto de Ingeniería Civil por hacer los días mas amenos.

RESUMEN

Adriana Carolina Limón Pozos
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Civil

Fecha de graduación: Octubre de 2012

Titulo del Estudio: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SEMICONDUCTORES DE NITRUIROS METÁLICOS DE LAS FAMILIAS II-IV PARA APLICACIONES EN PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR VÍAS (FOTO)-ELECTROQUÍMICAS

Numero de paginas: 155

Candidata: Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Área de estudio: Ingeniería Ambiental.

Propósito y método de estudio:

La obtención de energía, en forma sustentable, se encuentra entre los temas prioritarios de este siglo ya que actualmente más del 80% de la energía que se produce se obtiene de los combustibles fósiles, y desafortunadamente durante su consumo en las actividades económicas (fabricas, transporte o actividades domesticas) se generan una cantidad importantes de subproductos (NO_x , CO_2 , CO , SO_2 , SO , etc.) que contribuyen al calentamiento global. Por lo tanto, es urgente cambiar el actual esquema de generación de energía por un proyecto sustentable que permita aprovechar los recursos naturales finitos como el aire, agua o la energía solar. En este punto la foto-electrocatalisis se podría emplear como alternativa tecnológica ya que en combinación con el agua y la energía solar permite la generación de energía. Sin embargo, es indispensable utilizar un foto-electrocatalizador con propiedades ópticas, electrónicas y estructurales adecuadas para activarse por la acción de la luz solar.

Para propósito de este trabajo, en el laboratorio de la UANL se diseñaron y evaluaron semiconductores binarios no óxidos (GaN y Ge_3N_4) a través de la ruta tradicional de estado sólido con la finalidad de modificar sus propiedades fisicoquímicas incorporando zinc en relación estequiométrica (ZnGaN y ZnGeN_2). Además, los materiales mencionados fueron impregnados con RuO_2 con el fin de mejorar las características y propiedades del material. Además también se impregnaron dichos materiales con 1% RuO_2 con el fin de aumentar sus propiedades fotocatalíticas.

Para conocer las propiedades de los material se caracterizaron desde el punto de vista fisicoquímico por Difracción de Rayos X (DRX), *Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X* (XPS), Fisorsión de Nitrógeno (BET), Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET), y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en nuestros laboratorios. Además técnicas electroquímicas (como DEMS, differential electrochemical mass spectroscopy) con el soporte del Laboratorio de Electroquímica y Corrosión de la ESIQUIE-IPN, fueron empleadas. Estas técnicas permitieron entender y explicar el comportamiento de los semiconductores (con y sin impregnación) y su actividad catalítica en la producción de hidrógeno.

Los resultados físico-químicos mostraron por medio de DRX que los materiales presentan una estructura cristalina de tipo wurzita. Por MEB y MET se confirmo la composición química de los materiales con tamaños nanométricos. En cuanto al área superficial de los materiales presentaron una disminución principalmente por la presencia de Germanio ($\text{GaN} > \text{Ge}_3\text{N}_4 > \text{ZnGaN} > \text{ZnGeN}_2$) fue observada.

La actividad catalítica de los materiales se evaluó con voltametría lineal, en estos resultados se hace evidente que el los materiales basados en germanio (Ge_3N_4) tienen un comportamiento mas favorable para la producción de hidrógeno en comparación con los materiales formados con galio. Es evidente que la incorporación de zinc a la estructura (ZnGeN_2) mostró una generación importante de hidrógeno, incrementando en los materiales modificados con rutenio. Los resultados de la capacitancia eléctrica revelan una disminución de la resistencia a la transferencia de carga en el orden ($\text{ZnGeN}_2 < \text{Ge}_3\text{N}_4 <$

GaN). Finalmente usando espectroscopia de masas in-situ la producción de hidrógeno sobre el material mas activo (i.e. $\text{RuO}_2:\text{ZnGeN}_2$) fue monitoreada en tiempo real.

Firma de los Asesores

Dr. Arquímedes Cruz López

M.C. Ricardo Cavazos González

Índice

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 SENTANDO LAS BASES: EL CAMBIO CLIMÁTICO Y LA SEGURIDAD ENERGÉTICA.....	1
1.2 OBJETIVOS	8
1.2.1 Objetivo General.....	8
1.2.2 Objetivos Específicos.....	9
1.3 HIPÓTESIS.....	10
1.4 REFERENCIAS.....	11
CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES Y GENERALIDADES	13
2.1 PERSPECTIVA INTERNACIONAL SOBRE GENERACIÓN DE ENERGÍA	13
2.1.1 Petróleo y Combustibles Líquidos.....	16
2.1.2 Gas Natural y Carbón	18
2.1.3 Electricidad.....	20
2.1.4 La Eliminación del Carbón.....	22
2.2 EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO.....	27
2.2.1 La Economía del Hidrógeno	28
2.3 PRODUCCIÓN HIDRÓGENO	33
2.3.1 Hidrógeno No Renovable	34
2.3.2 Hidrógeno Renovable	39
2.4 FUNDAMENTOS DE LA CONVERSIÓN DE AGUA VÍA FOTOELECTROCÁTALISIS	45
2.4.1 Termodinámica del Rompimiento del Agua por Acción de Luz	47
2.4.2 Propiedades Semiconductoras y Electroquímicas de los Semiconductores.....	49
2.5 MATERIALES SEMICONDUCTORES EMPLEADOS EN LA PRODUCCIÓN DE H ₂	53
2.5.1 Foto catalizadores Activos bajo Luz UV	54
2.6 REFERENCIAS.....	64

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	70
3.1 INTRODUCCIÓN	70
3.2 MÉTODOS DE ESTADO SÓLIDO Y SU FUNDAMENTO	74
3.3 METODOLOGÍA DE SÍNTESIS.....	77
3.3.1 Síntesis de Nitruros de Galio (GaN y ZnGaN).....	77
3.3.2 Síntesis de Nitruros de Germanio(Ge ₃ N ₄ y ZnGeN ₂).....	79
3.3.3 Impregnación de Nitruros de Galio con 1% RuO ₂	82
3.3.4 Impregnación de Nitruros de Germanio con 1%RuO ₂	83
3.3.5 Preparación De Película Para Caracterización Electroquímica	84
3.4 CARACTERIZACIÓN DE NITRUROS.....	85
3.4.1 Caracterización Físico-Química.....	85
3.4.1.1 <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	85
3.4.1.2 <i>Espectroscopia De Fotoelectrones De Rayos X (XPS)</i>	87
3.4.1.3 <i>Fisorción de Nitrógeno</i>	88
3.4.1.4 <i>Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)</i>	91
3.4.1.5 <i>Microscopia Electrónica Transmisión (MET)</i>	92
3.4.2 Caracterización Electroquímica	93
3.4.2.1 <i>Potencial a Circuito Abierto (OCP)</i>	93
3.4.2.2 <i>Voltametría Lineal (VL)</i>	94
3.4.2.3 <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</i>	94
3.4.2.4 <i>Espectrometría de Masa Diferencial Electroquímica (DEMS)</i>	95
3.5 REFERENCIAS.....	97
CAPÍTULO 4 RESULTADOS.....	100
4.1 NITRUROS DE GALIO.....	100
4.1.1 Caracterización Físico-Química.....	100
4.1.1.1 <i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	100
4.1.1.2 <i>Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)</i>	106
4.1.1.3 <i>Fisorción de nitrógeno</i>	108
4.1.1.4 <i>Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)</i>	111

4.1.1.5	<i>Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)</i>	115
4.1.2	Caracterización Electroquímica	118
4.1.2.1	<i>Potencial a Circuito Abierto (PCA)</i>	118
4.1.2.2	<i>Voltametría Lineal (LSV)</i>	121
4.1.2.3	<i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</i>	124
4.2	NITRUROS DE GERMANIO	126
4.2.1	Caracterización Físico-Química.....	126
4.2.1.1	<i>Difracción de Rayos X (DRX)</i>	126
4.2.1.2	<i>Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)</i>	131
4.2.1.3	<i>Fisorción de Nitrógeno</i>	133
4.2.1.4	<i>Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)</i>	136
4.2.1.5	<i>Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)</i>	140
	Nitruro de Germanio	140
4.2.2	Caracterización Electroquímica	142
4.2.2.1	<i>Potencial a Circuito Abierto (OCP)</i>	142
4.2.2.2	<i>Voltametría Lineal (LSV)</i>	145
4.2.2.3	<i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</i>	148
4.2.2.4	<i>Espectrometría de Masa Diferencial Electroquímica (DEMS)</i>	149
4.3	REFERENCIAS.....	151
	CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	154
5.1	CONCLUSIONES	154
5.2	RECOMENDACIONES.....	156

Lista de Figuras

CAPÍTULO 2 ANTECEDENTES Y GENERALIDADES	Error! Bookmark not defined.
Fig. 2. 1 Distribución de la Demanda Mundial de Energía 1990-2010[1,2].....	14
Fig. 2. 2 Consumo de Energías Primarias en 2009 y 2035	23
Fig. 2. 3 Producción de Hidrógeno a partir de fuentes de energía No Renovables.....	34
Fig. 2. 4 Principales Vías de Producción de Hidrógeno.....	39
Fig. 2. 5 Diagrama del Principio Básico de la Separación del Agua.....	48
Fig. 2. 6 Energía y Relativa Posición de Banda Prohibida de Diferentes Foto catalizadores con Respecto a los Potenciales (NHE) para Reacciones de Oxidación/Reducción del agua	50
Fig. 2. 7 Elementos incluidos en la Separación Fotocatalítica del Agua: Los Elementos con Configuración d^{10} (rojo) y d^0 (verde)	54
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	Error! Bookmark not defined.
Fig. 3. 1 Representación de la síntesis de GaN por la ruta de estado sólido. a) Trituración de precursores, b) nucleación y crecimiento del GaN.	76
Fig. 3. 2 Diagrama del sistema de reacción construido para la síntesis de material GaN/ZnGaN	78
Fig. 3. 3 Diagrama del sistema de reacción construido para la síntesis de material $Ge_3N_4/ZnGeN_2$	81
Fig. 3. 4 Diagrama de impregnación del material con RuO_2	83
Fig. 3. 5 a) Preparación de Tinta , b) ultrasonido y c) Placa conductora con 30 μL de tinta	84
Fig. 3. 6 Fenómeno de Difracción de Rayos X.....	86
CAPÍTULO 4 RESULTADOS	Error! Bookmark not defined.
Fig. 4. 1 Difracción de Rayos X de GaN con modificación en parámetros de tiempo y flujo de NH_3 a) IJCDP-96-101-0169; b) Ga_2O_3 ; c) GaN 900°, θ 64 ml. de NH_3 ; d) 900°C, θ 90 ml NH_3 ; e) 900°C , θ 180 ml NH_3 ; f) 900°C, θ 180 ml NH_3 , 24 Hrs.....	102
Fig. 4. 2 Difracción de Rayos X de ZnGaN preparado por estado sólido a) IJCDP-96-101-0169; b) ZnGaN 900°C , θ 180 ml NH_3	103

Fig. 4. 3	Difracción de Rayos X de muestras preparadas por estado sólido. a)ZnGaN 900°C, θ 180 ml NH ₃ , b)de 1%RuO ₂ :ZnGaN Calcinado a 400 °C.....	105
Fig. 4. 4	Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X en muestra de GaN a 900°C , θ 180 ml NH ₃ . a)Ga, b)Nitrógeno y c)Oxígeno; en Muestra de GaN a 900°C , θ 180 ml NH.....	106
Fig. 4. 5	Isoterma de adsorción de Nitrógeno para el GaN preparado por el método de estado sólido a 900°C Adsorción•, Desorción■	109
Fig. 4. 6	Isoterma de adsorción de Nitrógeno del ZnGaN preparado por el método de estado sólido a 900°C Adsorción •, Desorción■	110
Fig. 4. 7	Microscopía Electrónica de Barrido de GaN preparado por el método de estado sólido a 900°C. a)1 micra, b)0.1 micra y c)análisis elemental.	111
Fig. 4. 8	Microscopía Electrónica de Barrido de ZnGaN preparado por el método de estado sólido a 900°C. a)1 micra, b)análisis elemental.	113
Fig. 4. 9	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del Nitruro de Galio preparados por reacción de estado sólido y calcinados a 900°C. a)0.2 mm, b)50 nm, c)20 nm, d)5 nm, e)5 nm y f)distancia interplanar.....	115
Fig. 4. 10	Microscopía Electrónica de Trasmisión de los ZnGaN preparado por el método de estado sólido calcinados a 900°C por 24 horas. a)0.2 micras; b)50; c)Distancia Interplanar de 350 nm.	116
Fig. 4. 11	Microscopía Electrónica de Trasmisión de muestra 1%RuO ₂ :ZnGaN preparado por el método de impregnación calcinada a 400°C en atmósfera de aire 1 hora. a)0.2 micras y b)5 nm.....	117
Fig. 4. 12	Perfiles E versus t de los nitruros de galio preparados por estado sólido y calcinados a 900°C. a)Soporte, b)GaN y c)ZnGaN	119
Fig. 4. 13	Potencial a circuito Abierto de los nitruros de galio preparados por estado sólido y calcinados a 900°C. a)ITO, b)1%RuO ₂ :GaN y c) 1%RuO ₂ :ZnGaN.....	120
Fig. 4. 14	Voltametría lineal de los nitruros de galio en solución 0.1Mde H ₂ SO ₄ y velocidad de barrido de 5mV/s. a) ITO, b)GaN y c)ZnGaN.....	121
Fig. 4. 15	Voltametría Lineal de los materiales impregnados con RuO ₂ en solución 0.1M de H ₂ SO ₄ con velocidad de barrido de 5 mV/s. a)ITO, b)1%RuO ₂ :GaN y c)1%RuO ₂ :ZnGaN	122
Fig. 4. 16	Pendientes de TAFEL para los nitruros de galio y nitruros de galio impregnados con 1% de RuO ₂ . a)ITO, b)GaN, c)ZnGaN, d)1%RuO ₂ :GaN y e)1%RuO ₂ :ZnGaN..	123
Fig. 4. 17	Capacitancia Eléctrica de la serie de materiales base GaN y ZnGaN. a)ITO, b)GaN, c)ZnGaN, d)1%RuO ₂ :GaN y e) 1%RuO ₂ :ZnGaN.....	125
Fig. 4. 18	Resultados de Difracción de Rayos X del nitruro de germanio preparado por el método de estado sólido. a)GeO ₂ , b)750°C y c)900°C.	127

Fig. 4. 19 Resultados de Difracción de Rayos X del nitruro de germanio zinc preparado por el método de estado sólido. a) IJCDP-00-047-1426, b) ZnGeN ₂ 750°C y c) ZnGeN ₂ 900°C.	129
Fig. 4. 20 Difracción de Rayos X de los nitruro de germanio y nitruro de germanio zinc preparados por el método de estado sólido e impregnados con 1% de RuO ₂ . Tarjeta a) IJCDP-00-047-1426, b) ZnGeN ₂ . y c) ZnGeN ₂ :RuO ₂	130
Fig. 4. 21 Gráfico de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) del ZnGeN ₂ preparado por reacción de estado sólido a 750°C por 12 h. a) ZnGeN ₂ , b) Nitrógeno, c) oxígeno.....	132
Fig. 4. 22 Isoterma de adsorción de Nitrógeno del Ge ₃ N ₄ preparado por el método de estado sólido a 750°C Adsorción •, Desorción ■.....	133
Fig. 4. 23 Isoterma de Adsorción desorción del ZnGeN ₂ preparado por el método de estado sólido a 750°C Adsorción:•, Desorción■.....	134
Fig. 4. 24 Microscopía Electrónica de Barrido de Ge ₃ N ₄ preparado por el método de estado sólido a 750°C a una escala de 5 micras.	136
Fig. 4. 25 Microscopía Electrónica de Barrido de ZnGeN ₂ preparado por el método de estado sólido a 900°C. a) 60 micras, b) análisis elemental de la muestra.	138
Fig. 4. 26 Microscopía Electrónica de Trasmisión del Ge ₃ N ₄ preparado por el método de estado sólido a 750°C. a) 50 micras, b) 5nm.....	140
Fig. 4. 27 Microscopía Electrónica de Trasmisión de ZnGeN ₂ preparado por el método de estado sólido a 750°C. a) 20 micras, b) 2nm.....	141
Fig. 4. 28 Potencial a circuito Abierto de los nitruros de germanio preparados por estado sólido y calcinados a 750°C. a) ITO, b) Ge ₃ N ₄ y c) ZnGeN ₂	143
Fig. 4. 29 Potencial a circuito Abierto de los nitruros de germanio impregnados con 1% RuO ₂ a 400°C en atmósfera de aire. a) ITO, b) 1% RuO ₂ :Ge ₃ N ₄ , c) 1% RuO ₂ :ZnGeN ₂	144
Fig. 4. 30 Voltametría lineal de los nitruros de germanio en solución 0.1M de H ₂ SO ₄ y velocidad de barrido de 5mV/s. a) ITO, b) Ge ₃ N ₄ y c) ZnGeN ₂	145
Fig. 4. 31 Voltametría lineal de los nitruros de germanio en solución 0.1M de H ₂ SO ₄ y velocidad de barrido de 5mV/s. a) ITO, b) 1% RuO ₂ :Ge ₃ N ₄ y c) 1% RuO ₂ :ZnGeN ₂ ..	146
Fig. 4. 32 Pendientes de TAFEL para los nitruros de germanio y nitruros de germanio impregnados con 1% de RuO ₂ . a) ITO, b) Ge ₃ N ₄ , c) ZnGeN ₂ , d) 1% RuO ₂ : Ge ₃ N ₄ y e) 1% RuO ₂ : ZnGeN ₂	147
Fig. 4. 33 Capacitancia Eléctrica de los nitruros de germanio y nitruros de germanio impregnados con 1% de RuO ₂ . a) ITO, b) Ge ₃ N ₄ , c) ZnGeN ₂ , d) 1% RuO ₂ :Ge ₃ N ₄ y e) 1% RuO ₂ :ZnGeN ₂	149

Fig. 4. 34 Espectrometría de Masa Diferencial Electroquímica 1%RuO₂;ZnGeN₂
a)Voltametría CV, b)Voltametría 1%RuO₂:ZnGeN₂, c)Producción de Hidrógeno CV,
d)Producción de Hidrógeno 1%RuO₂:ZnGeN₂..... 150

Lista de Tabla

Tabla 4. 1	Propiedades superficiales de los nitruros GaN y ZnGaN preparado por estado sólido y calcinados a 900°C	109
Tabla 4. 2	Composición elemental del GaN preparado por el método de estado sólido a 900°C.....	112
Tabla 4. 3	Composición elemental del ZnGaN preparado por el método de estado sólido a 900°C.....	114
Tabla 4. 4	Composición elemental del RuO ₂ :GaN y RuO ₂ :ZnGaN preparado por impregnación y calcinado a 400°C/1h en aire.....	114
Tabla 4. 5	Propiedades superficiales del Ge ₃ N ₄ y ZnGeN ₂ preparado por estado sólido y calcinados a 750°C.	135
Tabla 4. 6	Composición elemental del Ge ₃ N ₄ preparado por el método de estado sólido a 750°C.....	137
Tabla 4. 7	Composición elemental del ZnGeN ₂ preparado por el método de estado sólido a 750°C.....	138
Tabla 4. 8	Composición elemental del RuO ₂ : Ge ₃ N ₄ y RuO ₂ :ZnGaN preparado por impregnación y calcinado a 400°C/1h en aire.....	139

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 SENTANDO LAS BASES: EL CAMBIO CLIMÁTICO Y LA SEGURIDAD ENERGÉTICA

La búsqueda de nuevas tecnologías para eliminar la dependencia energética del petróleo y sus derivados tiene como base dos eventos importantes que se presentaron desde la mitad del siglo pasado. El primero está relacionado con el incremento de emisiones de contaminantes presentes en el aire o en agua como consecuencia de la actividad industrial y que conllevaron a problemas graves de salud de su población. Los casos más conocidos son Londres (1948) y Minamata en Japón[1]. A partir de estos eventos los países más desarrollados comenzaron a establecer políticas ambientales más estrictas, sin embargo los esfuerzos no han sido suficientes, al grado que hoy en día este fenómeno este asociado con el cambio climático. Adicional a lo anterior, en la década de los 70's se presentó la crisis

energética que sufrieron los países Europeos por parte de la Organización de Países Exportadores de Petróleo, la cual los hizo girar hacia el desarrollo de nuevas tecnologías, aprovechando recursos finitos en la naturaleza como al aire, la energía solar, el agua, etc.[2] La experiencia adquirida en las últimas décadas en el desarrollo de proyectos de investigación, corroboran que el hidrógeno y las celdas de combustible tienen un gran potencial para desempeñar un papel importante en el nuevo sistema de energía que debe definirse en los próximos años. Este sistema de energía debe dar respuestas adecuadas y rápidas a la seguridad energética.

Como se mencionó en el párrafo anterior, la contaminación del aire se identifica como un factor que incide sobre el cambio climático, el cual constituye, junto con la degradación de ecosistemas y la pérdida de biodiversidad, el problema mundial más trascendente del siglo XXI. Por consecuencia la necesidad de preservar el ecosistema y la sobrevivencia de la especie humana, ha motivado a organismos internacionales, a través de la Convención del Marco de las Naciones Unidas sobre Cambio Climático, ha establecer acciones a nivel mundial para disminuir la contaminación, partiendo de la perspectiva que el clima es un recurso mundial compartido. De hecho, desde 1990 se han llevan a cabo convenciones Mundiales del clima donde se realizan acuerdos para disminuir las emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) como el Protocolo de Montreal en 1990 o el Protocolo de Kioto en 1997, donde se busca implementar medidas para un mejor manejo en el control de las emisiones en países industrializados, primeras potencias y/o países en vías de desarrollo. Esto con el fin de realizar un consenso que indique cuales y cuantas son la emisiones de los

países y qué medidas se deben de tomar para contrarrestar el daño que puede ocurrir si se siguen emitiendo contaminantes a la atmosfera y más aún, el efecto que tienen sobre la población cercana a estos (Montreal 1992, Kioto 1997)[3].

L. M. Gandua et al. mencionan que en 2009, los líderes del Grupo de los Ocho (G8) reconocieron durante la cumbre celebrada en L'Aquila (Italia) los riesgos del cambio climático y que los costos de la indiferencia superan por mucho los costos de avanzar hacia sociedades con bajo consumo de carbono[4]. Pero al mismo tiempo, se debe asegurar la disponibilidad de la energía necesaria para el desarrollo social y económico, y que además garantice el acceso a la energía global. En esta reunión también se reconoció, a través de un estudio sobre el Cambio Climático del Panel Intergubernamental de Naciones Unidas (ONU), que el aumento de la temperatura media mundial no deberían superar los 2°C. Con este fin, las emisiones globales de CO₂ deben alcanzar su punto máximo y luego comenzar a declinar rápidamente en los próximos 5-10 años para así tener oportunidad de evitar algún tipo de impacto a causa del cambio climático.

Varios autores mencionan que en 1970, la concentración global de CO₂ en la atmósfera fue de 330 ppm y después de 40 años está ha aumentado por lo menos en 60 ppm, sobrepasando las 390 ppm a finales de 2010[4,5,6]. Por lo tanto se ha proyectado que si los niveles atmosféricos de CO₂ aumentan por arriba de 450 ppm, se alcanzaría un punto crítico en el cual el calentamiento conllevaría a fuertes reacciones que perturbaran seriamente al clima. De hecho, a la velocidad que las emisiones de CO₂ están creciendo

actualmente, es muy posible que este punto crítico se alcance mucho antes de los próximos 40 años. En respuesta a esta grave amenaza, los líderes del G8 expresaron su disposición a compartir con todos los países el objetivo de lograr al menos una reducción del 50% de las emisiones globales para el año 2050 y además apoyar el objetivo de los países desarrollados en la reducción GEI en un 80% o más para el 2050 en comparación con 1990.

Lamentablemente, los resultados de los estudios más recientes conducen a perspectivas desalentadoras. Por ejemplo, la Agencia Internacional de Energía (EIA, por sus siglas en inglés) estima que el 80% de las emisiones totales de CO₂ permisibles para el año 2035 con el fin de lograr una estabilización en 450 ppm ya están superadas considerando nuestro actual infraestructura. De acuerdo con el escenario de la EIA (en el documento nombrado *Escenario de Nuevas Políticas* y donde se asumen los compromisos a implementar de manera cautelosa por los gobiernos) la tendencia de las emisiones globales es consistente con un aumento de la temperatura media a largo plazo en más de 3.5°C. Sin embargo, la situación, incluso podría llegar a ser mucho peor bajo el *Escenario de las Políticas Actuales* según la EIA, quien supone que no hay nuevas disposiciones que se añadan a las vigentes al 2011. Ante esta situación, se correría el peligroso riesgo de que la temperatura media se elevara 6°C o más. ***A pesar de la preocupación casi generalizada por las consecuencias del cambio climático, es decepcionante que los responsables políticos se enfrenten a menudo con dificultades continuas para llegar a compromisos claros sobre la reducción de emisiones de Gases de Efecto Invernadero.***

Entonces ¿qué podemos hacer para amortiguar la contaminación que nos afecta? La respuesta está en la búsqueda de nuevas energías renovables finitas y la implementación de nuevos procesos que permitan reducir sustancialmente las emisiones de CO₂ y garantizar un desarrollo sustentable. Por ejemplo la combinación del agua y energía solar podrían contribuir a la producción de hidrógeno. Desafortunadamente esta reacción tiene una energía libre de Gibbs de 238 kJ/mol indicativa de un proceso NO espontáneo[8]. Por lo tanto, para que la reacción sea factible se requiere de un fotocatalizador que permita inducir la reacción.

En ese contexto, la fotocatálisis es un proceso de oxidación avanzada que emplea un semiconductor. Su novedad se encuentra en el uso de la luz (UV o Visible) para promover reacciones químicas de óxido-reducción (h^+ y e^-) que dan lugar a la eliminación de los compuestos orgánicos, al rompimiento de la molécula de agua, etc.,[9]. Sin embargo para lograr este propósito es importante mencionar que los semiconductores con un E_g mayor a 3.0 eV son activos en luz ultravioleta mientras que los materiales con un E_g < 2.9 eV funcionan en luz visible.

El proceso fotoelectroquímico comenzó a estudiarse desde 1972 cuando Fujishima y Honda descubrieron que era posible la generación de hidrógeno empleando un electrodo de Pt/TiO₂ bajo la acción de luz ultravioleta[10]. Además, en los últimos años, se ha utilizado al TiO₂ como el fotocatalizador por excelencia ya que es un compuesto químico no tóxico, abundante y económico. En cambio, desde el punto de vista óptico tiene el inconveniente de

tener un ancho de banda (Eg.) de 3.2 eV; limitándolo a trabajar en la región ultravioleta, este tipo de radiación representa menos de 5% del espectro solar e implica riesgos en la salud (cáncer), lo que hace que sea poco atractivo. Por consecuencia, en los últimos años se ha trabajado en el desarrollo de nuevos materiales a nivel nanométrico, de tipo óxidos metálicos como NaTaO_3 , $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, CaTaO_3 , $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_{13}$, etc. para emplearse como electro foto catalizadores[8]. Desafortunadamente los desempeños catalíticos han sido menores a 100 μmoles de H_2 , lo que ha llevado a dopar con tierras raras (La, Sm, Nd, Ce, etc.) o impregnar con óxidos metálicos (RuO_2 , PtO_2 , NiO , etc.) con la finalidad de incrementar la producción de hidrógeno[11].

Los estudios más recientes indican que las propiedades ópticas y eléctricas juegan un papel importante en el desempeño de los materiales, por lo tanto, los óxidos metálicos o bimetálicos difícilmente podrán alcanzar eficiencias ópticas altas en corto tiempo. De ahí el interés de desarrollar materiales de compuestos no óxidos como nitruros metálicos de las familias IIIA y VA (GaN , InN y Ge_3N_4 , principalmente) quienes presentan un ancho de banda menor a 3.2 eV. Estos semiconductores son prometedores ya que al estar presente un elemento de tipo n, se facilita el desplazamiento de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y por consecuencia se garantiza la formación del hidrógeno[12]. Al día de hoy esta línea de investigación es poco explorada, sin embargo los grupos líderes en este tipo de investigación explican que la funcionalidad de estos materiales se puede explicar desde el punto de vista cuántico y es ahí donde los compuestos involucrados son los nitruros u oxinitruros.

Investigadores japoneses han reportado para la producción de hidrógeno el uso de semiconductores del tipo GaN y ZnO:GaN con resultados interesantes, además la presencia de ZnO incrementa sustancialmente la actividad[8,10]. Ellos explican que la compatibilidad estructural del ZnO y GaN es determinante en este proceso. En lo que respecta al grupo de investigación responsable de esta propuesta, hemos puesto a prueba la síntesis del GaN por la ruta hidrotermal y actualmente somos capaces de generar hidrógeno a partir de agua contaminada por la vía fotoelectroquímica, empleando un semiconductor de ZnO:GaN. Este resultado es atractivo pero consideramos necesario probar otros sistemas que puedan mejorar los desempeños actuales[13].

Por lo tanto, en este trabajo se propone el estudio de 4 materiales: Nitruro de Galio (GaN), Nitruro de Galio Zinc (ZnGaN), Nitruro de Germanio (Ge_3N_4) y Nitruro de Germanio Zinc (ZnGeN_2) como electro foto catalizadores preparados por estado sólido. De acuerdo con el análisis de literatura, las propiedades fisicoquímicas y electrónicas del material permitirán el desarrollo de un material con un ancho de banda de menor a 2.8 eV capaz de activarse en luz visible. El acoplamiento de un sistema electroquímico garantiza la incorporación de una geometría del reactor que evita la mezcla agua-fotocatalizador además de lograr la separación del H_2 y del O_2 .

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General

Síntesis de semiconductores de nitruros metálicos de las familias II-IV y su respectiva caracterización fisicoquímica y electroquímica para potenciar su uso en la generación de hidrógeno como vector energético.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Implementar la metodología de síntesis por estado sólido de compuestos no óxidos de las familias II-V (GaN (Nitruro de Galio), ZnGaN (Nitruro de Galio Zinc) Ge_3N_4 (Nitruro de Germanio) y ZnGeN_2 (Nitruro de Germanio Zinc) con el propósito de obtener nanopartículas semiconductoras para la generación de hidrógeno por rutas electroquímicas.
- Impregnar con 1% de RuO_2 a los nitruros ($\text{RuO}_2\text{:GaN}$, $\text{RuO}_2\text{:ZnGaN}$, $\text{RuO}_2\text{:Ge}_3\text{N}_4$ y $\text{RuO}_2\text{:ZnGeN}_2$) con la finalidad de potenciar sus propiedades como semiconductores.
- Implementar y poner a punto el diseño de la película de los nitruros y nitruros impregnados con RuO_2 sobre ITO.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de los compuestos no óxidos por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos X (XPS), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Fisisorción de Nitrógeno con la finalidad de poner en evidencia el comportamiento de los materiales.
- Realizar la caracterización electroquímica: potencial a circuito abierto y voltametría lineal de los nitruros metálicos y nitruros impregnados con RuO_2 .
- Encontrar una relación de las propiedades electroquímicas y fisicoquímicas para explicar su relación con la producción de hidrógeno, por la acción de una carga.

1.3 HIPÓTESIS

Es posible obtener nanopartículas de compuestos binarios no óxidos (GaN y Ge_3N_4) a través de la ruta tradicional de estado sólido con la finalidad de perturbar sus propiedades fisicoquímicas incorporando zinc en relación estequiométrica (ZnGaN y ZnGeN_2) o/e impregnando nanopartículas de RuO_2 y por medio de la caracterización electroquímica mostrar el vínculo que existe entre los parámetros estructurales, superficiales para inducir la generación de corriente catódica asignada a la producción de H_2 .

1.4 REFERENCIAS

- [1] Takeya I., Etsuko K., Yasushi Suwazono, Mirei Uetani, Mitsuhiro Oishi, Hideaki Nakagawa, Koji Nogawa, Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-Itai disease. *Toxicology Letters*; 159 (2005) 192-201.
- [2] Ramanathan, V. Y Feng Y., Air Pollution, Greenhouse Gases and Climate Change: Global and Regional Perspectives, *Atmospheric Environment*; 43 (2006) 37-50.
- [3] Aaron J. Cohen, H. Ross Anderson, Bart Ostro, Kiran Dev Pandey, Michal Krzyzanowski, Nino Künzli, Kersten Gutschmidt, C. Arden Pope III, Isabelle Romieu, Jonathan M. Samet and Kirk R. Smith. Comparative quantification of health risks, Capítulo 17. Ed. World Health Organization (2004) ISBN 92 4 158031 3.
- [4] Gandía L. M., Arizmendi G., Diéguez P. M., Renewable Hydrogen Energy: An Overview, *Renewable Hydrogen Technologies*; 2013.
- [5] Rifkin J., Soluciones de Energía Renovables para Enfrentarse al Cambio Climático y a la Próxima Crisis Mundial del Agua, Isbn 978-0-230-11521-7. 2011.
- [6] Ritter, S. K. Global Warming and Climate Change, *Chem. Eng. News*, 21 (2009) 11.
- [7] United Nations, [Http://unfccc.int/resource/docs/2011/cop17/eng/101.pdf](http://unfccc.int/resource/docs/2011/cop17/eng/101.pdf).

- [8] Kasuhiko, M., Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductor Particles: History and Recent Developments, *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*; 12 (2011) 237-268.
- [9] Bilmes, S.A., R.J. Candal, A. Arancibia Et All. *Fotocatálisis Asistida Por Potencial*; 8 (2004) 165-188.
- [10] Yasubobu, I., Photocatalytic Water Splitting By RuO₂- Loaded Metal Oxides and Nitrides With d₀- and d₁₀- Related Electronic Configurations.» *Energy & Environmental Science*; 2 (2009): 364-368.
- [11] Garcés Giraldo L., Mejía E. A., Santamaría J. J., La Fotocatálisis Como Alternativa para el Tratamiento de Aguas Residuales; *Revista Lasallista de Investigación*; 1 (2004): 83-92.
- [12] Du K., Bekele C., Hayman C. C. et All. Syntesis and Characterization of ZnGeN₂ Grown From Elemental Zn and Ge Sources.» *Journal of Crystal Growth*; 310:6 (2008): 1057-1061.
- [13] A. Campos Badillo, A. Manzo-Robledo, O. Vázquez Cuchillo, N. Elizondo Villareal and A. Cruz-López Synthesis of GaN By Hydrothermal Method as Promising Photo-electrocatalyst for Hydrogen Production, Xi International Hydrogen Congress, Cuernavaca Morelos 2011.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES Y GENERALIDADES

2.1 PERSPECTIVA INTERNACIONAL SOBRE GENERACIÓN DE ENERGÍA

De acuerdo con un estudio de la Agencia de Información de Energía (EIA) de los Estados Unidos (que no contempla modificaciones en las políticas o legislación que afecte al mercado de energía) pronostica que desde 2008 y hasta 2035 el consumo de energía mantiene un crecimiento de 53%. Lo anterior implica que el aumento en el consumo de energía primaria en el planeta aumentará de 12,726 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) en 2008 a 15,599 Mtep en 2020; y para el año 2035 se pronostica una producción de 19,404 Mtep [1,2].

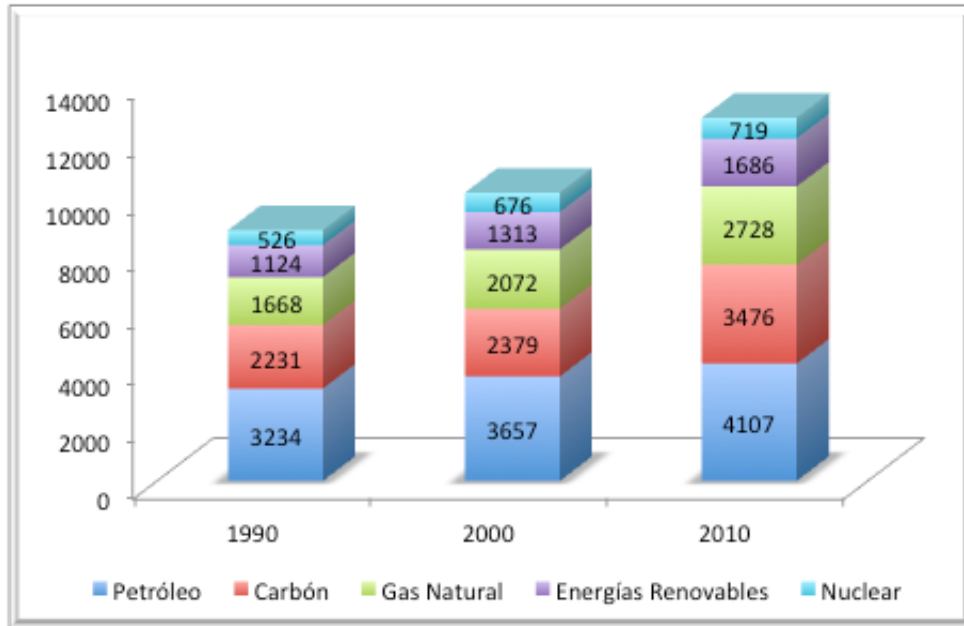


Fig. 2. 1 Distribución de la Demanda Mundial de Energía 1990-2010[1,2].

Las energías renovables crecieron a una tasa promedio anual de 2.9% de 1990 a 2010 y contribuyeron con 19.4% de generación de energía eléctrica mundial como se muestra en la Fig. 2.1 [1,2]. El proceso mundial hacia una mayor participación de las energías renovables en el mundo se ha impulsado por una serie de factores, entre los que destacan:

- La preocupación de la soberanía y la seguridad en el abasto de energía en los países importadores.
- La alta volatilidad de los precios de los combustibles de origen fósil.
- Los problemas relacionados con el impacto ambiental.

Para el caso particular de los países que forman la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE), el pronóstico de crecimiento es modesto con apenas 18%.

Como se puede observar gran parte del desarrollo tiene lugar en los países que se encuentran fuera de la OCDE y que pueden alcanzar un consumo de energía primaria de hasta 85% durante el mismo período[3]. La razón de esta gran discrepancia radica principalmente en el ritmo desigual de crecimiento económico de las diferentes regiones del mundo. Por mencionar un ejemplo, la recuperación de cada país de la recesión económica mundial de 2008 a 2009 presentó progresos diferentes. En los países desarrollados el panorama aún es incierto, como consecuencia de la lenta recuperación económica en comparación con su propia economía previa a la crisis y al parecer esta situación continuará, al menos en el corto plazo, según las previsiones que indican elevadas cifras de desempleo y los niveles de deuda de algunas economías, aunado a las turbulencias financieras existentes dentro de la OCDE. Por el contrario en los países emergentes el crecimiento económico seguirá siendo robusto, debido a los fuertes ingresos de capital.

Del mismo estudio se extrae que, China e India continuarán liderando el crecimiento económico mundial y por consecuencia el crecimiento de la demanda de energía. La proyección promedio del Producto Interno Bruto anual (PIB) creció 2.1% en los países de la OCDE durante el período de 2008 a 2035, liderado por los países de América con un crecimiento de 2.6%. Lo anterior implica un crecimiento anual del consumo de energía en toda la zona de la OCDE de 0.6 % durante los últimos 27 años. Mientras que en el caso de los países no pertenecientes a la OCDE, el incremento medio anual del PIB fue mucho mayor y se ubica por arriba de 4.6%, este porcentaje es liderado por los países de Asia, con una media de crecimiento del PIB de 5.3%[2]. Este impresionante desarrollo económico

sostenido coincide con la proyección de crecimiento promedio anual del consumo de energía para los países de la región Asiática que no pertenecen a la OCDE y que es de 2.3% y de 2.9%. Es muy importante mencionar que el uso de la energía combinada de China e India es más del doble durante el período 2008 a 2035, alcanzando el 31% del consumo mundial de energía, mientras que el porcentaje de la región de la OCDE asciende hasta el 37.4%.

2.1.1 Petróleo y Combustibles Líquidos

Las proyecciones de la EIA indican que los combustibles líquidos de origen fósil, seguirán siendo la principal fuente de energía primaria, con una capacidad de mercado que disminuirá de 34% al 29% entre 2008 y 2035. El consumo mundial de combustibles derivados del petróleo y otros líquidos como el biodiesel, el bioetanol y combustibles sintéticos obtenidos del carbón y el gas incrementaron de manera controlada, al pasar en 2008 de 85,7 millones de barriles por día (bpd) hasta 112.3 millones de barriles diarios en 2035. Gran parte de este importante incremento corresponde al sector del transporte que en ausencia de importantes avances tecnológicos y a pesar de los incrementos en el precio del petróleo, demandará el uso de combustibles líquidos en un 46%. Comparando los precios del petróleo crudo Brent y el West Texas Intermediate (WTI) desde Junio de 1995 se observó un precio máximo de \$145.9 dólares por barril de petróleo (bbl, *por sus siglas en inglés*) el 7 de Julio de 2008 y luego disminuyó abruptamente para iniciar de nuevo un aumento progresivo característico de la volatilidad de los mercados, alcanzando \$111/bbl a

finales de enero de 2012. En 2011, el precio medio fue de \$113/bbl y este último valor casi coincide con las \$112/bbl de 2008. Del mismo modo, el precio del crudo WTI alcanzó un máximo de \$ 145/bbl en julio de 2008, y luego disminuyó abruptamente para aumentar de nuevo y alcanzar \$ 98.5/bbl a finales de enero de 2012.

Los precios medios anuales de petróleo crudo WTI fueron \$ 98.3, \$ 38.9 y \$ 90.7 bbl en 2008, 2009 y 2011, respectivamente. De acuerdo con las proyecciones, el precio promedio del petróleo crudo WTI llegará a \$ 125/bbl en 2035. En un estudio reciente y exhaustivo Sorrell et. al. informan que, como resultado de una serie de aspectos geológicos, tecnológicos e incluso de definición, se ha observado un aumento real de la reservas promedio del petróleo mundial desde 1995[4]. El aumento de las reservas es mayor para los más antiguos y más grandes campos de producción terrestres. Destacando que las principales contribuciones de este crecimiento provienen de Arabia Saudita (37%), Irán (15%), Venezuela (12%) y Qatar (9%).

A pesar de este resultado positivo, desde el punto de vista del futuro suministro global de petróleo en el planeta, la tasa de disminución de producción es de 4% al año en todos los campos donde actualmente se extrae el recurso, es decir más de 2/3 de la capacidad de producción actual de petróleo podría ser reemplazada en 2030 con el fin de mantener la producción constante[2]. Dentro de este contexto, se espera que durante las próximas décadas, se presente un importante desarrollo tecnológico para la explotación de combustibles líquidos en zonas no convencionales como las arenas bituminosas, petróleo

crudo (petróleo extrapesado), esquisto de petróleo, biocombustibles y el carbón a líquidos y gas-a-líquidos.

Finalmente es importante mencionar que la producción mundial de combustibles líquidos no convencionales alcanzó una producción de 3.9 millones de bpd en el 2008 y se prevé que aumente hasta 13.1 millones de bpd para el año 2035, por lo tanto este sector representará el 12% del suministro de combustible líquido del mundo. Ya que se espera que en el futuro los principales tendrán su origen en las arenas canadienses de petróleo (4.8 millones de bpd), los biocombustibles procedentes de los EE.UU. y Brasil (2.2 y 1.7 millones de bpd, respectivamente), y el petróleo extrapesado de Venezuela (1.4 millones de bpd)[2]. A pesar de las buenas perspectivas para este sector, sobre todo las arenas petrolíferas de Canadá (con aproximadamente 7 millones de bpd de capacidad), es importante señalar que estos recursos no convencionales se caracterizan por tener significativamente mayor intensidad energética y las emisiones de gases de efecto invernadero que el petróleo ligero convencional[2].

2.1.2 Gas Natural y Carbón

El consumo mundial de gas natural aumentó en un 52% y según las proyecciones de la EIA, pasará de 3,141,000 millones de m³ en 2008 a 4,783,000 millones de m³ en 2035 [2]. Se espera que el gas natural continúe siendo el combustible preferido para la producción de

energía eléctrica debido a sus ventajas en términos de costos de capital relativamente bajos y la eficiencia de energía asociada a la utilización de turbinas de gas de ciclo combinado. El fuerte posicionamiento del gas natural en el mercado de la energía se verá reforzada por el crecimiento de la capacidad de producción del gas natural licuado y los recientes avances en las tecnologías de perforación, tales como la perforación horizontal y la fracturación hidráulica que hacen en la actualidad más rentable la explotación de varias fuentes de gas natural no convencionales en cuencas de gas.

Se espera que el crecimiento de las reservas de gas natural ayude a controlar el precio del gas y así posiblemente aumentar la demanda de esta fuente de energía por encima de las proyecciones. Las primeras estimaciones incrementaron la reserva de gas por arriba de 187 trillones de m³. En 2011, esta cifra es muy significativa si tenemos en cuenta que las reservas de gas natural probadas en el mundo y los recursos de gas técnicamente recuperables corresponden a 189 trillones de m³ y 453 trillones de m³ respectivamente. Sin embargo, no todo el panorama es alentador ya que también ha surgido la preocupación por el impacto ambiental que estas nuevas técnicas de perforación ocasionan. En un reciente análisis del ciclo de vida, Burnham et al., del laboratorio Argonne Nacional (IL, EE.UU.) encontró similares emisiones GEI en la producción y uso del gas de lutita y de gas natural convencional, pero que fueron 23% y 33% más bajos en comparación con la gasolina y carbón[5]. Este estudio ha alertado sobre la importancia de controlar las fugas de metano de aguas arriba y de ventilación, que son factores clave para el total de GEI a partir de gas natural (convencional o no convencional) y puede reducir significativamente sus

beneficios en comparación con el petróleo o el carbón desde el punto de vista de las emisiones de GEI.

En cuanto al carbón, el consumo mundial aumenta en un 50%, de acuerdo a las proyecciones pasará de 3,502 Mtep en 2008 a 5,289 Mtep en 2035[2]. Este crecimiento notable del consumo de carbón corresponde a los países no pertenecientes a la OCDE específicamente China e India, que tienen grandes reservas nacionales de carbón, y requieren aumentar su uso en la generación de energía y el sector industrial en el rango de 70-100%.

2.1.3 Electricidad

De acuerdo con la Agencia de Energía de Estados Unidos, la generación neta de electricidad en el mundo se incrementará en un 84%, ya que pasará de 19.1 millones de GWh en 2008 a 35.2 millón GWh en 2035[2,6]. Este impresionante crecimiento está liderado por la región de Asia fuera de la OCDE, con un incremento medio anual del 4% entre los años 2008 y 2035. En cambio para los países miembros de la OCDE solo se pronostica un crecimiento de 1.2% debido a la madurez del mercado en los países desarrollados.

Como se mencionó en la sección anterior, el carbón sigue siendo la principal fuente de energía primaria para la generación de electricidad pero su participación se reduce de 40% (en 2008) al 36.6% (para 2035). Por su parte, el gas natural muestra una tendencia opuesta

al pasar de 21.8% a 23.8% en el mismo intervalo de tiempo. Sin embargo, se espera que el crecimiento más importante se atribuya a la generación de las energías renovables, con una participación en aumento de 19.3% al 23.4% en los próximos 20 años. De la producción esperada en este sector más del 82% del aumento se atribuye a la energía hidroeléctrica y eólica, que para el final del período de proyección, contribuirá con más de 2.5 millones de GWh y 1.3 millones de GWh, respectivamente[1,6].

En lo que se refiere a la Electricidad a partir de energía nuclear, este sector mantiene una participación casi constante de aproximadamente 14%, y se traduce en un aumento de 2.3 millones de GWh en las próximas dos décadas. Durante el estudio, la energía nuclear fue considerada una pieza clave en la futura combinación del sistema energético, ya que podría contribuir significativamente a la descarbonización del sistema energético. Sin embargo, este estudio se realizó antes de los incidentes que se produjeron en la planta de energía nuclear de Fukushima Daiichi (Japón) en Marzo del 2011. Lo que han dado lugar a una considerable incertidumbre sobre la evolución futura de la generación de energía nuclear. En consecuencia es probable que las cifras proyectadas para este sector se sobrestimen ligeramente. Sin embargo las proyecciones de la EIA muestran que el 75% del crecimiento nuclear se llevaría a cabo en los países no pertenecientes a la OCDE, encabezados por China, Rusia e India, que se suman 106, 28 y 24 GW , respectivamente, de la nueva capacidad de generación.

2.1.4 La Eliminación del Carbón

A partir del panorama energético internacional detallado en la sección anterior, está claro que el escenario está dominado por las políticas actuales, mientras que las emisiones de CO₂ relacionadas con el consumo de energía aumentan notablemente, todo lo contrario a lo que se necesita con el fin de limitar el aumento de la temperatura media global por debajo de 2°C[7,8]. Por lo tanto en el corto plazo se requieren políticas estrictas y determinantes para frenar esta situación. Como punto número uno, se debe reducir el consumo total de energía. Sin embargo, las previsiones de la Agencia de Información de Energía a partir del escenario PS 450 (que busca estabilizar la concentración de gases de efecto invernadero a 450 ppm CO₂) proyecta un consumo de energía primaria mundial de 14,920 Mtep en 2035[2]. Esta cifra contrasta claramente con lo mencionado en la **Sección 2.1** de este trabajo, donde se proyecta un consumo de energía de 19,404 Mtep para 2035 con las políticas actuales. Desafortunadamente la brecha debe ser aún mayor debido que el estudio sólo incluyó la energía comercializada, mientras que el estudio de la EIA también incluye la biomasa, la leña, el carbón vegetal y residuos agrícolas que se utilizan para cocinar y para calefacción en los países en desarrollo y que representa alrededor del 10% de la demanda de energía primaria en el planeta.

En la [Fig. 2.2](#), se compara el consumo mundial de energía primaria por fuentes entre los años 2009 a 2035 según el escenario 450 PS de la EIA de los Estados Unidos. Ahí se puede observar que el objetivo a largo plazo es la estabilización de la concentración de gases de

efecto invernadero pero para alcanzar esta meta se requiere duplicar la contribución de las fuentes de energía renovables y la energía nuclear. Para el primer caso su participación debe aumentar de 13.2% (en 2009) a 26.8% (en 2035) mientras que la producción de energía nuclear se deberá duplicar al pasar de 5.8-11.2% en el mismo periodo. De acuerdo con el mismo programa la participación de los combustibles fósiles debe disminuir de 81% a 62% no así el gas natural que se incrementara en 17%. Por otro lado, se observa un ligero descenso en el consumo de petróleo, no así para el carbón que presenta una disminución del 25%. Lo anterior constituye a una meta transcendental debido a la fuerte implantación de la utilización del carbón para la generación de electricidad, especialmente en los EE.UU., China e India, que tienen grandes reservas.

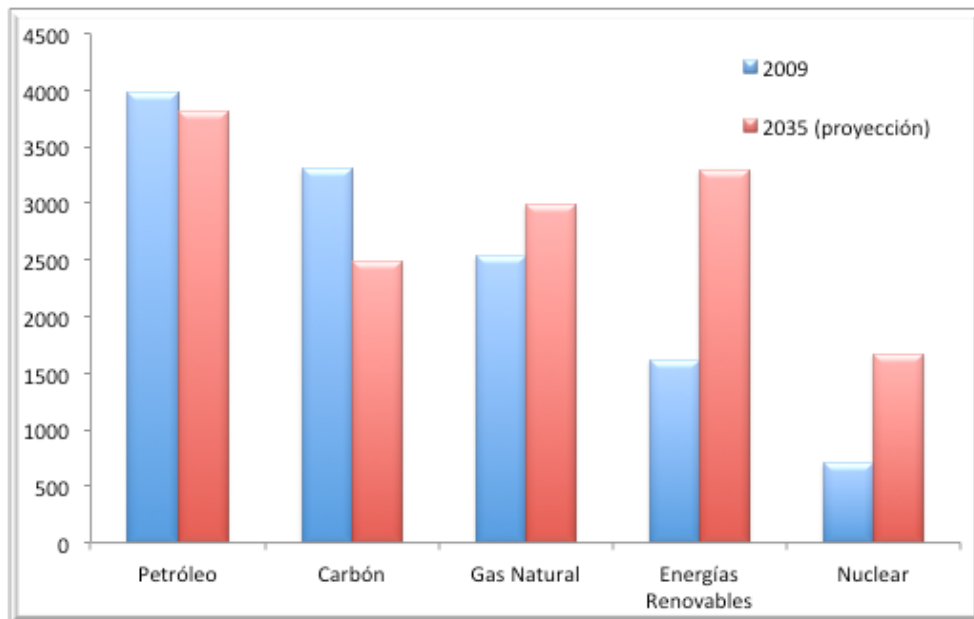


Fig. 2. 2 Consumo de Energías Primarias en 2009 y 2035

A partir de lo anterior nos queda claro que el petróleo, el carbón y el gas natural seguirán suministrando una fracción bien importante de la energía mundial y de la Comunidad Europea (CE) hasta la mitad del siglo XXI[8]. Sin embargo existe un consenso creciente de que estamos entrando en un periodo de decadencia en estas energías, en el que los costes de nuestra dependencia a los combustibles fósiles están empezando a ser un lastre para la economía mundial. En este periodo de decadencia todos los miembros de la CE están haciendo todos los esfuerzos posibles para que las reservas de combustibles fósiles se utilicen de manera eficiente, pero con la mira en desarrollar tecnologías renovables.

En 2009, como parte de los compromisos expresados por los líderes del G8 miembros de la Comunidad Europea(CE), se espera una reducción significativa de las emisiones de gases de efecto invernadero para el año 2050, poniendo en marcha una serie de iniciativas ambiciosas. En este documento se describen diferentes alternativas para lograr la de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero en al menos el 80% en comparación con los niveles en 1990. Sin embargo también se debe remarcar que **entre las conclusiones de este estudio se hace hincapié en que los objetivos de reducción de emisiones de GEI serán difícil de cumplirse si antes de 2015 no se pone en marcha una transición hacia un nuevo sistema de energías, tanto en la forma en que se utiliza como en la que se produce antes de 2015.**

Con su ambiciosa apuesta por la energías renovables y de un agresivo programa de I+D sobre tecnología de pilas de combustible, la transición comenzó en 2010, ya que el capital

invertido en el sector de la energía habría aumentado de € 30,000 millones en el primer año a € 65,000 millones para el año 2025. Si se presentara un retraso de 10 años, el capital gastado en 2035 aumentaría hasta el € 90,000 millones. Sin embargo, aparte de las cuestiones técnicas y económicas, la viabilidad de la implantación de las vías de descarbonización representa en el mayor desafío en las próximas décadas. De hecho los siguientes hitos tendrán que ser alcanzados para una descarbonización de la economía europea a más tardar en 2050:

1- Se requiere la instalación de cerca de 5000 km² de paneles solares en los próximos 40 años, lo que significa un área igual al 0.1% del territorio de la UE y asumiendo que la mitad de la nueva capacidad instalada corresponde a paneles en azoteas. También es necesaria la instalación y la sustitución de cerca de 100,000 aerogeneradores (de los cuales la mitad podría ser offshore). Esto implica entre 2,000 y 4,000 nuevas turbinas al año, un ritmo similar a la mostrado por el sector de la energía eólica en los últimos años con la diferencia que las nuevas turbinas deben ser de mayor capacidad (hasta 7-10 MW).

2- Se necesita una expansión general de la interconexión entre las redes eléctricas en todas las regiones de Europa. Por otra parte, se requiere entre 190 y 270 GW de capacidad de generación para mantener la fiabilidad del sistema eléctrico, de los cuales 120 GW ya está en la línea de base. Esto representa 10-15% de la capacidad total de generación para el año 2050 que se ejecuta en los factores de carga entre menos de un 5% hasta un máximo del 8%, dependiendo del grado de penetración de las energías renovables.

3- Se requiere que la aplicación de la CAC para la generación de energía y del sector industrial. Esto implica la construcción de la infraestructura correspondiente para transportar y almacenar el CO₂ capturado. Cabe señalar que la hoja de ruta de la Fundación Europea del Clima diseño un impuesto de carbón de entre € 20 a 30 Euros por tonelada métrica de CO₂ en más de 40 años.

4- Bajo el supuesto de una penetración de las energías renovables del 40%, se requiere alrededor de 1.5 millones GWh al año de energía nuclear, en comparación con aproximadamente 1 millón de GWh por año que se produce en la actualidad. Alrededor de 200 GW de nueva potencia nuclear serían necesarios, lo que representa que entren en funcionamiento más de 100 de nuevas plantas nucleares. Por el contrario, un grado de penetración de las energías renovables del 80% daría lugar a la sustitución de la mitad del actual nivel de la producción de energía nuclear.

5- Potencialmente arriba de 200 millones de vehículos eléctricos y de pilas de combustible y unos 100 millones de bombas de calor para edificios y barrios de la ciudad.

2.2 EL HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

A partir de la información mostrada en la sección anterior es evidente que al día de hoy el hidrógeno continuará recibiendo un papel secundario en la economía y en las políticas energéticas. Queda claro que no existen impedimentos legales para restringir su desarrollo pero las políticas energéticas actuales tampoco han implementado incentivos que promuevan su desarrollo.

En el caso del programa europeo para reducir la dependencia de combustibles con carbón en 2050, el hidrógeno no tiene un papel preponderante y solo aparece en la sección titulada como tecnología inteligente, almacenamiento y celdas solares. Y en el caso específico de combustibles alternativos y vehículos eléctricos, el acuerdo menciona que estas tecnologías deben ser promovidas en base a la regularización de los desarrollos, estandarización e infraestructura, además demostrar esfuerzos en lo referente a baterías, celdas, pilas de combustible e hidrógeno; ya que lo anterior junto con las redes inteligentes pueden

multiplicar los beneficios de la movilidad eléctrica como parte de las acciones para la descarbonización del transporte y el desarrollo de las energías renovables.

Ante el hecho que el papel asignado al hidrógeno en las políticas actuales es poco relevante a pesar de los progresos realizados en los últimos años, especialistas involucrados en el tema cuestionan si realmente es necesario un nuevo vector energético.

2.2.1 La Economía del Hidrógeno

El concepto de *Economía del Hidrógeno* fue establecido por Dunn en su libro sobre la Historia de Hidrógeno[2]. Donde se mencionan las diversas aplicaciones del H₂ en la industria química en importantes procesos como: la síntesis de amoníaco y de metanol, la refinación de petróleo, además de varios procesos petroquímicos. Sin embargo, a partir del siglo XX se pueden encontrar una serie de nuevos desarrollos tecnológicos que ilustran el interés por darle otros usos al hidrógeno. Como es el caso de la construcción, operación y funcionamiento de la primera gran unidad comercial de electrólisis del agua en Canadá aprovechando sus grandes recursos hidroeléctricos. Los productos de la reacción (el hidrógeno y el oxígeno) se utilizaron principalmente en procedimientos de corte de acero. Por su parte los alemanes utilizaron el hidrógeno para el transporte aéreo durante los años 1920 y 1930. Durante la Segunda Guerra Mundial, en Alemania e Inglaterra numerosos carros, camionetas de reparto y camiones fueron adaptados para funcionar con hidrógeno.

En los años 50's y 60's, el programa espacial de los Estados Unidos los colocó como los pioneros de las celdas de combustible. Sin embargo, el origen de la noción de una economía del hidrógeno corresponde al electroquímico John Bockris en 1970. En aquel año, J. Bockris fue consultor de General Motors (GM) y, en su libro "Energía: Hidrógeno Solar Alternativo" (1975), acuña el término en una discusión para GM sobre las posibles alternativas a la gasolina y ahí se acordó que el hidrógeno podría ser un eventual combustible para diferentes tipos de transporte en el futuro[9].

Parece una coincidencia que el nacimiento del concepto de economía del hidrógeno en la década de 1970 coincide con la primera crisis del petróleo que marcó el fin del petróleo barato. Por lo tanto, la economía del hidrógeno persigue como objetivo final un nuevo sistema de energía donde la civilización humana sea impulsada principalmente por hidrógeno. Sin embargo, el hidrógeno no es un combustible alternativo más bien es un vector que tiene que producirse empleando energía primaria. Esto constituye el problema central, pero no el único de la economía del hidrógeno.

Con el propósito de conocer la importancia de estudiar en hidrógeno como vector energético por parte de la comunidad científica, M. Gandía menciona que existen opiniones encontradas sobre los factores que le darán forma al futuro de la energía a partir de hidrógeno[2,10]. Sin embargo, problemas alternos que aquejan a la humanidad serán los verdaderos conductores de la economía del hidrógeno por ejemplo: el cambio climático, la seguridad energética, la calidad del aire en las grandes metrópolis, además de la

competitividad internacional. Al día de hoy también se han identificado una serie de barreras para el desarrollo de una economía del hidrógeno. Entre los problemas más sobresalientes están las dificultades para la creación de un mercado para el hidrógeno y las pilas de combustible en ausencia de infraestructura para su distribución o recarga. Sin un mercado para hidrógeno tampoco habrá incentivos para la inversión en nueva infraestructura costosa. Otro punto de coincidencia en este análisis es que el alto costo de las pilas de combustible, así como del hidrógeno producido a partir de rutas con bajo contenido de carbón, ya que representan un gran obstáculo para el despliegue del hidrógeno como portador de energía para un futuro sostenible. Aunado a lo anterior existen una serie de obstáculos tecnológicos como: dificultades para el almacenamiento del hidrógeno, lo que limita la autonomía de los vehículos de pila de combustible, tiempo de vida limitado y fiabilidad de las pilas de combustible, la incertidumbre sobre la viabilidad, los costes y el impacto medioambiental de la CAC, cuestiones de seguridad, la aceptación pública y la falta de una legislación específica, códigos y normas.

Bajo estas circunstancias, los estudios exploratorios proyectan que la economía del hidrógeno emerge muy lentamente, o no del todo, en los negocios como estamos habituados[8,9,10]. Sin embargo, se prevé un rápido despliegue una vez que los gobiernos lo impulsen por medio de apoyo gubernamental combinado con los resultados de los avances tecnológicos que permiten la reducción de costos en gran medida, aunado a otros factores como el aumento del precio del petróleo, los cambios en los valores sociales o una rápida acentuación de los problemas asociados con el cambio climático. Varias medidas

políticas recomiendan apoyar la economía del hidrógeno por medio de: el incremento en financiamiento en Desarrollo e Investigación, desarrollo de infraestructura, incentivos fiscales para la producción de combustible de hidrógeno y el uso de vehículos a base de batería, el apoyo a las energías renovables, etc.

En lo que se refiere la producción de hidrógeno en el mediano plazo dependerá del reformado de metano, de preferencia con la CAC, mientras que la economía del hidrógeno se establece en base a las energías renovables. En cambio, los combustibles fósiles (gas natural, el carbón) y la energía nuclear seguirán considerados como tecnologías de transición.

McDowall y Eames identificaron una serie de problemas con la mayoría de la bibliografía[11]. De acuerdo con McDowall, muchos de los trabajos científicos hacen suposiciones acerca de los efectos de las políticas sobre la innovación y la difusión de las nuevas tecnologías, pero sin una base teórica o hacer explícita la base de las hipótesis. Predicciones, previsiones y objetivos se reciclan, desplegando como argumentos para confirmar particulares visiones del futuro. Muchos de los futuros descriptivos muestran un sesgo a favor del hidrógeno, y también hay una tendencia a analizar los desarrollos futuros en hidrógeno relativamente aislada y no integrada en un sistema global de energía y dinámica.

En nuestra opinión, otra debilidad importante de muchos estudios relacionados con la energía del hidrógeno es que el tema clave de la eficiencia, es decir, el balance energético global de la utilización de hidrógeno muy a menudo no están claramente dirigido.

2.3 PRODUCCIÓN HIDRÓGENO

El hidrógeno es un portador de energía por lo tanto su producción es el primer paso para su posible contribución al sistema energético. Sin embargo, esta etapa está fuertemente ligada con el medio ambiente y la huella de carbón, ya que el hidrógeno puede ser obtenido de cualquier fuente primaria de energía (fósil, nuclear y renovable).

De acuerdo con el análisis de expertos, el uso de del hidrógeno está pensado principalmente para su uso en el sector del transporte debido a las bondades que este sector representa. Sin embargo, para cubrir esta meta se requiere un aumento por encima del doble de producción del hidrógeno actual que es de 60 millones de toneladas aunada a la infraestructura necesaria para poder hacer viable este proceso. Según los analistas esta proyección es imposible si no existe un mercado dinámico que estimule la producción y consumo de hidrógeno.

En las siguientes subsecciones, se presentarán las principales vías para la producción de hidrógeno, con énfasis en el uso de las energías renovables.

2.3.1 Hidrógeno No Renovable

Las principales vías de producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía no renovables se esquematizan en la Fig. 2.3. La energía nuclear se ha excluido en esta categoría debido a que las reservas de combustible nuclear disponibles son limitados. Estas rutas tienen una gran importancia ya que en la actualidad se utilizan para producir más del 96% del total de hidrógeno. Aproximadamente el 48% se obtiene a partir del metano principalmente por la vía de reformado, el 30% de las fracciones del petróleo en las refinerías (a través de reformado con vapor y la oxidación parcial) y el 18% de la gasificación de carbón. La parte de electrolisis del agua hacia hidrógeno contribuye con 4% [1,2].

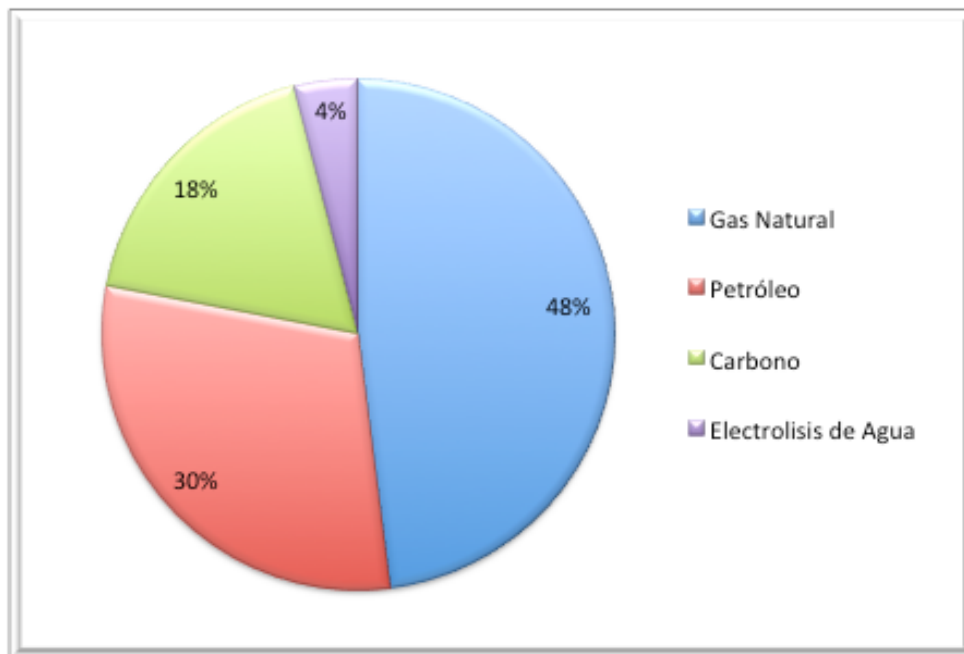


Fig. 2. 3 Producción de Hidrógeno a partir de fuentes de energía No Renovables

Reformación de Metano

La producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles implica una serie de procesos termoquímicos donde están involucrados varios procesos catalíticos. Las tecnologías de estos procesos ya se encuentran comercializadas y en el caso particular de la reformación de metano (RM), ya es una tecnología madura[2, 12-14].

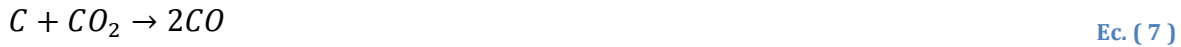
A continuación se describen los mecanismos de reacción para la obtención de gas de síntesis mediante procesos en específico. [Ec.\(1-10\)](#)

- Reformado con vapor de gas natural o naftas ligeras:



- Oxidación de fracciones petrolíferas pesadas y (gasificación) carbón





Como se puede ver la síntesis de gas consiste en una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, vapor de agua y otros productos de la reacción. La proporción entre los distintos componentes depende tanto de las materias primas empleadas como del proceso de obtención. Por esta ruta es necesario eliminar los subproductos para conseguir el H_2 con cierta pureza. Las etapas habituales son tres: la conversión de CO a CO_2 , la separación del CO_2 y la purificación del H_2 . Los subproductos de esta última etapa son enviados al proceso de metanación u oxidación selectiva de CO.

Gasificación

Los desarrollos más recientes en el campo de la gasificación del carbón, a partir de gasificadores de flujo empleados en el sistema de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (IGCC acrónimo en inglés), indican que esta tecnología va a jugar un papel cada vez más importante para la producción de hidrógeno[2,15]. Ya que estas plantas de energía a base de IGCC podrían coproducir hidrógeno y electricidad de manera más eficiente. Sin embargo, con el fin de que los combustibles fósiles pueden contribuir a la producción de hidrógeno dentro de un sistema de energía compatible con la estabilización de la

concentración de GEI en la atmósfera, el desarrollo y la implantación de tecnologías CAC son indispensables.

En cuanto a CO₂ y CCS, Benson y Surles toman como ejemplo otros problemas ambientales: el SO₂ o NO_x de las centrales eléctricas o de los residuos municipales, los cuales ya no se liberan al medio ambiente si no que son aprovechados para la cogeneración de energía[16]. Entonces estos autores se preguntan si es posible una analogía para las emisiones de CO₂ procedentes de los combustibles fósiles. A partir que se establecen los requisitos para limitar las emisiones de GEI, la innovación tecnológica de los mercados se tradujo en soluciones efectivas a costos aceptables.

Para el caso de una fuente industrial, el proceso comienza con la separación y concentración a una forma casi pura del CO₂ contenida en los gases de combustión. Luego se comprime a aproximadamente 10 MPa y se bombea como líquido en formaciones geológicas profundas donde se almacena. También se ha considerado a la inyección y el almacenamiento de CO₂ en el océano, pero las preocupaciones sobre los posibles impactos ambientales desconocidos han llevado a la pérdida de interés en esta opción[14,16].

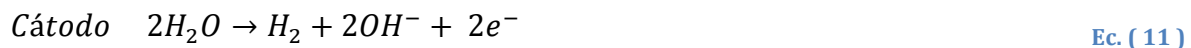
Actualmente hay diferentes tipos de sistemas de CAC: postcombustión, precombustión y oxicomustión. La presión de los gases de combustión, su contenido de CO₂ y el tipo de combustible (sólido o gas) son factores importantes en la selección del sistema de captura. Hay relativamente poca experiencia en la combinación de la captura de CO₂, el transporte y

el almacenamiento en un sistema totalmente integrado. Además de los retos tecnológicos que aún quedan, se están realizando numerosos estudios de evaluación del ciclo de vida con el fin de que la decisión de desplegar CCS a gran escala se base en información sólida sobre sus costos y beneficios globales.

Electrolisis del Agua

Es un proceso que actualmente supone el 4% de la producción mundial de hidrógeno mediante electrolisis de agua[10,14,15]. No obstante se prevé un aumento importante de esta vía, ya que actualmente se busca que el hidrógeno sustituya a los combustibles fósiles como fuente de energía. Por lo tanto es lógico intentar desligar completamente el hidrógeno de dicho tipo de materias primas.

Los equipos utilizados más habituales son los electrolizadores alcalinos, que emplean como electrolito una disolución alcalina de hidróxido de potasio[14]. Las reacciones que tienen lugar en estos sistemas son los siguientes [Ec. \(11-13\)](#):



Las investigaciones sobre electrolisis clásica se dirigen al desarrollo de electrolizadores de halógeno y de membranas de intercambio protónico[10,14]. También existen líneas de investigación sobre métodos electrolíticos no convencionales como la electrolisis de vapor a alta temperatura (900-1000°C).

2.3.2 Hidrógeno Renovable

Las principales vías de producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables se esquematizan en la Fig. 2.4. Como se puede observar la fuente primaria de energía es un recurso natural finito como la energía solar, el aire, agua, etc. En un trabajo previo A. Campos-Badillo ha descrito cada una de estas tecnologías por lo que en este trabajo sólo se mencionan sus características más importantes [12].

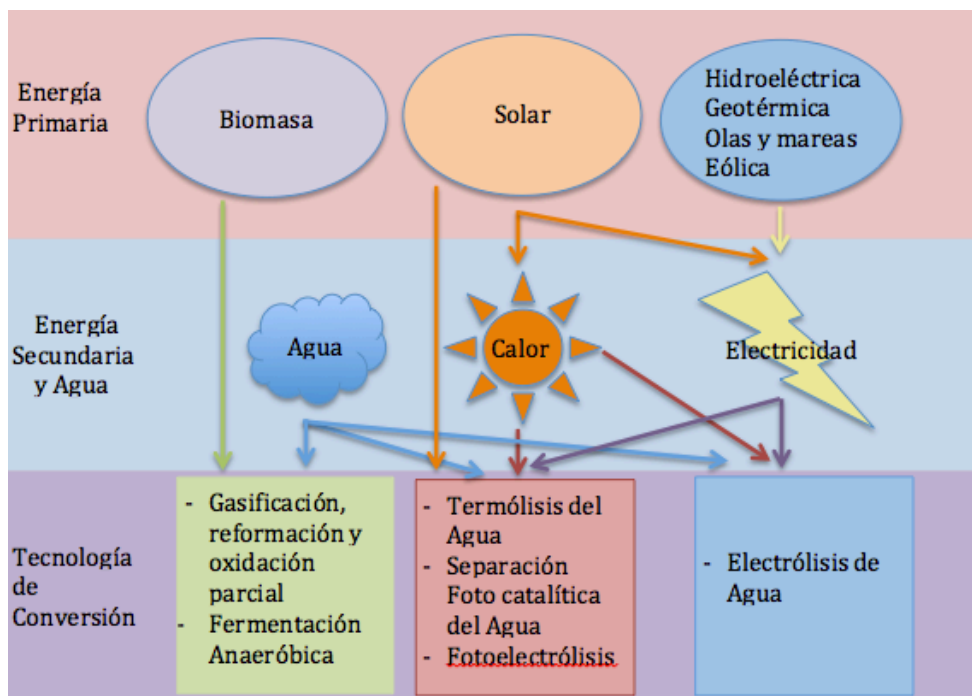
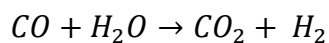


Fig. 2. 4 Principales Vías de Producción de Hidrógeno

Biomasa

Los estudios más avanzados se basan en la gasificación combinada con conversión basada en la reacción de desplazamiento de monóxido de carbono Ec. (14) [2,12,13].



Ec. (14)

Este planteamiento va acorde con las líneas de investigación de los gobiernos de las principales potencias mundiales. Por mencionar algunos ejemplos, en el sexto programa *Marco de la Unión Europea* se fija como objetivo “El desarrollo de tecnologías energética y económicamente eficaces para la producción de gases ricos en hidrógeno” a partir de distintas biomasa. Por su parte el departamento de energía de los Estados Unidos dentro del programa *Visión 21* está financiando proyectos dirigidos a la separación de hidrógeno de mezclas de gases obtenidas de diferentes procesos industriales.

En lo que respecta a la bioenergía, se espera que en los siguientes años el uso de residuos de biomasa se traduzca en una disminución en el uso de energías de origen fósil, y que exista un crecimiento en el desarrollo de proyectos de biocombustibles para el transporte, así como biogás y bioenergéticos de segunda y tercera generación. México tiene un gran potencial de biomasa de residuos agrícolas, y con el uso de nuevas tecnologías para la cogeneración de energía eléctrica, se estima que para el año 2025 los 57 ingenios del país alcancen un potencial técnico máximo de cogeneración de 1,025 MW y neto de 979 MW, de

acuerdo con estimaciones realizadas por la SENER en base al crecimiento anual de cogeneración a partir de bagazo que ha experimentado la industria en los últimos 5 años[1].

Energía solar

De cara a un futuro basado en un desarrollo sostenible, la energía solar es la forma más versátil de las energías renovables en relación con la producción de hidrógeno. Dentro de este campo, el hidrógeno generado con energía solar se presenta como una manera adecuada de almacenar, en forma de energía química, la energía procedente del sol. Con ello se consigue subsanar uno de los principales obstáculos para el aprovechamiento de la energía solar (su carácter intermitente) ya que, aunque existen métodos de almacenamiento de dicha energía, todos ellos presentan muy bajo rendimiento.

Actualmente se encuentran en desarrollo tres líneas de investigación para la generación de hidrógeno: los procesos termoquímicos, los procesos electroquímicos a alta temperatura y los procesos fotoquímicos, aunque también existen combinaciones como la fotoelectrólisis[2, 10, 12].

1- El primero reportado como termólisis solar, está recibiendo una gran atención, ya que la idea de lograr la descomposición directa del agua empleando un concentrador solar es muy atractiva. Sin embargo, este proceso presenta desventajas; no es termodinámicamente favorable a bajas temperaturas; lo que implica el uso de temperaturas por encima de 2200°C para lograr eficiencia de 25% de la disociación del agua, aunado a los

retos asociados con la disponibilidad de materiales para la construcción de reactores químicos capaces de resistir altas temperaturas. Por lo tanto existe incertidumbre de que este proceso sea técnica y económicamente viable.

2- En la sección de energías no renovables se presentó a la electrólisis a temperatura ambiente, como una alternativa para la generación de energía. Dado que la descomposición del agua no se produce de forma espontánea ($\Delta_G > 0$), para promover la ruptura de la molécula del agua es necesario aplicar energía eléctrica. Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico el trabajar a alta temperatura implica que la demanda de energía eléctrica para promover la reacción disminuye con el aumento de la temperatura donde tiene lugar el proceso [Ec. \(15\)](#) [17].

$$\Delta_G = \Delta_H - T * \Delta_S$$

[Ec. \(15\)](#)

Donde:

$\Delta_S =$ Cambio de entropía

$\Delta_G =$ Demanda eléctrica

$T * \Delta_S =$ Requerimiento Térmico del proceso

De ahí lo atractivo de esta ruta, ya que implica un consumo de energía eléctrica menor que la electrólisis en condiciones normales. Estudio de los ciclos termoquímicos para la producción de hidrógeno nuclear[17].

3- La separación de la molécula de agua en sus elementos constitutivos (hidrógeno y oxígeno) por la vía fotocatalítica bajo la acción de luz visible y en presencia de un catalizador; reduce de manera importante la alta energía de activación de la reacción de descomposición. Desde que Fujishima y Honda reportaron la producción de hidrógeno a partir de agua utilizando métodos electroquímicos; utilizando metales nobles como catalizadores activos para este proceso[2,18].

Este proceso puede llevarse a cabo en una celda foto-electroquímica en el que uno de los electrodos (ánodo) es un fotocatalizador (por ejemplo TiO_2) expuesto a la luz solar y el otro (cátodo) se hace de Pt. En virtud de un gradiente de pH adecuado proporcionado por los electrolitos en cada compartimento de oxígeno y de hidrógeno evolucionan por separado desde el ánodo y el cátodo, respectivamente. Otra posibilidad consiste en irradiar con luz solar una suspensión del fotocatalizador en agua dando lugar a la coproducción de hidrógeno y de oxígeno que tiene que ser separado posteriormente y que representará costo de producción más elevada. En la siguiente sección se abundará con más detalles sobre los sistemas fotocatalíticos.

4- La fotoelectrólisis es otro proceso de producción de hidrógeno en el que se utilizan tanto la luz solar y la electricidad. La diferencia principal con la electrólisis de agua convencional es que uno de los electrodos contiene un fotocatalizador que se expone a la luz.

Otras tecnologías

En esta sección se ha agrupado a la energía eólica, hidroeléctrica, geotérmica, mareomotriz ya que su contribución en la producción de hidrógeno sería casi exclusivamente basada en la electrólisis del agua.

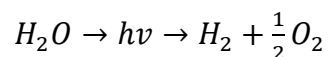
De acuerdo con especialistas mexicanos solamente la energía eólica tiene la madurez y la competitividad suficiente para crecer a una tasa de $1500 \text{ MW} \cdot \text{año}^{-1}$ [1].

2.4 FUNDAMENTOS DE LA CONVERSIÓN DE AGUA VÍA FOTOELECTROCÁTALISIS

La luz solar irradia una gran cantidad de energía e intensidad que podemos aprovechar para nuestras necesidades químicas y eléctricas. Aproximadamente 120.000 TW de energía inciden continuamente sobre la superficie de la Tierra, el 5% de esta radiación se encuentra en longitudes de onda inferiores a 400 nm, en el rango ultravioleta (UV), y 49% dentro del espectro visible, en la longitud de onda en el intervalo de 400-750 nm. Sin embargo, el uso de luz solar como fuente de energía depende de su captura, conversión, almacenamiento y distribución[19,20]. Las discrepancias fundamentales en los tiempos y lugares de abastecimiento de la energía solar y la demanda humana de energía pueden ser superadas mediante la conversión de la radiación solar en un portador de energía, como el hidrógeno.

La energía solar se puede utilizar para producir hidrógeno en forma de calor (termoquímica), luz (fotoelectroquímica (PEC), fotosíntesis o fotocatalítica) o electricidad (electrólisis). Entre ellos el más eficiente es la producción de hidrógeno por disociación del agua como se muestra en la reacción de la [Ec. \(16\)](#) utilizando luz solar, ya que no tiene las

ineficiencias asociadas con transformaciones térmicas o con la conversión de la energía solar en electricidad seguida por electrólisis:



Ec. (16)

La reacción implica el cambio de energía estándar libre de Gibbs mayor a 237 kJ/mol, equivalente a 2,46 eV por molécula (1 eV / molécula =96.1 kJ / mol)[19,20]. Esta energía es equivalente a la energía de los fotones con longitudes de onda entre 1010 y 500 nm. Como el agua pura no absorbe la radiación solar, la división de agua necesita un foto-semiconductor capaz de absorber de manera eficiente la energía solar y luego dividir la molécula de una manera indirecta. Debido a que la descomposición electroquímica del agua en hidrógeno y oxígeno es un proceso paso a paso de dos electrones, es posible utilizar superficies de foto-semiconductores capaces de absorber la energía solar para generar electrones y huecos que pueden, respectivamente, reducir y oxidar las moléculas de agua adsorbidas en foto catalizadores.

La investigación en este campo se inició por el trabajo pionero realizado por Honda y Fujishima en 1972 en una célula PEC que demostró que la generación de hidrógeno a través de la división de agua era posible utilizando foto catalizadores basados en semiconductores tipo n de TiO₂ capaces de absorber energía de la luz[18]. Este trabajo estimuló la

investigación para la división de agua utilizando foto catalizadores de partículas, que se realizaron por primera vez en 1980[2,20].

Durante los últimos 40 años, se han reportado diverso tipos de foto semiconductores empleando más de 130 materiales, como óxidos, nitruros (que es lo propuesto en este trabajo), sulfuros, carburos y fosfuros que funcionan como eficientes partículas de foto catalizadores para el desprendimiento de hidrógeno a través de la disociación del agua. Desafortunadamente, la mayoría de los foto catalizadores son sólo activos bajo irradiación de luz UV y se describen en la **Sección 2.5**[19,21,22].

2.4.1 Termodinámica del Rompimiento del Agua por Acción de Luz

Dividir el agua en H_2 y O_2 se clasifica como una reacción fotocatalítica "cuesta arriba", ya que se acompaña de un gran cambio positivo en la energía libre de Gibbs ($\Delta_G^\circ = +237$ kJ/mol, equivalente a 2,46 eV por molécula)[2,18-22]. En esta reacción, la energía de los fotones se convierte en energía química, como en los procesos naturales funciona la fotosíntesis de las plantas verdes. Por tanto, esta reacción se denomina fotosíntesis artificial.

La **Fig. 2.5** muestra el principio básico de la división total de agua en un fotocatalizador sólido. Bajo irradiación con energía superior a la banda prohibida (E_g) del fotocatalizador semiconductor, los electrones (e^-) de la banda de valencia (VB) se excitan y pasan a la banda de conducción (CB), mientras que los huecos (h^+) se quedan en la VB. Los electrones

y los huecos que no sufren recombinación migran hacia la superficie del semiconductor en el que, respectivamente, reducen y oxidan las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del semiconductor.

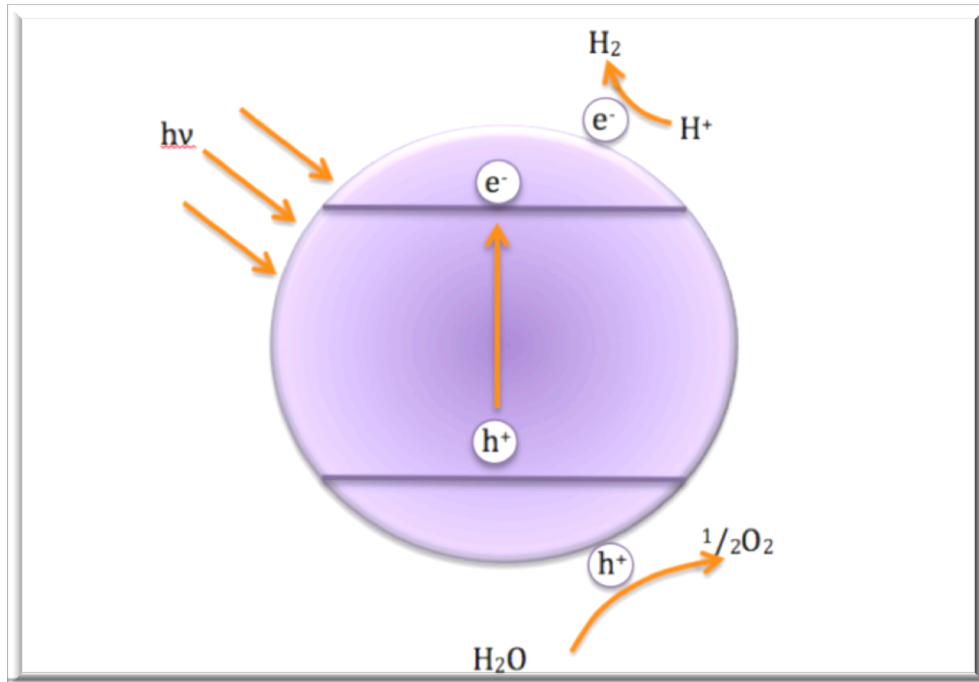


Fig. 2. 5 Diagrama del Principio Básico de la Separación del Agua

La configuración de los foto catalizadores para la disociación del agua por la ruta fotoquímica se pueden realizar de dos formas: por celdas foto electroquímicas (PEC por sus siglas en inglés) y por el sistema de partículas fotocatalíticas[2,18]. En el caso de la celda PEC para su implementación en la descomposición del agua implica dos electrodos sumergidos en un electrolito acuoso, donde en uno de los electrodos se encuentra soportado el fotocatalizador que se expone a la luz. En el caso de sistemas en polvos, el fotocatalizador se encuentra en forma de partículas o polvos en suspensión en una solución

acuosa; en consecuencia cada partícula actúa como micro-fotodiodo lo que implica que realiza las reacciones de oxidación y de reducción del agua en su superficie. Esta vía elimina la necesidad de un sustrato conductor de manera que cualquier material se puede utilizar; por lo tanto, son mucho más simples y menos caros de desarrollar y utilizar que las células PEC. **Sin embargo, los sistemas de partículas fotocatalíticas tienen una desventaja en comparación con las celdas PEC, respecto a la separación de portadores de carga; en el micro fotodiodo la separación no es tan eficiente como con un sistema de fotodiodo, y entonces hay dificultades asociadas con la separación efectiva de la mezcla estequiométrica de hidrógeno y oxígeno para evitar la recombinación del par electrón hueco (e^-/h^+). Este último será el sistema que se trabajara en este trabajo.**

2.4.2 Propiedades Semiconductoras y Electroquímicas de los Semiconductores

Los foto catalizadores utilizados para la reacción de disociación del agua deben cumplir una serie de requisitos funcionales con respecto a los semiconductores y propiedades electroquímicas:

- Adecuada absorción de luz visible con banda de energía prohibida de 2.0 a 2.2 eV y un borde de potencial adecuados para la separación del agua en general[2,12,19,21].
- La capacidad para separar los electrones foto-excitados en el hueco una vez formados[2,12,19,21].

- Reducir al mínimo las pérdidas de energía relacionadas con el transporte de carga y la recombinación del electrón-hueco[2,12,19,21].
- Estabilidad química a la corrosión y foto-corrosión en ambientes acuosos [2,12,19,21].
- Propiedades de transferencia de electrones cinéticamente adecuados en la superficie de los foto catalizadores al agua[2,12,19,21].
- Bajo costo de producción.

La estructura electrónica es, sin duda, el principal parámetro que determina la capacidad de la recolección de luz del fotocatalizador. En la Fig. 2.6 se muestran las posiciones de las bandas de diversos semiconductores respecto a los potenciales (NHE) para los procesos de oxidación/reducción del agua. Entre los semiconductores presentados en la Fig. 2.6, solo KTaO_3 , SrTiO_3 , TiO_2 , ZnS , CdS y SiC cumplen los requisitos termodinámicos para la división del agua.

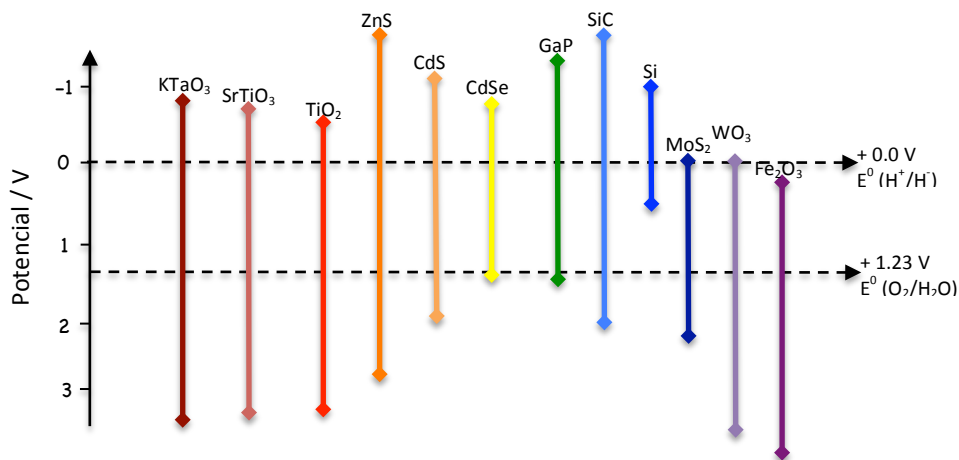


Fig. 2. 6 Energía y Relativa Posición de Banda Prohibida de Diferentes Foto catalizadores con Respecto a los Potenciales (NHE) para Reacciones de Oxidación/Reducción del agua

Como se indicó previamente, la estabilidad química es un de los requisitos esenciales que debe cumplir el fotocatalizador contra los procesos de fotocorrosión y disolución. Un número importante de foto catalizadores que exhiben propiedades semiconductoras adecuados para conversión de energía solar (CdS, GaP, TaON); no son estables en la reacción de oxidación del agua debido a que los aniones de estas sales u oxísales, se oxidan más fácilmente que el agua provocando su degradación del sobre formación de una capa de óxido en la superficie[2,12,19,21].

Las reacciones de oxidación/reducción del agua en la superficie de fotocatalizador sólo pueden suceder si los portadores de carga separados (electrones y huecos) generados por la luz absorbida llegan a la interfaz sólido-líquida durante su tiempo de vida y son capaces de encontrar sus pares de reacción adecuados. Es decir, los protones en el caso de los electrones y para las moléculas de agua los huecos. Para lograr esto, es condición esencial de los foto catalizadores, la generación de los electrones foto-excitados, la separación y que en el material solo se presente una baja tasa de recombinación de los huecos. El transporte de los electrones y los huecos hacia la superficie del catalizador depende en gran medida de las propiedades micro-estructurales y de la superficie del fotocatalizador. Como regla general, la fotoactividad incrementa en los foto catalizadores altamente cristalinos por la densidad de los defectos causados por los límites de grano, los cuales actúan como centros de recombinación de electrones y huecos, y que disminuyen al aumentar la cristalinidad de las partículas. El área superficial, determinada por el tamaño de las partículas del fotocatalizador, también influye en la eficiencia de transporte del portador. Un transporte

de carga eficiente implica necesariamente longitudes de difusión más largos que el tamaño de las partículas. Por lo tanto, la posibilidad de que el portador de carga llegué a la superficie aumenta al disminuir el tamaño de partícula del fotocatalizador. Sin embargo, la mejora asociada a un alto grado de cristalinidad del fotocatalizador tiene un efecto mucho mayor en la eficacia cuando se asocia con tamaños de cristal pequeños.

2.5 MATERIALES SEMICONDUCTORES EMPLEADOS EN LA PRODUCCIÓN DE H₂

El número de elementos cuyos compuestos muestran actividad fotocatalítica para la separación de agua es limitado. En la [Fig. 2.7](#) se presenta la tabla periódica donde se indican los dos grupos de elementos con potencial para la reacción de conversión de agua [2,21]. Por las características de la reacción los foto catalizadores deben ser de tipo óxidos metálicos, sulfuros metálicos, oxisulfuros, oxinitruros o compósitos de los mismos elementos. La mayoría de los foto catalizadores de tipo óxido metálico, sulfuros o nitruro están constituidos por cationes metálicos con configuraciones de d^0 y d^{10} . Desafortunadamente, la mayoría de los materiales foto-semiconductores operan únicamente bajo la acción de luz UV y son limitados los materiales activos bajo luz visible.

1 H																	2 He														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne														
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe														
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn														
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 Hs	109 Mt																							
<table border="1"> <tr> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> </table>																		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																		
<table border="1"> <tr> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </table>																		90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																		

Fig. 2. 7 Elementos incluidos en la Separación Fotocatalítica del Agua: Los Elementos con Configuración d^{10} (rojo) y d^0 (verde)

2.5.1 Foto catalizadores Activos bajo Luz UV

Existen varios tipos de semiconductores óxido-metálicos eficaces reportados como foto catalizadores para separar el agua (fase gaseosa o líquida) en H_2 y O_2 bajo la acción de irradiación UV. Los foto catalizadores activos se pueden dividir en cuatro grupos: TiO_2 y titanatos; tantalatos y niobatos; óxidos metálicos d^{10} y materiales no-óxidos[2,12,19,21].

TiO₂ y Titanatos

La reacción estequiométrica del agua pura utilizando TiO_2 y $SrTiO_3$ bajo luz UV se reportó por primera vez en 1980[18,19,23], 40 años después aún se continúan trabajando en el

diseño de las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas del TiO_2 por medio de la incorporación de dopantes, formación de compósitos, morfologías etc., todo con la finalidad de incrementar su eficiencia en la producción de hidrógeno.

Cuando el TiO_2 se combina con La_2O_3 , Sm_2O_3 , etc., forma óxidos binarios con el objetivo de obtener huecos de banda intermedia y de esta manera aproximarse al potencial de oxidación/reducción del agua. Una característica importante de la combinación de estos materiales es la obtención de diferentes arreglos atómicos que pueden coadyuvar en el fenómeno de disociación del agua bajo irradiación UV. Por ejemplo, Shibata et al. Reportaron que los titanatos con estructura laminar ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ y $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) son activos en la evolución fotocatalítica de H_2 en soluciones acuosas en presencia de un agente de sacrificio (metanol)[2]. Por su parte los titanatos de lantano (La_2TiO_5 , La_2TiO_3 y $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) tienen estructuras cristalinas diferentes (perovskita y estructura laminar); y por consecuencia la reacción fotocatalítica procede de manera diferente, en el caso de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, la reacción fue más exitosa. El mismo fenómeno sucedió con los titanatos con estructura tipo pirocloro cubica $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (donde $\text{R}=\text{Y}$, Eu , Ga y La), quienes presentaron un importante actividad.

Los titanatos de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) y titanatos de bario (BaTi_4O_9) también se han estudiado en la reacción en cuestión en presencia de un co-catalizador (RuO_2 , NiO , PtO_2) ya que presentan un ancho de banda de 4.0 eV. Por su parte Cruz-López reportó la actividad del $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ en $5 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ pero la actividad se incrementó hasta $260 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ cuando el

semiconductor fue dopado con 2%RuO₂. Para cargas metálicas mayores el material presenta una desactivación posiblemente porque el tamaño de las nanopartículas de RuO₂ se incrementa y provoca una disminución de los sitios activos[24].

Tantalatos y Niobatos

Otros materiales prometedores para realizar la conversión eficiente del agua son los óxidos con estructura de tipo túneles rectangulares. Dentro de este grupo destacan los tantalatos y niobatos quienes presentan una energía de banda prohibida en el intervalo de 4.0 a 4.7 eV. En consecuencia estos materiales solo son activos en luz ultravioleta. Y. Inoue explicó 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 MO₆ (donde M=Ta, Nb), el cual se encarga de promover la transferencia de las cargas fotogeneradas dando como resultado un alto desempeño catalítico[23]. En el caso de König y colaboradores ellos formaron una solución sólida entre Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ y el NaTaO₃, observando que al incrementar la composición de este último, ocasiona que la simetría del material se transforme de romboédrica a ortorrómbica[25].

Los casos más éxitos de tantalato de sodio (NaTaO₃) preparados por estado sólido son los reportados por Kato y Kudo, quienes doparon material con tierras raras (La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb y Dy) y lograron incrementar la actividad al doble. Además, el tantalato de sodio dopado con lantano (La:NaTaO₃) fue impregnado con 1% en peso de NiO y logró incrementar la actividad hasta 4500 μmol.h⁻¹ con una eficiencia cuántica de 56% cuando se expuso a una

longitud de onda de 270 nm[26]. De acuerdo con las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido(MEB) tomadas sobre la superficie de varios tantalatos dopados (Ca, Sr y Ba), el dopaje reduce el tamaño de partícula varias micras de 2-3 μm a 0.7 μm además, presenta una nanoestructura escalonada de entre 3-15 nm. Los autores explican que esta diferencia está relacionada con la diferencia en el radio iónico de los dopantes y el Na, quienes seguramente remplazan al sodio del centro de celda y causa la distorsión de la celda[26, 27].

En los últimos 3 años se ha buscado incrementar la eficiencia del NaTaO_3 o NaTaO_3 dopado empleando rutas de química suave con el propósito de controlar las propiedades fisicoquímicas y obtener sólidos con morfología controlada, mayor área específica y/o disminuir el ancho de banda. Los resultados obtenidos en la producción de hidrógeno no han sobrepasado los desempeños catalíticos reportados en la bibliografía[28-30].

Los Óxidos Metálicos d^{10}

Varios óxidos metálicos con configuración d^{10} (In^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+}) han demostrado ser eficaces para producción de H_2 bajo luz UV. La fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ con una banda prohibida de 4,5 eV se ha reportado como un fotocatalizador prometedor para la disociación del agua bajo irradiación UV-Visible.

El trabajo más completo sobre estos óxidos metálicos menciona que estos materiales tienen una fuerte dependencia en la geometría de la celda unitaria[18]. Por ejemplo, la distorsión

de $\text{M}\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) produce un momento dipolo que lo habilita para ser un material fotocatalítico en la producción de H_2 . En cambio el sólido $\text{Mg}\text{Ga}_2\text{O}_4$ puro (libre de distorsiones) es completamente inactivo. Esta misma tendencia se ha observado en otras familias como **los indatos** ($\text{Al}\text{In}_2\text{O}_2$ (donde $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$), $\text{M}\text{In}_2\text{O}_4$ (donde $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$)), estannatos (M_2SnO_4 (donde $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) y antimoniatos ($\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (donde $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$), CaSb_2O_6 y NaSbO_3).

Inoue y colaboradores mencionan en sus trabajos que la longitud del enlace metal-oxígeno afecta la foto-oxidación y que la formación de una pobre simetría de coordinación de los tetraedros y octaedros conlleva a la formación de orbitales aislados afectando la eficiencia para la foto-oxidación del material. Por el contrario, la parte foto-activa supone que la existencia de un campo que se forma como resultado de los momentos dipolos presentes dentro de las celdas distorsionadas y que contribuyen a la separación del electrón hueco y favorece la foto-oxidación[23].

La estructura electrónica también juega un papel importante, ya que el comportamiento de los transportes de carga foto-oxidados es determinante para el nivel de banda y la dispersión. Desde el punto de vista de la estructura de bandas de energía, un material semiconductor de tipo d^{10} ofrece más ventajas catalíticas en comparación a uno de tipo d^0 , porque aunque el mayor nivel de la banda de valencia consiste de orbitales O_{2p} la banda de conducción está compuesta de orbitales híbridos s y p típicos de los metales. Entonces la hibridación de los orbitales s, p producen una alta dispersión generando una alta movilidad

de los electrones fotogenerados en la banda de conducción y en consecuencia una alta actividad fotocatalítica[18,23].

La configuración electrónica de óxidos mixtos ($d^{10}-d^{10}$, $d^{10}s^2-d^0$ y $d^{10}s^2-d^{10}$) también se han estudiado para este tipo de reacciones, debido a que las propiedades geométricas y electrónicas pueden afectar la actividad fotocatalítica [18,23]. Como lo hemos mencionado previamente la presencia de dos cationes metálicos diferentes en la celda puede causar distorsión en la coordinación de los tetraedros u octaedros de los óxidos metálicos como es el caso del LiInGeO_4 , donde los octaedros son de tipo InO_6 y los tetraedros GeO_4 generando un momento dipolo de 3.0 y 3.4 debye. Por consecuencia este óxido ternario presenta mucha mayor actividad que el LiInO_2 .

Para el caso de óxidos metálicos que tiene dos diferentes configuraciones electrónicas, se espera que la hibridación del orbital atómico de los dos iones metálicos ocurra y que produzca un fuerte efecto sobre la densidad de estado y dispersión de energía en la banda de conducción[18]. Un ejemplo de este comportamiento es el RuO_2 impregnado sobre PbWO_4 . Este sólido presenta configuración electrónica $d^{10}s^2-d^0$ y que es activo en la producción estequiométrica de H_2 y O_2 bajo la acción de luz UV. Otros ejemplos parecidos corresponden a CaWO_4 quien tiene una estructura chelita. Otros casos interesantes corresponden al Ce (IV), óxido de cerio (CeO_2) con una configuración $[\text{Xe}] f^0 d^0 s^0$ y que es muy cercana a la configuración d^0 .

Materiales No-óxidos

Desde el año 2000, Dómen se ha dado a la tarea de estudiar diferentes familias de materiales como nitruros y sulfuros, etc., para emplearse como foto catalizadores para la generación de H₂. Los nitruros tienen como característica que el ancho de banda (E_g) y la banda de valencia se localizan en un potencial relativamente negativo comparado con los óxidos metálicos.

Los nitruros metálicos a su vez se subdividen en compuestos con configuración d⁰ y d¹⁰. Los oxinitruros como SrTaO₂N, TaON, LaTiO₂N y Ta₃N₅ corresponden al primer grupo y los nitruros de transición como GaN, InN, AlN, ZnO/GaN corresponden al segundo y son a los que nos avocaremos en este trabajo.

Las propiedades fisicoquímicas del nitruro de galio (GaN) hacen que este compuesto no óxido sea un material atractivo e interesante con vistas a aplicaciones de opto y microelectrónica[31]. Pero su utilidad no acaba ahí, puesto que las características del enlace covalente entre el galio y el nitrógeno hacen que sea un compuesto especialmente apto para aplicaciones de electrónica en potencia (transistores de alta frecuencia), donde se debe disipar una gran cantidad de calor, así como para entornos de gran agresividad química[32,33].

El GaN posee 3 polimorfos wurzita, zinc blenda y cloruro de sodio. Pero la estructura más interesante es la wurzita, la cual es hexagonal, posee un ancho de banda de 3,39 eV[34] y

emite a longitudes de onda correspondiente al azul cercano ultravioleta en dispositivos electrónicos y en luz violeta en el caso de diodos[31]. Además, el poseer un gap directo aumenta la probabilidad de transición óptica. El nitruro de galio, aliado con otro elemento del grupo IIIA, promete numerosas aplicaciones consagradas a un gran desarrollo en el intervalo del espectro de ultravioleta hasta la región infrarroja[35].

Tradicionalmente, el GaN se ha preparado por la ruta de estado sólido a partir de Ga_2O_3 en atmósfera de NH_3 a $950^\circ C$ [36]; y más reciente se ha reportado el uso de diferentes precursores de galio como GaAs, GaOOH con NH_3 [37]; sin embargo, el crecimiento de este compuesto no óxido solo se puede realizar sobre materiales muy específicos como el zafiro[35]. En consecuencia, se han desarrollado diferentes metodologías de crecimiento del material, como: deposición en fase vapor, Crecimiento epitaxial por haces moleculares(*molecular beam epitaxy*), Arco eléctrico(*arc discharge*), *magnetron pulverización catódica (magnetron sputtering)*, etc., y de acuerdo con los resultados de caracterización por MEB se han evidenciado morfologías interesantes (*nanowire, nanorods, nanobelts*) en el intervalo de micras. Por lo tanto, en los últimos años se ha considerado a las rutas de síntesis de materiales por química suave como una alternativa para reducir los altos consumos de energía, además de garantizar la manipulación de las propiedades fisicoquímicas y ópticas a nivel nanométrico de manera que el material resulte atractivo para emplearse en otras áreas emergentes, como la generación de energía empleando agua.

Dentro de los nitruros, el compuesto ZnO/GaN ha sido ampliamente estudiado desde la implementación de rutas de síntesis así como su respectiva caracterización. Existe especial interés en esta combinación ya que ambos materiales presentan la misma estructura cristalina (wurzita) y un ancho de banda en el intervalo de 3.2-3.4 eV, lo que hace suponer a varios investigadores una buena afinidad fisicoquímica que permitirá su desempeño como semiconductor[38].

Recientemente R. Abe menciona que el GaN destaca en forma de solución sólida ZnO-GaN, misma que se representa como $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$. De acuerdo con trabajos reportados es un material prometedor en el rompimiento de la molécula del agua[38,39]. Según el mismo autor cuando el $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ impregnado con RuO_2 se evaluó fotocatalíticamente; promovió de manera exitosa la evolución de H_2 y O_2 a una longitud de onda de 460 nm y una eficiencia cuántica de 0.14%. De todo esto lo más interesante es que la solución sólida absorbe luz visible no así el GaN y el ZnO[38].

En 2010 H. Chen y colaboradores realizaron la caracterización fisicoquímica de la mezcla ZnO/GaN, con contenidos de ZnO mayores de 75% en peso. Los resultados indican que en todo el rango de estudio se formó la fase $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ pero esta no es ideal ya que en todos los casos los parámetros de celda unitaria calculados fueron mayores a los ideales. Para el caso de las propiedades electrónicas el comportamiento fue similar al anterior. A pesar de lo anterior, el material presenta capacidad de absorción en Luz Visible a partir de 50% en peso de ZnO[40].

Siguiendo con lo anterior, la literatura sugiere el estudio de otros nitruros de transición. El β - Ge_3N_4 tiene un ancho de banda cerca de 3.8 eV y aunque fue impregnado con RuO_2 para incrementar la actividad catalítica para la producción de hidrógeno el resultado no fue el esperado[38]. En el caso del ZnGeN_2 , se ha estudiado para aplicaciones electrónicas principalmente, pero esta reportada muy poca información como fotocatalizador, sin embargo tiene las propiedades fisicoquímicas, ópticas y electrónicas.

2.6 REFERENCIAS

- [1] Secretaría de Energía de México, Perspectiva de Energías renovables 2012-2016, *Boletín Informativo*. 2012.
- [2] Gandía I. M., Arizmendi G., Diéguez P. M., Renewable Hydrogen Energy : An overview, Renewable Hydrogen Technologies; 2013.
- [3] Ritter, S. K. Global Warming and Climate Change, *Chem. Eng. News*, 21 (2009) 11.
- [4] Sorrell S., Speirs J., Bentley R., Miller R, Thompson E., Shaping the Global Oil Peak: A Review of the Evidence on Field Sizes, Reserve Growth, Decline Rates and Depletion Rates, *Energy*; 37 (2012) 709.
- [5] Burnham A., Han J., Clark C. E. , Wang M., Dunn J. B., Palou-Rivera I., Life Cycle greenhouse gas emissions of shale gas, natural gas, coal, and petroleum, *Environ. Sci. Technology*, 46 (2012) 619.
- [6] U.S Energy Information Administration. www.eia.gov/forecasts/eio/pdf.

- [7] Ogden J., Hydrogen as an Energy Carrier: Outlook for 2010, 2030 and 2050, Work Shop Proceedings, "The 10-50 Solution: Technologies and Policies for a Low-Carbon Future" (2004) 1-24. <http://www.c2es.org/events/2004/10-50-workshop-proceedings>
- [8] Rifkin J., Soluciones de Energía Renovables para Enfrentarse al Cambio Climático y a la Próxima Crisis Mundial del Agua, ISBN 978-0-230-11521-7. 2011.
- [9] Bockris J. O. M., Hydrogen economy in the future; *International Journal of Hydrogen and Energy*; 24 (1999) 1.
- [10] Irvin J., Theme Issue: Materials Chemistry for Hydrogen Storage and Generation, *Journal Materials Chemistry*; 18 (2008) 2295-2297.
- [11] Mc Dowall W., Eames M., Forecasts, Scenarios, Visions, Backcasts and Roadmaps to Hydrogen Economy: A Review of Hydrogen Future Literatures, *Energy Policy*; 34 (2004) 1236.
- [12] Campos-Badillo A., Producción Foto-Electroquímica de Hidrógeno Empleando Semiconductores No Óxidos preparados por la Ruta de Química Suave, *Tesis de Maestría de la Universidad Autónoma de Nuevo León* (2012) 1-158.
- [13] Holladay J. D., Hu J., King D.L., Wang Y., An Overview of Hydrogen Production Technologies, *Catalysis Today*; 139 (2009) 244-260.
- [14] Botas J. A., Calles J. A., Dufour J., San Miguel G., La Economía del Hidrógeno –Una visión Global Sobre la Revolución Energética del siglo XXI, (2011) 1-12. www.aecientificos.es.

- [15] Cormos C. C., Starr F., Tzimas E., Peteves S., Innovative Concept for Hydrogen Production Processes Based on Coal Gasification with CO₂ Capture, *International Journal of Hydrogen Energy*; 33 (2008) 1286.
- [16] Benson S. M. Surles T., Carbon Dioxide Capture and Storage: An Overview with Emphasis on Capture and Storage in Deep Geological Formation, Proceedings of Institute Electric and Electronic Engineering, ISSN 0018-9219; 94 (2006) 1975.
- [17] Aporta C. H., Martínez P. A., Pasquevich D. M., Estudio de los Ciclos Termoquímicos Para La Producción De Hidrógeno Nuclear, *Revista Del Instituto De Energía Y Desarrollo Sustentable*; 41-42 (2011) 1-9.
- [18] Maeda K., Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductor Particles: History And Recent Developments, *Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Reviews*; 121 (2011) 237-268.
- [19] Osterloh, F. E. Inorganic Materials As Catalysts For Photochemical Splitting Of Water, *Chem. Matter*; 20:1 (2008) 35-54.
- [20] Ishihara T., Nishiguchi H., Fukamachi K., Takita Y., Effect Of Acceptor Doping To Ktao₃ On Photocatalytic Decomposition Of Pure Water, *J. Phys. Chem. B*; 103:1 (1999) 1-3.
- [21] Kudo A., Miseki Y., Heterogenous Photocatalysis Materials For Water Splitting, *Chem. Soc. Rev*; 38 (2009) 253-278.
- [22] Hui P. Y Yong-Wei Z., Gan/Zno Superlattice Nanowire As Photoatalyst For Hydrogen Generation: A First-Principle Study On Electronic And Magnetic Properties, *Nano Energy*, 1 (2012) 488-493.

- [23] Inoue Y., Kabokawa T., Sato K., Photocatalytic Activity Of Alkali-Metal Titanates Combined With Ruthenium In The Decomposition Of Water, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 4059-4063.
- [24] Vázquez-Cuchillo, O., Gómez R., Cruz-López A., L.M. Torres-Martínez, Alejandro Sandoval F. J., Del Ángel Sánchez, K. Improving Water Splitting Using $\text{RuO}_2/\text{Zr}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ As A Photocatalysis, *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*; 266 (2013) 6-11.
- [25] König J., Boštjan J., Suvorov D., New $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-NaTaO}_3$ -Based Perovskite Ceramics, *Journal of American Ceramic Society*; 90 (2007) 3621-3627.
- [26] Hideki Kato, Akihiko Kudo, new tantalate photocatalyst for water decomposition into H_2 and O_2 , *Chemical Physics Letters*; 295 (1998) 487-492.
- [27] Maeda K. Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductors Particles: History and Recent Developments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*; 12 (2011) 237-268.
- [28] Yingxuan L., Huange G., Jianjiang L., Chuanyi W., A Two-Step Synthesis Of NaTaO_3 Microspheres For Photocatalytic Water Splitting; *International Journal Of Hydrogen Energy*, (2014).
- [29] Wei J., Xiuling J., Dairong C., Photocatalytic Water Splitting Of Surfactant-Free Fabricated High Surface Area NaTaO_3 Nanocrystals, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 12739-12746.

- [29] Characterization of NaTaO₃ Synthesized by Ultrasonic Method. Vázquez-Cuchillo O., Manzo-Robledo O., Zanella R., Elizondo-Villarreal N. and Cruz-López A. *Ultrasonic Sonochemistry*; 20:1 (2013) 498-501.
- [31] H.-D. Xiao, H.-L. Ma, Ch.-S. Xue, J. Ma, F.-J. Zong, X.-J. Zhang, F. Ji, W.-R. Hu, Synthesis and Structural Properties of GaN Powders, *Materials Chemistry And Physics*; 88 (2004) 180-184.
- [32] Q. K. Yang, A. Z. Li, Y. G. Zhang, Et Al. *Journal Crystal Growth*; 192 (1998) 28.
- [33] A. Campos Badillo, A. Manzo-Robledo, O. Vázquezcuchillo, N. Elizondovillareal, Arquímedes Cruz-López, Synthesis of GaN by Hydrothermal Method as Promising Photo-Electrocatalyst for Hydrogen Production. *XI International Hydrogen Congress of The Mexican Society*, (2011) 1-6.
- [34] X. Hung-Di, M. Hong-Lei, X. Cheng-Shan, M. Jin, Z. Fu-Jian Z. Xi-Jian, J. Feng, H. Wen-Rong, *Materials Chemistry and Physics*, 88 (2004) 180-184.
- [35] H. Qiu, C. Cao, H. Zhu, Synthesis of Nanocrystalline GaN by The Sol-Gel Method. *Materials Science and Engineering B*; 136 (2007) 33-36.
- [36] M. R. Lorenz, B. Binkowshi, *Journal Electrochemical Society*; 109 (1962) 583.
- [37] H. Winkler, A. Devi, A. Manz, A. Wohlfart, W. Togge, R. A. Fischer, *Phys. Status Solid (A)*; 177 (2000) 27.
- [38] Teramura K., Maeda K., Saito T., Takata T., Saito N., Inoue Y., Domen K., Characterization of Ruthenium Oxide Nanocluster as a Cocatalyst with (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x) For Photocatalytic Overall Water Splitting, *J. Phys. Chem B*; 109 (2005) 21915-21921.

[39] Abe R., Recent Progress on Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting Under Visible Light Irradiation, *Journal Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review*, 11 (2010) 179-209.

[40] Chen H., Wang L., Bai J., Hanson C. J., Warren J. B., Muckerman T. J., Fujita E., Rodríguez J. A., In Situ XRD Studies of ZnO/GaG Mixture at High Pressure and High Temperatura: Synthesis of Zn-Rich $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ Photocatalyst, *J. Phys. Chem. C*; 114 (2010) 1809-1814

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUCCIÓN

A través de la historia es posible observar la importancia que los materiales han tenido en la vida del hombre. Si bien los primeros materiales que se utilizaron fueron aquellos que estaban a su alcance, estos materiales naturales rápidamente fueron modificados y adaptados a sus necesidades. Tal ha sido el impacto de los materiales, que algunas etapas de la civilización se han denominado por el tipo de material que el hombre utilizó. Así recordamos la edad de piedra (hasta 2000 AC), la edad de bronce (2000-700 A.C.) y la edad de hierro (700 A.C.-100 D.C.) [1].

Como podemos observar, al principio el desarrollo de la ciencia de materiales fue muy lento. Pero, no fue hasta el siglo XIX, con el descubrimiento de los rayos X por Wilhelm Roentgen en 1895 y las aplicaciones realizadas por Von Laue y Bragg sobre la estructura cristalina, que la ciencia de materiales logro un avance importante. Mediante el uso de un método de elaboración adecuado y el conocimiento de la estructura y las propiedades, en principio es posible elaborar materiales hechos a la medida de nuestras necesidades. Es decir, el entendimiento de las propiedades fisicoquímicas de cualquier material es el resultado de su micro-estructura o sea de la manera ordenada o desordenada en la que se ordenan los átomos que lo constituyen[2]. Así mismo, se ha fundamentado que las propiedades que se observan y se aprovechan en un material son el resultado del efecto conjunto de los átomos y no de las propiedades aisladas de los mismos. De ahí la ciencia de materiales trata de controlar esos parámetros de la manera más precisa y reproducible generando mejores propiedades fisicoquímicas en los materiales.

Por lo tanto, gracias a la capacidad de actuar sobre la estructura de los materiales a escala manométrica fue como a partir de la segunda mitad del siglo XX, se observó un desarrollo impresionante de los materiales cerámicos, metálicos, semiconductores, polímeros y materiales produciendo efectos de gran alcance sobre todos los sectores de la economía, incluido el de la microelectrónica y las tecnologías de la información [3].

A partir del desarrollo tecnológico en las dos últimas décadas se han intensificado las investigaciones relacionadas con la comprensión y el control de las propiedades

fisicoquímicas de los materiales a escalas micro y nanométrico. Se ha reportado que la manipulación de los materiales en esta última escala permite que presenten propiedades diferentes que en bulto [4]. Consecuentemente, la base de la nanotecnología ha generado una sinergia entre las diferentes disciplinas científicas y tecnológicas con el objetivo de mejorar las propiedades de los materiales, su modo de uso además de reducir los costos de fabricación [5]. El desarrollo de nuevos materiales es fundamental para la investigación en química básica y es de interés para aplicaciones en la industria y la tecnología de todos los campos del conocimiento [6].

Cuando se manipula a la materia a escala de átomos y moléculas, se observan fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Así las **nanopartículas son más grandes que los átomos y las moléculas y por lo tanto, no obedecen a la química cuántica, ni a las leyes de la física clásica, ya que poseen características propias** [7]. 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. Si bien, Esta nueva tecnología tendrá un gran impacto en las industrias químicas, energéticas, electrónicas, espaciales y ambientales [7].

Este capítulo estará dedicado a mencionar los fundamentos del método de síntesis propuesto, y la descripción experimental de los nitruros (GaN , ZnGaN , Ge_3N_4 y ZnGeN_2). En esta misma sección se describirá las características de los equipos y las condiciones

experimentales empleadas para llevar a cabo la caracterización fisicoquímica y electroquímica de los materiales.

3.2 MÉTODOS DE ESTADO SÓLIDO Y SU FUNDAMENTO

Las reacciones entre o con un reactante sólido para obtener un producto sólido en ausencia de solvente son reacciones llamadas reacciones de estado sólido. De acuerdo con la literatura, el concepto de reactividad química entre sólidos es difícil de definir. Las reacciones que ocurren en el punto de fusión no son consideradas como reacciones legítimas de estado sólido. El mismo caso aplica para las reacciones en las cuales ocurre por la degradación del cristal antes de la reacción. En cambio para el caso de la reacción en presencia de un gas, este tipo de reacciones si se considera como una reacción de estado sólido ya que eventualmente se produce un producto sólido.

La mayoría de las reacciones en estado sólido no son como las moleculares en las que un átomo o grupo de átomos ha de ser insertado o reemplazado y en las que los productos han de ser purificados o recristalizados.

A cambio de eso, en estado sólido, está involucrada toda la malla cristalina y las partes referentes a purificación y recristianización[8], están, por supuesto, canceladas.

La reacción de estado sólido implica tres etapas para poder ejecutarse de manera satisfactoria[8,9].

- i) El área de contacto entre los reactivos.
- ii) La difusión
- iii) La nucleación del producto.

Para cumplir con el primer punto se sugiere que los precursores tengan una alta área superficial para maximizar el contacto, por tal motivo los reactivos se trituran a nivel micro o nanométrico. Para promover el contacto entre los cristales de los diferentes reactivos, se utilizará un gradiente de temperatura que incrementará la velocidad de difusión. Otro medio para difundir los materiales es la introducción de defectos que serán promovidos por la misma naturaleza de los reactivos (carbonatos, nitratos, etc.) durante el proceso de combustión. El tercer paso es decisivo ya que maximiza la velocidad de nucleación. Para este punto se recomienda usar reactivos con similar estructura cristalina que permitirá una transformación topotáctica caracterizada por desplazamientos atómicos internos que incluyen ganancia o pérdida de material pero la red cristalina es coherente. El proceso aquí descrito se representa en la [Fig. 3.1](#)

Como ya se mencionó en el Capítulo 2, el nitruro de galio se prepara por una transformación epitaxial empleando métodos físicos que implican el crecimiento del nitruro sobre la cara de otro mineral que generalmente es el SiO_2 y que tienen como característica que ambos materiales tienen la misma orientación estructural.

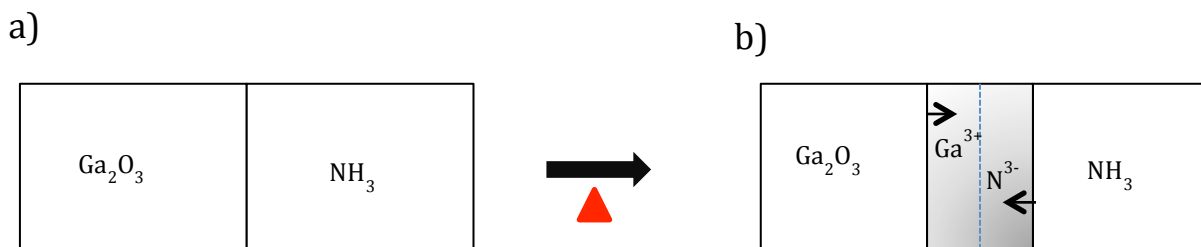


Fig. 3. 1 Representación de la síntesis de GaN por la ruta de estado sólido. a) Trituración de precursores, b) nucleación y crecimiento del GaN.

Para el caso de los nitruros metálicos (GaN , ZnGaN , Ge_3N_4 y ZnGeN_2) propuestos en este trabajo, el GaN es el más estudiado por las diferentes rutas (estado sólido y química suave) y acuerdo con la termodinámica de la reacción esta se promueve de la siguiente manera:

Generalmente las reacciones de estado sólido tienen las siguientes ventajas:

- El bajo costo de las materias primas y la limitada formación de subproductos.
- No es necesario el uso de solventes en la reacción y por lo tanto no se requiere de la disposición de residuos asociados con la síntesis. Este punto debe ser tomado muy en cuenta en la creciente área de química verde quien ha generado importantes cambios en la configuración del proceso de varias rutas de síntesis de reactivos y productos.
- Los productos o materiales no requieren purificación para remover traza de solventes o subproductos.
- Las condiciones de reacción pueden llevar a que, a nivel atómico, la reacción se dirija hacia otro producto que sea más selectivo en la reacción de interés.
- Las reacciones en cadena pueden suceder fácilmente sin alta productividad.

3.3 METODOLOGÍA DE SÍNTESIS

3.3.1 Síntesis de Nitruros de Galio (GaN y ZnGaN)

GaN

El método de síntesis empleado en ese trabajo fue por el método de estado sólido. Los precursores utilizados para la preparación de GaN fueron Óxido de Galio (Ga_2O_3 , Sigma Aldrich, 99.99%) y Amonio (NH_3 50% Vol. en argón). Se pesó 1.0818g. de Ga_2O_3 y se colocaron en un mortero de Agatha, ahí se molió el óxido metálico durante 30 min; para favorecer que el tamaño de las partículas fuese lo más pequeño posible. En seguida se colocó el material en una celda de cuarzo sobre un lecho poroso y se introdujo al horno instalado en un sistema experimental construido para tal efecto Fig. 3.2. A continuación se procedió a pasar un flujo de 100 ml. de gas inerte (Argón) previamente calibrado, durante 30 min., con la finalidad de eliminar la presencia de O_2 . Una vez pasado este tiempo se hizo un bypass por medio de un sistema de válvulas (swagelock) para dejar pasar 128.57 ml. de NH_3 y dar comienzo a la rampa de calcinación desde temperatura ambiente hasta 900°C , a esta temperatura se dejó el Ga_2O_3 en contacto con NH_3 en exceso durante 12 horas para dar

lugar a la formación de GaN. Una vez pasada la reacción se enfrió la muestra en atmósfera de argón y después se retiró de la celda para darle lugar a la caracterización fisicoquímica y electroquímica del material [10].

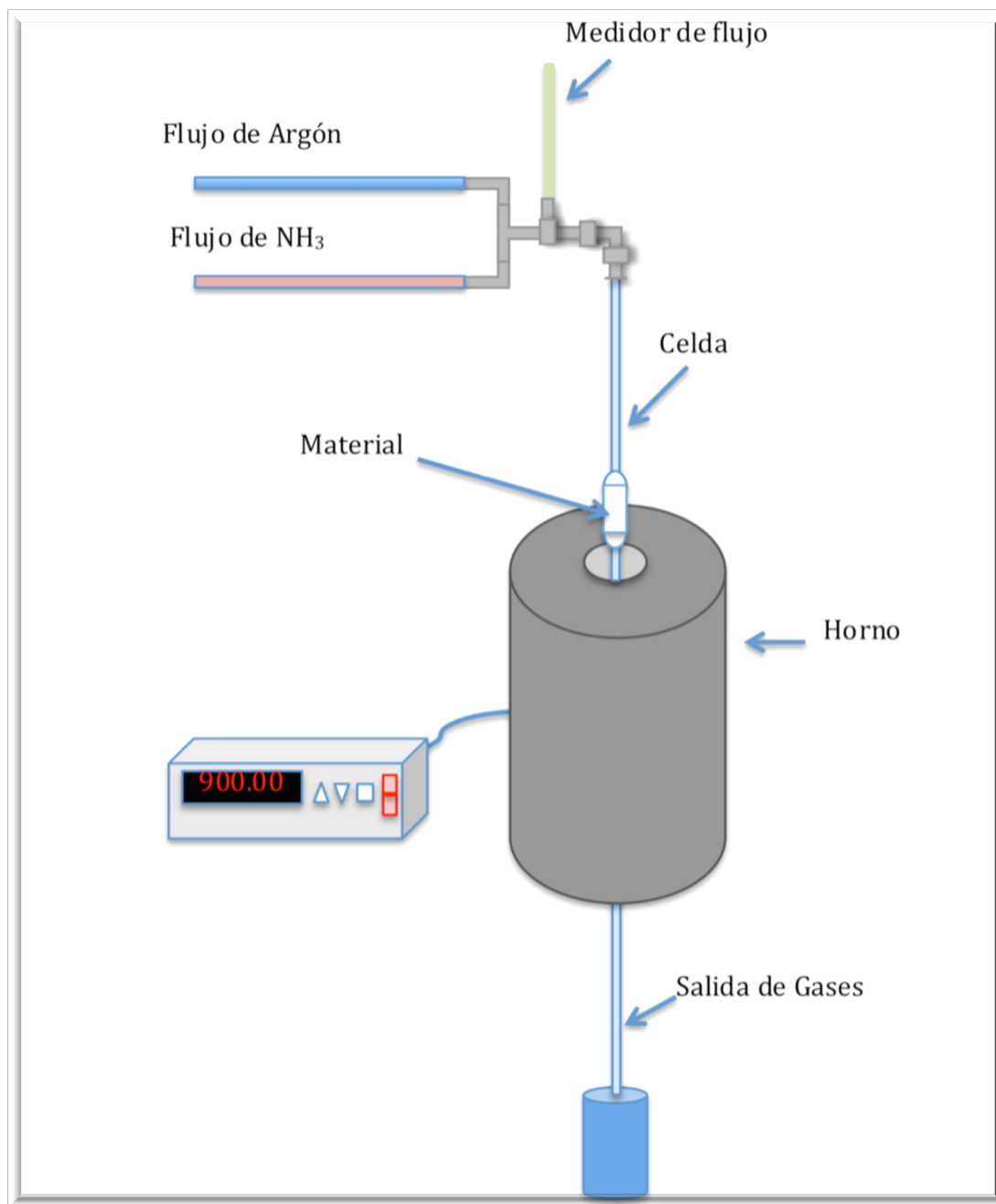


Fig. 3. 2 Diagrama del sistema de reacción construido para la síntesis de material GaN/ZnGaN

La metodología antes descrita corresponde a las condiciones de síntesis que permitieron la obtención del GaN; sin embargo para alcanzar esas condiciones se estudió el efecto del flujo de NH_3 (64 ml. y 90 ml.) y la temperatura (920°C).

ZnGaN

Para la síntesis del ZnGaN se partió de los mismos precursores que en el caso del GaN, solo que para esta preparación se agregó Óxido de Zinc (ZnO , Sigma Aldrich, 99%) en relación estequiometría. En lo que respecta a la parte experimental se siguieron las mismas etapas y se mantuvieron las mismas condiciones experimentales que se mencionaron en la sección anterior.

3.3.2 Síntesis de Nitruros de Germanio (Ge_3N_4 y ZnGeN_2)

Ge_3N_4

Para la segunda familia de materiales estudiados en este trabajo, el método de síntesis empleado también fue por reacción de estado sólido. Los precursores utilizados para la preparación de Ge_3N_4 fueron Óxido de Germanio IV (GeO_2 , Sigma Aldrich, 99.99%) y Amonio (50% vol. en Argón). Para la síntesis se procedió de la siguiente manera: se pesaron 1.1460g. de GeO_2 y enseguida se colocaron en un mortero de Agatha para posteriormente molerlos continuamente por 30 min para asegurar que el tamaño de partículas fuese lo más pequeño posible. En seguida se colocó el material en una celda de cuarzo sobre un lecho poroso y se introdujo al horno instalado en un sistema experimental construido para tal

efecto Fig. 3.3. A continuación se procedió a pasar un flujo de 100 ml. de gas inerte (Argón) previamente calibrado, durante 30 min., con la finalidad de eliminar la presencia de O₂. Una vez pasado este tiempo se hizo un bypass por medio de un sistema de válvulas para dejar pasar 128.57 ml. NH₃ y dar comienzo a la rampa de calcinación desde temperatura ambiente hasta 750°C. a esta temperatura se dejó el GeO₂ en contacto con NH₃ en exceso durante 12 horas para dar lugar a la formación de Ge₃N₄. Una vez pasada la reacción se enfrió la muestra en atmósfera de argón y después se retiró de la celda para darle lugar a la caracterización fisicoquímica y electroquímica del material.

ZnGeN₂

Para la síntesis del ZnGeN₂ fueron utilizados los mismos precursores que en el caso del Ge₃N₄, adicionando Óxido de Zinc (Sigma Aldrich, 99%) en relación estequiometria. En lo que respecta a la parte experimental se siguieron las mismas etapas pero para la obtención del nitruro bimetálico solo se requirió 750°C.

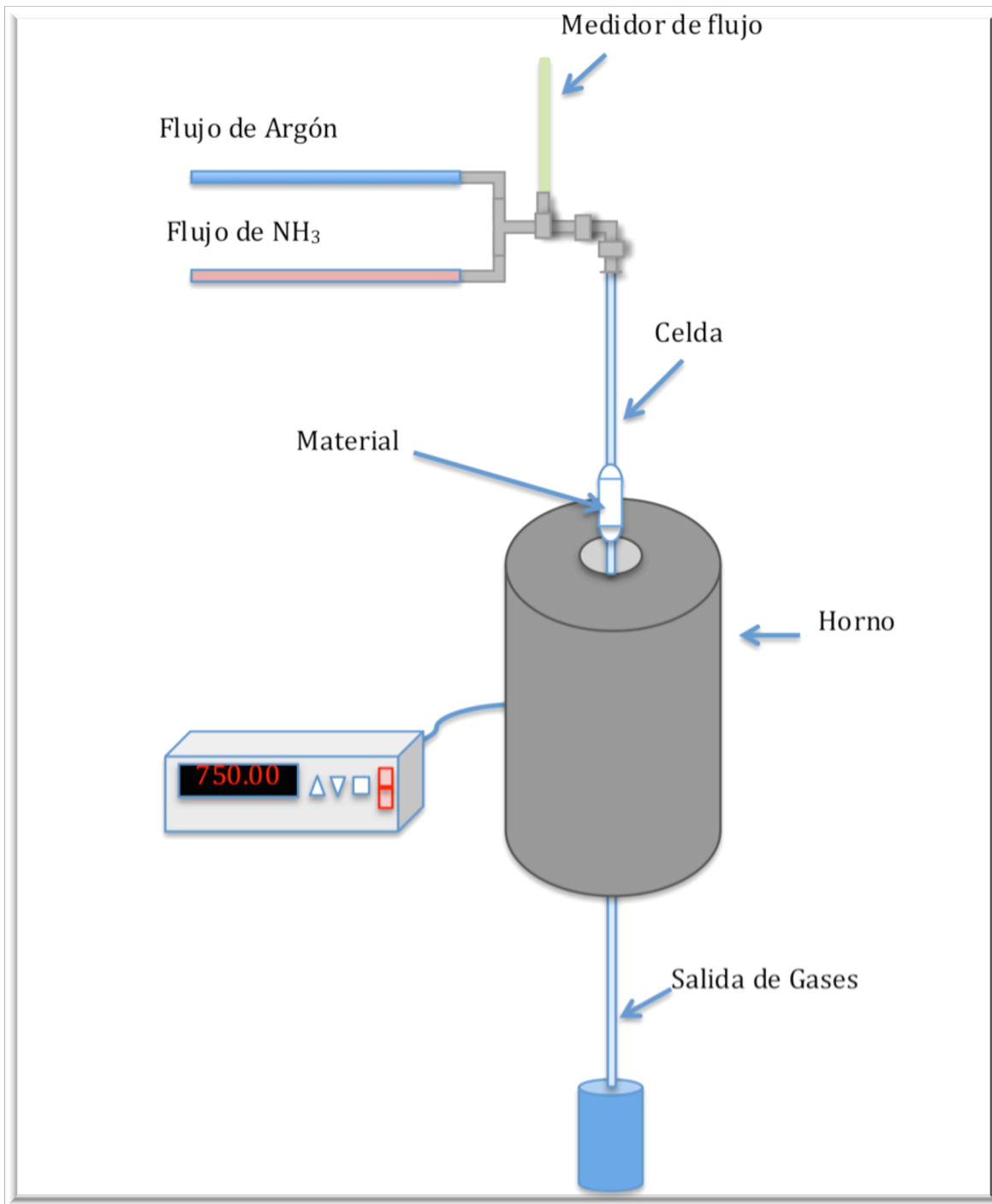


Fig. 3. 3 Diagrama del sistema de reacción construido para la síntesis de material $\text{Ge}_3\text{N}_4/\text{ZnGeN}_2$

3.3.3 Impregnación de Nitruros de Galio con 1% RuO₂

Para la impregnación del GaN con 1% Rutenio (1%RuO₂:GaN) , se utilizó un la metodología utilizada por A. Campos-Badillo[12]. Se partió precursor de Dodecarbonil Trirutenio (Sigma Aldrich, 99%) y como solvente hidrofurano (Sigma Aldrich, 99%). La primera parte experimental se realizó a temperatura ambiente colocando sobre una plancha con agitación un vaso de precipitado y con la ayuda de una probeta se le agregaron 50 ml. de solvente. En este punto se dio inicio a la agitación mecánica y se agregaron 0.019 g. de Dodecarbonil Trirutenio. La solución se dejó en agitación durante 30 minutos para asegurar la homogeneidad de las partículas de rutenio. Pasado el tiempo se agregaron 0.3 g. de GaN, y se continuó con la agitación de la solución por 15 minutos mas para finalmente llevar al nitruro de galio impregnado a sequedad a 60°C Fig. 3.4. Evaporándose el solvente se recuperó la muestra y se le realizó un tratamiento térmico a 400°C en atmósfera de aire por 1 hr para asegurar la oxidación del Rutenio. Para asegurar que el soporte GaN se mantuvo estable se realizó un análisis de DRX.

Para el caso de la preparación del 1%RuO₂:ZnGaN se realizó el mismo procedimiento descrito en el párrafo anterior.

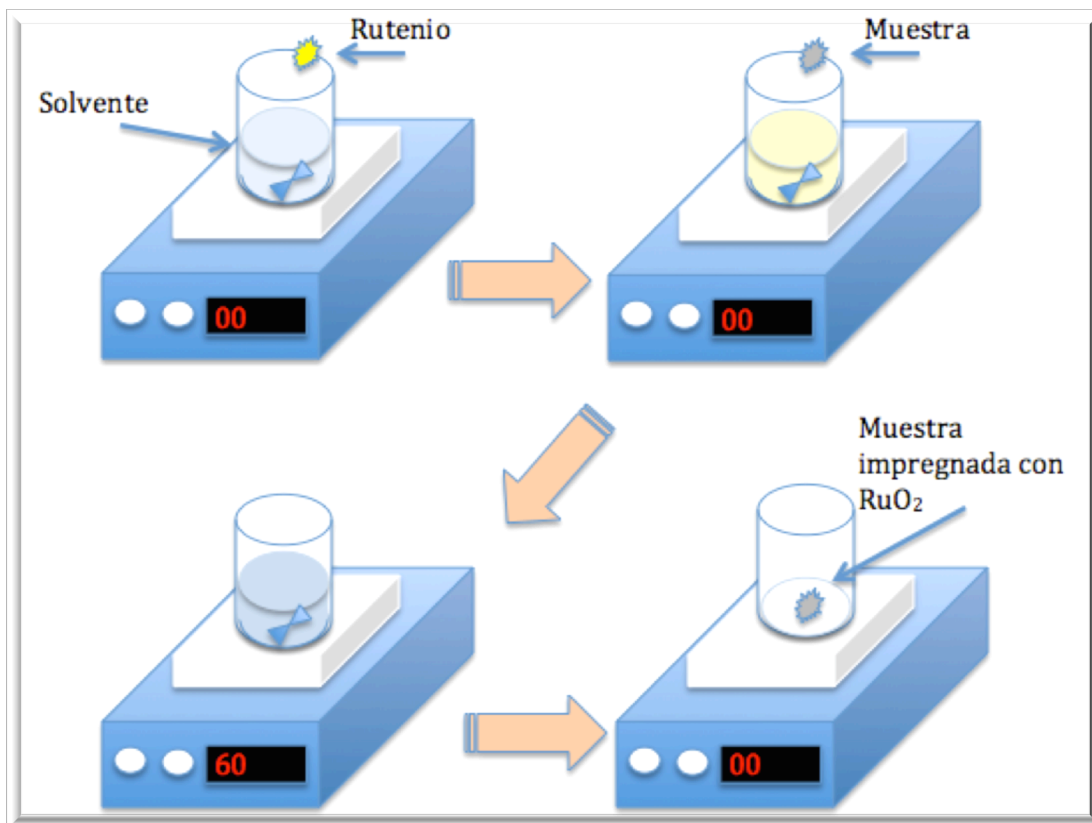


Fig. 3. 4 Diagrama de impregnación del material con RuO_2

3.3.4 Impregnación de Nitruros de Germanio con 1% RuO_2

Para el dopaje del Ge_3N_4 con Rutenio, se utilizó un precursor de Dodecarbonil Trirutenio (Sigma Aldrich, 99%) y como solvente Hidrofurano (Sigma Aldrich, 99%). Al igual que en sección anterior la primera parte experimental se realizó a temperatura ambiente, colocando sobre una plancha con agitación un vaso de precipitado y con el apoyo de una probeta se le agregaron 50 ml. de solvente. En este punto se dio inicio a la agitación mecánica y se agregaron 0.019 g. de Dodecarbonil Trirutenio. La solución se dejó en

agitación durante 30 minutos para asegurar la homogeneidad de las partículas de rutenio. Pasado el tiempo se agregaron 0.3 g. de Ge_3N_4 y se continuó con la agitación de la solución por 15 minutos más para finalmente llevarla al Nitruro de Germanio Impregnado a sequedad a 60°C . Evaporándose el solvente se recuperó la muestra y se le realizó un tratamiento térmico a 400°C en atmósfera de aire por 1 hr. Para asegurar la oxidación del Rutenio.

Para el caso del $1\%\text{RuO}_2:\text{ZnGeN}_2$ se realizó el mismo procedimiento descrito en el párrafo anterior.

3.3.5 Preparación De Película Para Caracterización Electroquímica

Para el electrodo de trabajo se implementó la metodología de síntesis para preparar la tinta. Se tomaron 10 miligramos del fotocatalizador, 12 μL de Nafión (Aldrich, 5% wt), 120 μL . de Acetona (CTR, 99.995), y 60 μL . de agua desionizada; dicha tinta se colocó en el ultrasonido por 25 minutos, 30 μL . de ésta tinta se deposito sobre la placa conductora(ITO) y se dejó secar por 40 minutos antes de realizar las mediciones electroquímicas [Fig. 3.5](#).

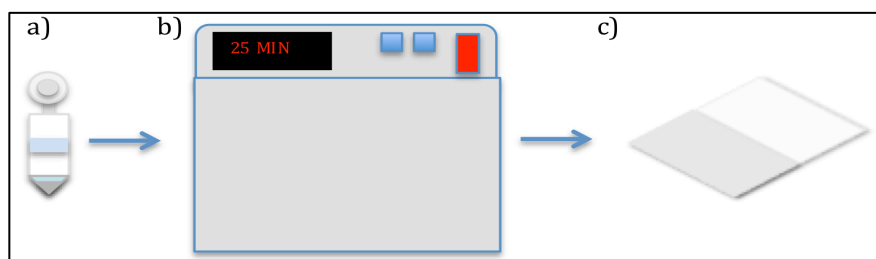


Fig. 3. 5 a)Preparación de Tinta , b) ultrasonido y c)Placa conductora con 30 μL de tinta

3.4 CARACTERIZACIÓN DE NITRUROS

3.4.1 Caracterización Físico-Química

3.4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los Rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda aproximada a $0.001 - 1 \text{ \AA}$, producida al estimular los electrones de las capas internas de un átomo. Dicho estímulo puede ser producido por electrones de alta energía. Al ser golpeado un material por un electrón de alta energía y posteriormente al desacelerar, cede energía, la cual es emitida en forma de fotones. Los fotones son producidos cada vez que un electrón golpea a un átomo, cediendo una parte adicional de su energía, dada la fuerza de impacto los fotones producidos tendrán longitudes de onda diferentes, dando origen a un espectro continuo (Fig. 3.6). 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.

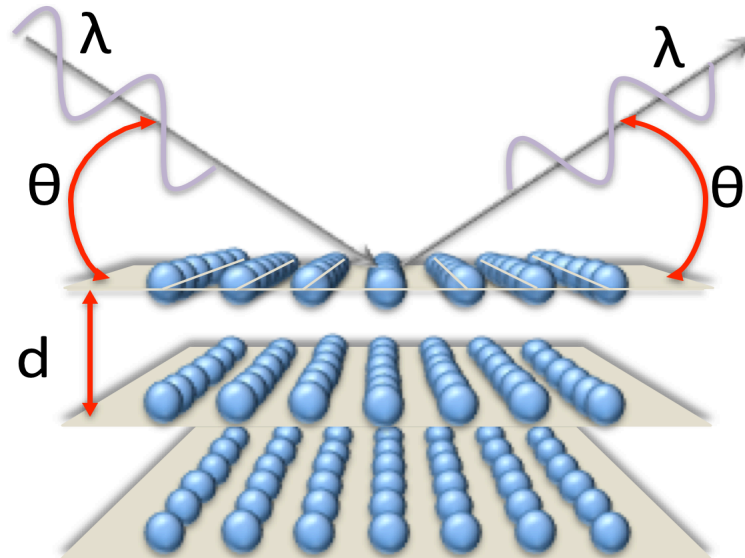


Fig. 3. 6 Fenómeno de Difracción de Rayos X

Este proceso produce un espectro característico de Rayos X el cual es diferente para cada átomo, la emisión de fotones con una longitud de onda característica se muestran en una serie de picos sobre el espectro; esta longitud de onda es un tanto menor que los espaciamentos interatómicos típicos de un sólido, los cuales son del orden de 2 – 3 Å, 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[12].

El método analítico de polvos se basa en irradiar con Rayos X 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 80 ° en θ , utilizando una radiación de tipo Cu K α (30 kV, 15 mA) a una velocidad de barrido de 2°min.⁻¹.

3.4.1.2 Espectroscopia De Fotoelectrones De Rayos X (XPS)

El análisis de XPS, también llamado Espectroscopia Electrónica para el Análisis Químico (ESCA), la cual básicamente consiste en excitar mediante Rayos X los átomos de las muestras, de las cuales se desprenden fotoelectrones los cuales proporcionan información sobre la energía de cada nivel y por lo tanto, la naturaleza del átomo emisor[13].

El XPS es un método de caracterización de superficies ampliamente utilizado ya que suministra gran información cualitativa y semicuantitativa de la muestra, como enlaces químicos y elementos presentes en la muestra.

La incidencia de Rayos X (fotón de energía $h\nu$) sobre una muestra, provoca por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura (EB), Ec. (17)

$$EB = h\nu - EK - W \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde:

$h\nu =$ Energía de fotones

$EK =$ Energía cinética del fotoelectrón producido

W = Función de trabajo del espectrómetro

EB = Energía de Ligadura (parámetro que identifica el electrón de forma específica, en términos de elemento y nivel atómico)

Con el fin de tener una buena medición se debe aplicar una radiación al material lo mas uniforme posible, por lo cual se selecciona una longitud de onda, velocidad y detectores (fotones, gas o recuento de centello), una vez detectados los electrones se procesan en un programa informático.

Para este trabajo se utilizó un equipo Intercovamex XPS 110, constituido por 2 cámaras. La cámara donde se encuentra el haz de rayos X se estabilizó a una presión de vacío de 1E-07 mbar, donde posteriormente se traspasó la muestra para dar inicio al análisis con una resolución espectral de 0.2 eV.

3.4.1.3 Fisisorción de Nitrógeno

Las reacciones catalíticas son fenómenos de superficie, por tal motivo es importante conocer las propiedades texturales de un material catalítico es de gran importancia. Estas reacciones se favorecen con áreas grandes y a su vez tamaños de poros adecuados tales que permitan la entrada y salida de reactivos y productos de reacción[12].

Para la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros la técnica de fisisorción de gases es la más utilizada. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van Der Waals con energías que van de 1 a 5 KJ mol⁻¹, por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados[13].

Al tener contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre moléculas adsorbidas y moléculas de fase gaseosa. Este equilibrio depende de la presión de gas y la temperatura, al mantenerse una presión a temperatura constante, la relación con las moléculas adsorbidas puede reflejar en un isoterma de adsorción.

Las Isotermas constan de 2 procesos, adsorción y desorción, cuando los 2 procesos no coinciden se produce histéresis. En el intervalo $0 \leq P/P^0 \leq 0.35$ la isoterma de adsorción permiten calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro, y su distribución. Para estas dos últimas se incluye todo el intervalo $0 \leq P/P^0 \leq 1.0$

Antes de comenzar el procedimiento, el material debe ser limpiado superficialmente por medio de un tratamiento térmico (300°C/2h), con la finalidad de remover los gases que pueda tener absorbido. Para la determinación de la distribución de poros, se debe garantizar un vacío de 10⁻⁴ Torr. La temperatura de desgasificación depende de la velocidad de desorción de la temperatura, mientras mayor sea más rápida se desgasifica, sin embargo hay que cuidar que no se produzca un cambio en la estructura del material.

El método BET[14], basado en la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller, es el más utilizado para determinación de áreas superficiales. La teoría BET presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto a las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- Todos los sitios tienen la misma energía superficial
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas
- las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

La caracterización de los materiales fue analizada en un equipo Autosorb 3B, y mediante el programa Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report se obtuvieron los reportes finales de los materiales.

3.4.1.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido, maneja un haz de electrones para magnificar la superficie de un objeto. Esta herramienta permite observar y caracterizar superficialmente sólidos orgánicos e inorgánicos. Así mismo tiene una gran profundidad de campo, lo cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El MEB está equipado con diversos detectores como lo son: detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), detector de electrones retro-dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) para coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semi-cuantitativos y de distribución de elementos en superficies.

El MEB tiene una alta capacidad visual (~ 1 nm), lo cual da una gran profundidad de campo mostrando imágenes tridimensionales. La preparación de las muestras es sencilla pero deben cumplir 2 características, ser una muestra sólida y conductora. En 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 MEB tipo JEOL 6490LV.

3.4.1.5 Microscopia Electrónica Transmisión (MET)

Durante esta técnica la muestra será expuesta a un haz de electrones, lo cual dará una imagen ultrafina de ella. El MET 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 TEM los electrones transmitidos con y/o 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, red cristalina, interfaces 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 manométricas. Así mismo, mediante la difracción de electrones (electrones dispersados elásticamente) se puede realizar un estudio cristalográfico del material.

Para este trabajo fue utilizado un Microscopio Electrónico STEM JEM 2010 FasTem equipado con detectores EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy), GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z.

3.4.2 Caracterización Electroquímica

Para la caracterización electroquímica una celda convencional a tres electrodos fue empleada. Una barra de grafito y un electrodo de Calomel Saturado (SCE) sirvieron como contra-electrodo y electrodo de referencia respectivamente. En cuanto al electrodo de trabajo, se preparó un depósito del material sintetizado sobre una placa conductora de ITO (8-12 Ω/sq) (*Indium Oxide*). Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo con un Potenciostato/ Galvanostato (VersaStudio), en un electrolito soporte de KCl 0.1 M., gas Argón fue utilizado para eliminar el oxígeno disuelto.

3.4.2.1 Potencial a Circuito Abierto (OCP)

Es el potencial corriente cero. El principio fundamental de esta técnica se basa en la ecuación de Nernst, la cual relaciona la concentración de las especies electro activas en la interfaz del electrodo con el potencial del electrodo de referencia como se muestra en la [Ecuación \(18\)](#):

$$E = E^{0'} + \frac{0.059}{n} \log \frac{C_O^S}{C_R^S} \quad \text{Ec. (18)}$$

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 provee un potencial de referencia estable para la medición del potencial. En el caso particular de éste estudio, con la finalidad de conocer la naturaleza del semiconductor se realizaron monitoreos aplicando intervalos de luz (apagado/encendido) cada 250 seg. durante 25 min. utilizando una lámpara con una longitud de onda de 250 nm (4.88 eV).

3.4.2.2 Voltametría Lineal (VL)

En esta técnica se utiliza cambios de potencial como función lineal del tiempo. La tasa de cambio de potencial respecto al tiempo es llamada velocidad de barrido. El intervalo de potencial comienza con un barrido desde el potencial de inicio hasta en el potencial final. Para los estudios realizados con esta técnica una velocidad de 5 mV/s, entre un potencial de 0.8 hasta -1.6 V.

3.4.2.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

El procedimiento experimental mas común se basa en aplicar una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Sin embargo en algunas circunstancias, es posible aplicar una pequeña señal de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. El equipo utilizado procesa la información, en forma de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando una serie de valores de impedancia correspondiente a cada frecuencia estudiada. Los valores mencionados de

impedancia y frecuencia es llamado espectro de impedancias [15]. En este trabajo se realizaron las corridas de impedancia con el fin de obtener la capacitancia y la naturaleza intrínseca del material.

3.4.2.4 Espectrometría de Masa Diferencial Electroquímica (DEMS)

Esta técnica se empleó para identificar los productos e intermedios gaseosos o volátiles generados en la interfaz electrodo-electrolito. Esta prueba se realizó en el laboratorio de electroquímica de la Escuela Superior de Ingeniería Química del Instituto Politécnico Nacional y consiste de un dispositivo artesanal constituido de una celda electroquímica (Teka-Peek) acoplada a un espectrofotómetro de masas de cuádruplo (MS, Prisma QMS300, Pfeiffer) por medio de una cámara de vacío controlada por una bomba termo-molecular (7×10^{-6} mbar); y herméticamente sellada por una válvula de alta precisión que permite el paso de la muestra hacia el sistema de análisis.

El sistema experimental permite trabajar simultáneamente tres celdas electroquímicas conectadas al sistema de vacío, y el volumen de muestra (especies generadas) que llegará al sistema de análisis (MS) durante las reacciones, pasan a través de una membrana poroso de 60 mm de espesor, 0.2 mm de diámetro de poro y 50% de porosidad, para controlar el volumen de la muestra por medio de una válvula localizada entre la celda electroquímica y la precámara.

Los resultados obtenidos por medio del espectrofotómetro de masas son transformados en corriente (I) vs potencial (E), corriente farádica (IF) vs Potencial (E) para una relación carga masa (m/z) de 2, simultaneo a su registro en una computadora[16].

3.5 REFERENCIAS

- [1] Poole C. P. , Owens F. J., Introducción a la nanotecnología, Ed. Reverté (2003) 1-8.
- [2] Palacio Santos L.A., Métodos de síntesis de nuevo materiales basados en metales de Transición, *Revista de Faculta de Ingeniería* (2004) 51-56. ISSN 0120-6230.
- [3] Jianrong C., YuqingM., Nongyue H., Xiaohua W., Li S.. Nonatechnology and biosensors. *Biotechnology Advances*; 22 (2004) 505-518.
- [4] Sánchez T., Velasco Rodríguez V., Martínez Duart J. M., Nanociencia y nanotecnología: La tecnología Fundamental del siglo XXI. *Física para todos*; (2005) 19-22.
- [5] Pacheco-Torgal F., Jalali S., Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials*; 25 (2011) 582-590.
- [6] Vayssieres L., Hagfeldt A., Lindquist S. E., Purpose-built metal oxide nanomaterials. The emergence of a new generation of smart materials, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 47-52.
- [7] Tegart G., Trend, El fascinante mundo de lo pequeño, *Trend Management*, 7 (2005) 84-92.
- [8] Cave G. W., Raston C. L., Scott J. L. *Chem Commun.*, (2001) 2159.

- [9] G. Rothenberg G., Downie A. P., Raston C. L. Scott J. L., *J American Chemical Society*; 123 (2001) 8701.
- [10] Kazuhiko M., Kentaro T., Hideaki Masuda, Tsuyoshi T., Nobuo S., Yasunobu Inoue, Kazunari D., Efficient overall water splitting under visible-light irradiation on $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ dispersed with Rh-Cr mixed-oxide nanoparticles: Effect of reaction conditions on photocatalytic activity, *J. Phys. Chem B*; 110 (2006) 13107-13112.
- [11] Zhang Q.-H., Wang J., Yeh C.-W., Ke W.-C., Liu R.S., Tang J.-K, Xie M. B., Liang H. B., Su Q., Structural, composition, morphology, photoluminescence and cathodoluminescence properties of ZnGeN_2 and $\text{ZnGeN}_2:\text{Mn}^{2+}$ for field emission displays, *Acta Materialia*; 58 (2010) 6728-6735.
- [12] Campos Badillo A. Producción foto-electroquímica de Hidrógeno empleando semiconductores no óxidos preparados por rutas de química suave, *Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León*, (2012) 159.
- [13] Yan Zhou, Guoshun Pan, Xiaolei Shi, Li Xu, Chunli Zou, Hua Gong, Guihai Luo XPS, UV-vis spectroscopy and AFM studies on removal mechanisms of Si-face SiC wafer chemical mechanical polishing (CMP) *Applied Surface Science* Volume 316, 15 October 2014, Pages 643–648
- [14] Brunauer, S., Emmet P.H. y Teller E. *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 309
- [15] Flores J.M., Romero R.D., Llongueras J.G. Espectroscopia de Impedancia Electromagnética en corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo UNAM <<http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>>
- [16] Manzo-Robledo A., Boucher A.-C., Pastor[†] E. and Alonso-Vante N. Electro-oxidation of

Carbon Monoxide and Methanol on Carbon-Supported Pt–Sn Nanoparticles: a DEMS Study.

Fuel Cells pages 109–116 Volume 2, Issue 2, , February 2003

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 NITRUROS DE GALIO

4.1.1 Caracterización Físico-Química

4.1.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Nitruro de Galio

Según datos reportados, la síntesis del nitruro de galio se desarrolla principalmente por la reacción de Estado Sólido a 1200°C y un flujo de NH₃. Con el uso de materiales óxidos se busca disminuir la temperatura de formación del material. Durante la elaboración de este trabajo se evaluó la oportunidad de preparar materiales a temperaturas mas bajas

mediante la misma ruta de síntesis, modificando los tiempos de calcinación y flujo de NH_3 , como se describe en la Sección 3.3.1

Durante la elaboración de GaN, inicialmente se propuso una temperatura de calcinación de 900°C bajo un flujo de 64 ml. de NH_3 . Sin embargo los resultados muestran que el Ga_2O_3 no reacciona con el NH_3 , como se muestra en la Fig. 4.1- c según la tarjeta Fig. 4.1-b. Por lo cual para la siguiente preparación se incrementó el flujo a 90 ml. de NH_3 . Los resultados de la segunda muestra mostraron una mejoría. Aun así, se pueden ver picos representativos de Ga_2O_3 Fig. 4.1- d. Lo anterior hace suponer que con estos flujos de NH_3 no existe una difusión adecuada de NH_3 con el Ga_2O_3 y por consecuencia el área de contacto no favorece la reacción.

En una tercera preparación Fig. 4.1- e. se modificó nuevamente el flujo a 128 ml. con un tiempo de calcinación de 12 hr. Bajo estas condiciones los resultados de Difracción de Rayos X muestran que las reflexiones son representativas de la fase wurzita con arreglo atómico hexagonal en el intervalo de $2\theta = 20$ a 80 de acuerdo con la tarjeta IJCDP-96-101-0169. Los índices de Miller correspondientes son [100, 002, 101, 012, 110, 111, 013, 200].

Este resultado coincide con otros trabajos reportados para la síntesis de GaN empleando rutas de estado sólido a temperaturas superiores a 900°C . [1]. Se debe remarcar que el GaN tiene dos polimorfos más que son la fase zinc blenda y la fase de cloruro de sodio. La primera se forma a 920°C de color amarillo mientras que la segunda se favorece arriba de

1000°C y es de color blanco. Se sabe que la fase wurzita es la más adecuada ya que es la más estable desde el punto de vista termodinámico.

Para efectos de comparación se estudió el tiempo de reacción a 24 hr. El resultado obtenido muestra las reflexiones características del GaN con un ligero incremento en la cristalinidad (véase Fig. 4.1- f). A partir de este punto se trabajará con el GaN obtenido a 12h.

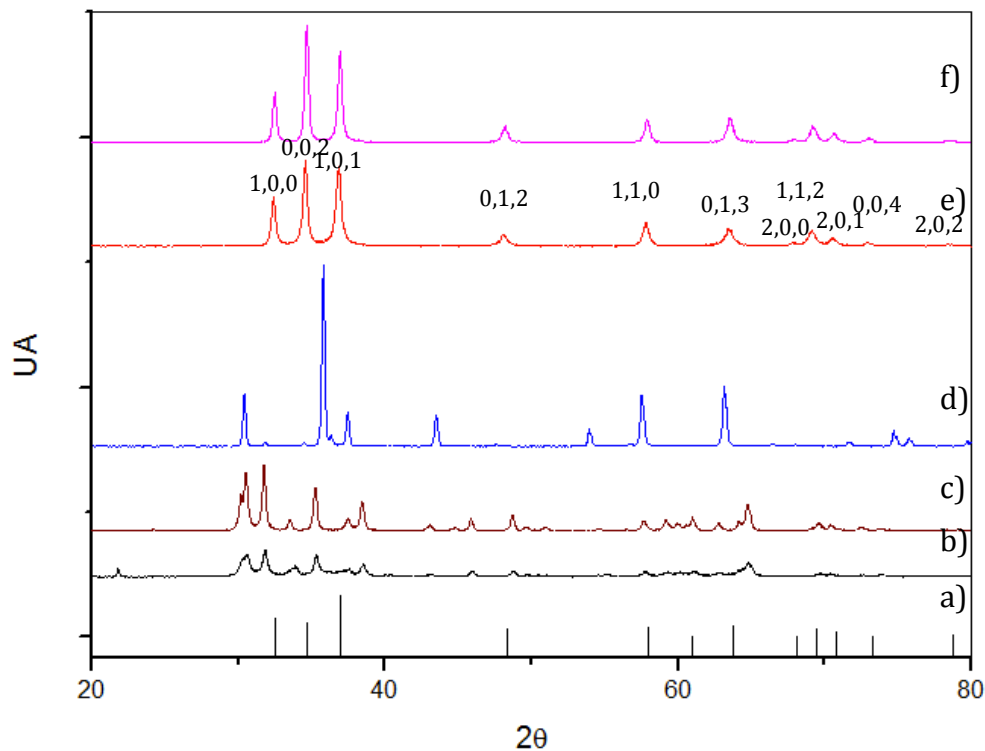


Fig. 4. 1 Difracción de Rayos X de GaN con modificación en parámetros de tiempo y flujo de NH_3
 a) JCPDF-96-101-0169; b) Ga_2O_3 ; c) GaN 900°, θ 64 ml. de NH_3 ; d) 900°C, θ 90 ml NH_3 ; e) 900°C, θ 180 ml NH_3 ; f) 900°C, θ 180 ml NH_3 , 24 Hrs

Nitruro de Galio Zinc

Para la síntesis del ZnGaN se emplearon las mismas condiciones experimentales que las empleadas para la elaboración de GaN (900°C y un flujo de 128 ml NH₃). De acuerdo con los resultados de DRX se confirmó que la muestra presenta las mismas reflexiones de GaN en el intervalo de $2\theta = 20$ a 80 de acuerdo con la tarjeta IJCDP-96-101-0169. Sin embargo la muestra resultó con un mayor cristalinidad por efecto de la incorporación de zinc. Varios autores asocian este fenómeno a la inserción del Zn en la estructura de GaN ya que el Zn presenta un mayor radio iónico (0.74Å) con respecto al Ga (0.62 Å), en consecuencia esta diferencia ocasiona la distorsión de la estructura[2].

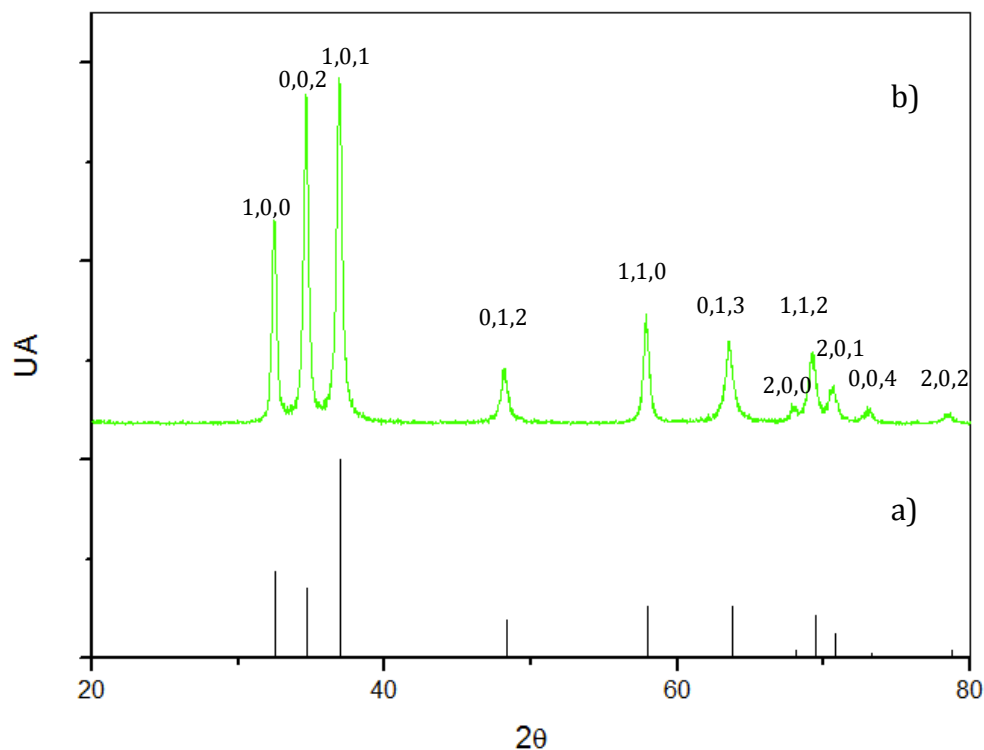


Fig. 4. 2 Difracción de Rayos X de ZnGa_nN preparado por estado sólido a) IJCDP-96-101-0169; b) ZnGa_nN 900°C, θ 180 ml NH₃

K. Maeda y col. reportaron la síntesis de GaN:ZnO empleando el mismo método de estado sólido y relación Ga/N=1 a 850°C. Ellos también encontraron únicamente las reflexiones de GaN y por efecto del zinc solo observaron un desplazamiento hacia la izquierda del pico localizado a $2\theta=32$. [3]. En 2010 este mismo grupo reportó que el tiempo de nitrificación de los precursores (Ga_2O_3 y ZnO) durante la reacción de estado sólido juega un papel importante ya que los productos de la reacción GaN y ZnO pasan de una mezcla de fases a formar parte de una solución sólida. Como consecuencia del tiempo de exposición de la solución sólida a las condiciones reductoras (NH_3) la concentración de zinc y oxígeno disminuye lo que conlleva a la volatilización del zinc. [4].

Nitruro de Galio dopado con 1%RuO₂

Con la finalidad de incrementar las propiedades electrónicas del GaN y ZnGaN, los materiales preparados se impregnaron con Rutenio de acuerdo con la metodología reportada en la sección 3.3.4. A modo de ejemplo en la Fig. 4.3 se presentan los resultados de Difracción de Rayos X de la muestra posterior a la calcinación en aire a 400°C. En esta Figura es posible observar que la muestra 1%RuO₂:ZnGaN presenta una alta estabilidad química ya que el material impregnado no presentó ningún cambio desde el punto de vista estructural con respecto a la muestra de ZnGaN. En lo que respecta a la presencia del metal noble, con esta técnica no se observó ninguna reflexión característica por la baja carga metálica ya que la difracción de Rayos X sólo puede cuantificar fases presentes mayores a 5% peso.

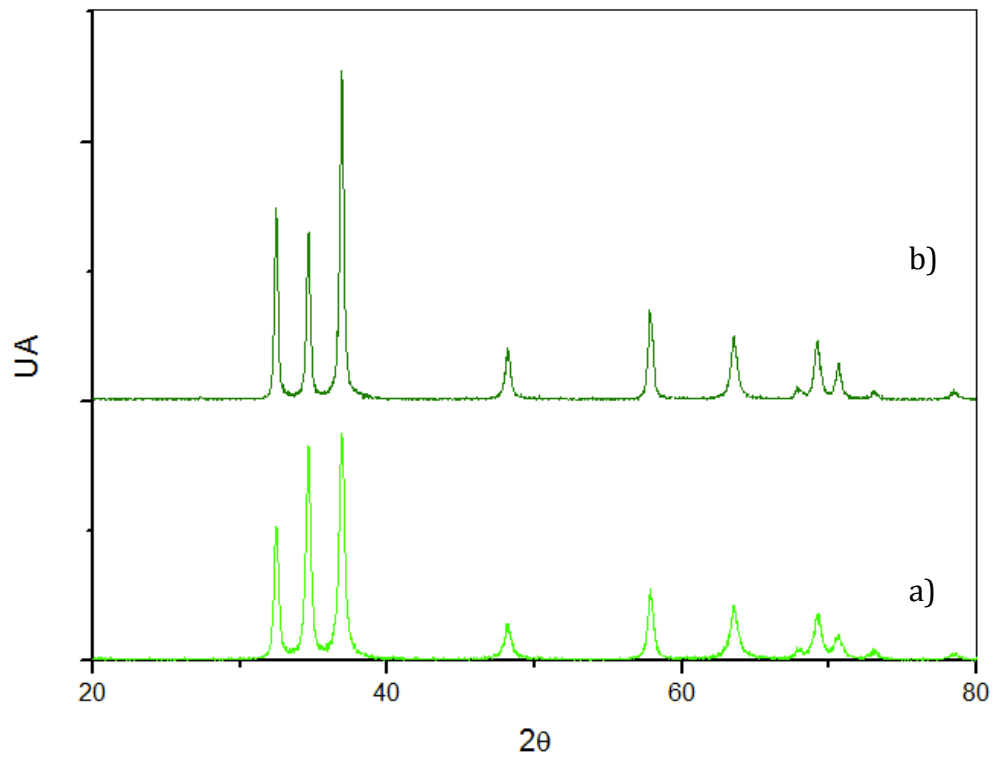


Fig. 4. 3 Difracción de Rayos X de muestras preparadas por estado sólido. a) ZnGaN 900°C, θ 180 ml NH₃, b) de 1%RuO₂:ZnGaN Calcinado a 400 °C

4.1.1.2 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Nitruro de Galio

Como parte de la caracterización de los nitruros de galio preparado por estado sólido obtenido a 900°C se realizaron análisis de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X para confirmar la presencia de los elementos base y su respectiva estructura electrónica.

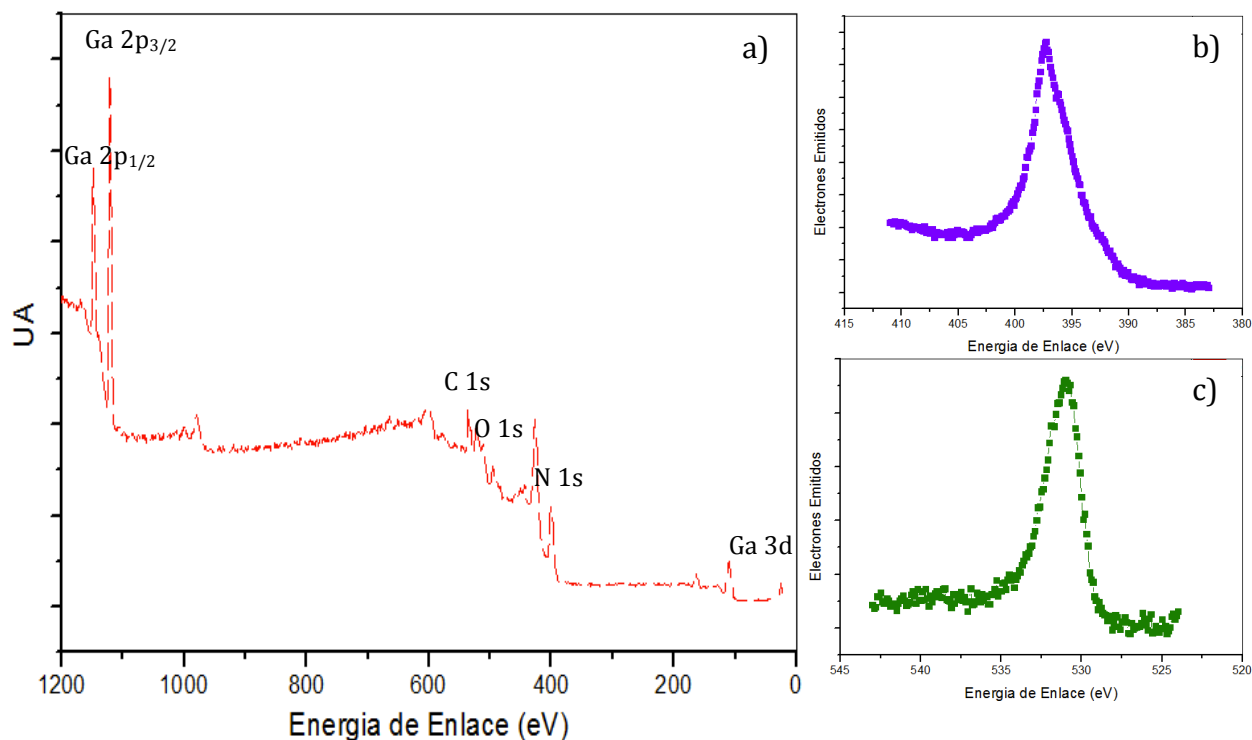


Fig. 4. 4 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X en muestra de GaN a 900°C, 0180 ml NH₃. a)Ga, b)Nitrógeno y c)Oxígeno; en Muestra de GaN a 900°C, 0180 ml NH

En la figura Fig. 4.4 se presenta el espectro del nitruro de galio en el intervalo de 0 a 1200 eV. Podemos observar la presencia de Ga 3d a 20 eV, Ga 2p_{3/2} a 1131 y Ga 2p_{1/2} a 1159 eV. De acuerdo con lo reportado en tablas existe un ligero corrimiento de las señales de Galio y según H. D. Xiao esto sucede debido a que el Galio se encuentra enlazado con el nitrógeno formando el GaN. La señal característica del nitrógeno se localizó a 399 eV y por la forma se asocia al nitrógeno ligado con de oxígeno del aire a 531 eV .

Nitruro de Galio Zinc

Para el caso de la muestra de ZnGaN obtenido por la misma ruta de síntesis, el espectro del XPS fue muy similar al de nitruro de galio sin señal característica de zinc a pesar que los reactivos se agregaron en proporción estequiométrica. Como se mencionó en la Sección de 4.1.1.1, la mayor parte de zinc se volatilizó del lecho de reacción como consecuencia de la reducción a su estado metálico inducida por el amónico. Sin embargo existe la posibilidad que una parte del Zinc logró incorporarse a la estructura del GaN, modificando las propiedades del sólido [4].

4.1.1.3 Fisisorción de nitrógeno

Nitruro de Galio

Aunque los nitruros metálicos se han empleado desde hace más de 50 años, su principal aplicación ha sido como dispositivo óptico; por lo tanto se ha trabajado en la mejora de otras propiedades con respecto a las propiedades superficiales. En este trabajo se busca emplear a los nitruros como foto catalizadores y bajo este contexto el área superficial del GaN por medio de Fisisorción de nitrógeno fue calculado. De acuerdo con el resultado obtenido se observa que el GaN presentó un área de 9.2 m².g. Este valor de área no es significativo con respecto a lo reportado para el GaN empleando la ruta hidrotermal (48 m².g⁻¹), pero se encuentra por arriba del área específica de otros materiales obtenidos a las mismas condiciones (véase [Tabla 4.1](#)) [5]. Estas diferencias en área están ligadas a la ruta de síntesis. La reacción de estado sólido no emplea un solvente y tiene lugar por medio de la difusión de los reactivos y la nucleación; en cambio por la ruta hidrotermal los reactivos están en solución y se favorece que cada átomo de nitrógeno reaccione con el respectivo átomo de galio.

En el intervalo de $0 \leq P/P_0 \leq 1$ se determinaron las isothermas de adsorción/desorción para calcular el volumen de poro y su forma. A partir de los resultados obtenidos (véase [Fig. 4.5](#)), se observa que las trayectorias de las isothermas de nitrógeno alcanzan un volumen de 50 cm³.g⁻¹. Además las curvas están sobrepuestas indicio de que el material tiene una porosidad homogénea. De acuerdo con la clasificación reportada en la bibliografía la

isoterma es de tipo III. Para este material el volumen de poro fue de $0.0029\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, [Tabla 4.1](#).

Tabla 4. 1 Propiedades superficiales de los nitruros GaN y ZnGaN preparado por estado sólido y calcinados a 900°C

Catalizador	GaN	ZnGaN
Área superficial $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	9.2	7.7
Volumen de poro $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	0.0029	0.0021
Tipo de Isotherma	III	III

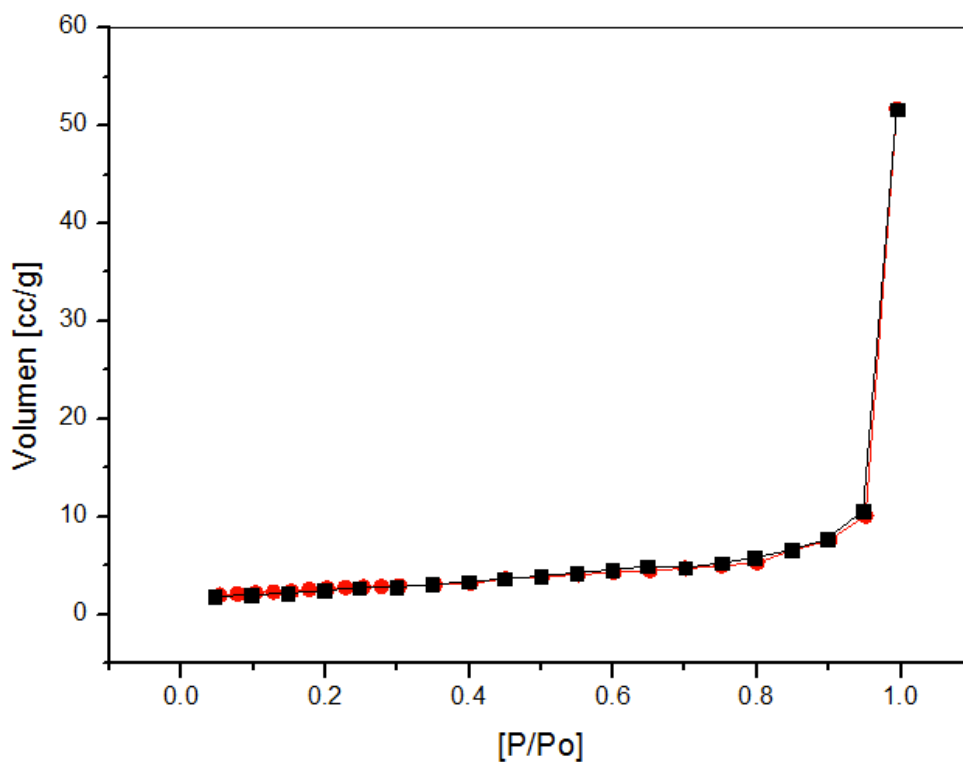


Fig. 4. 5 Isotherma de adsorción de Nitrógeno para el GaN preparado por el método de estado sólido a 900°C Adsorción ●, Desorción ■

Nitruro de Galio Zinc

Respecto al nitruro binario, en la tabla 2 se reporta el resultado del análisis de área ($7.7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Si bien este valor es muy cercano al área específica del GaN, en término de porcentaje representa 16% menos área, asociada a la presencia del zinc. Este resultado es congruente con lo observado por DRX, donde se reveló que la presencia de zinc aumenta la cristalinidad del material.

Con respecto a las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, su comportamiento es característico de tipo III (análogo a una porosidad homogénea). Es decir, el diámetro de los poros es constante lo que hace suponer que son cilindros largos. Respecto al volumen de poro, el ZnGaN presentó $0.0021 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, 27% menos que el GaN.

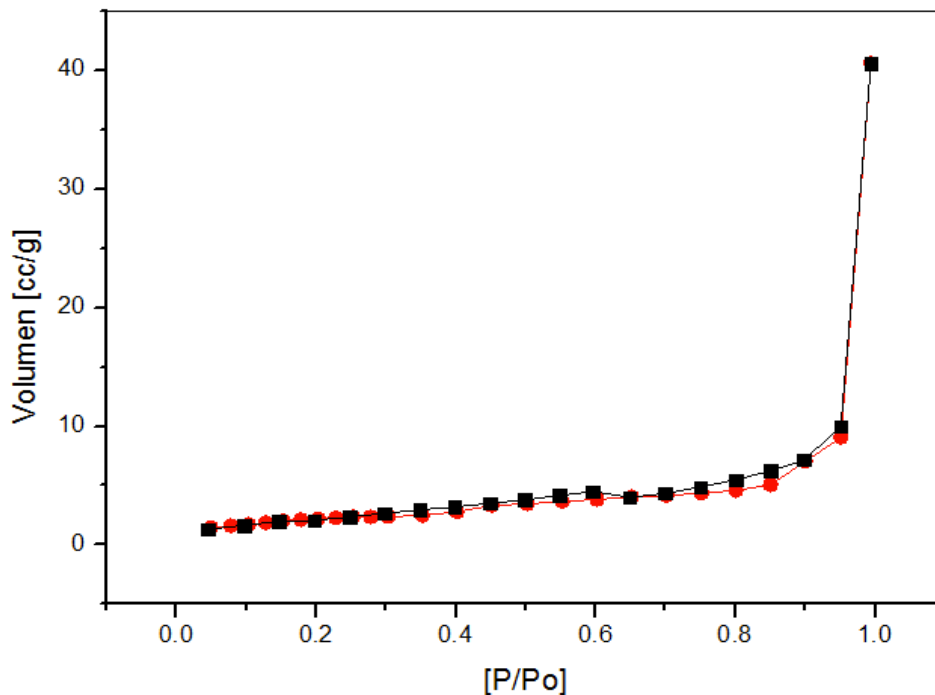


Fig. 4. 6 Isotherma de adsorción de Nitrógeno del ZnGaN preparado por el método de estado sólido a 900°C Adsorción ●, Desorción ■

4.1.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Nitruro de Galio

En la Fig. 4.7 se presentan las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido del GaN preparado por la ruta de estado sólido a 900°C. Como se puede observar en la Fig. 4.7-a el GaN está constituido de partículas irregulares principalmente aglomerados mayores a 0.5micras. Una imagen más detallada (Fig. 4.7-b) indica claramente que el sólido está constituido por nanopartículas menores a 100nm. Por EDS (Fig. 4.7-c) únicamente Galio fue observado, ya que el nitrógeno está oculto por oxígeno absorbido en la superficie de la muestra. En la bibliografía se menciona que el tiempo de reacción juega un papel importante para una mejor definición del tamaño y forma de las micropartículas de GaN, ya que a tiempos cortos la morfología es más irregular[4].

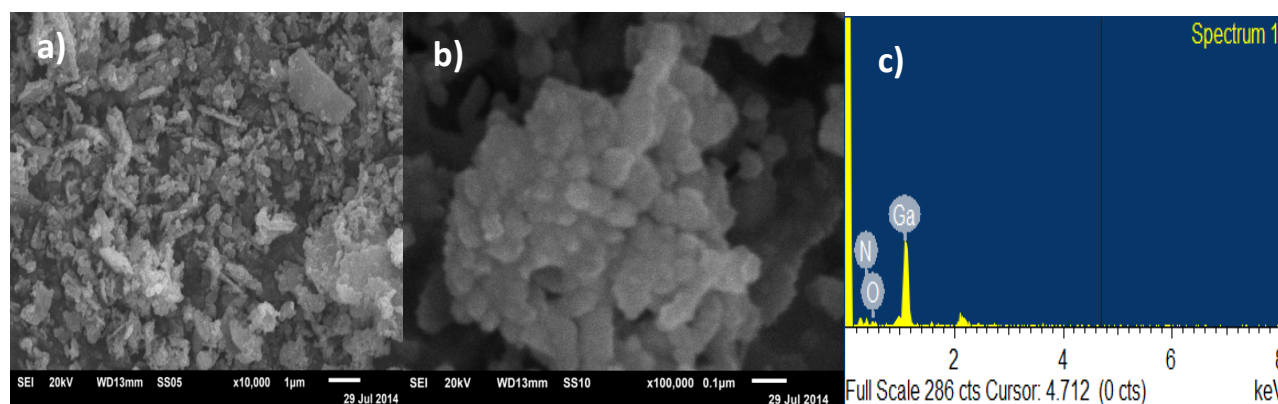


Fig. 4. 7 Microscopía Electrónica de Barrido de GaN preparado por el método de estado sólido a 900°C. a)1 micra, b)0.1 micra y c)análisis elemental.

El reporte del análisis elemental del GaN se presenta en la [Tabla 4.2](#). Las zonas de muestreo se tomaron de forma aleatoria y se comprobó que la relación atómica Ga/N=0.99. Con respecto a la relación estequiométrica, ésta diferencia representa menos de 7% de error, atribuido a la presencia de oxígeno adsorbido en la muestra durante el tiempo de almacenamiento de los viales en condiciones atmosféricas.

Tabla 4. 2 Composición elemental del GaN preparado por el método de estado sólido a 900°C.

Elemento	% peso atómico Zona 1	% peso atómico Zona 2	% peso atómico Promedio	% Peso atómico Teórico
Ga	43.23	40.52	41.87	50.00
N	43.49	43.68	43.58	50.00
O	13.28	15.80	14.54	---

Nitruro de Galio Zinc

En la [Fig. 4.8](#) se presentan las imágenes de microscopía electrónica de barrido para la muestra de ZnGaN. En la [Fig. 4.8-a](#) podemos observar una superficie más sólida y homogénea con respecto al GaN, es decir no se observa la presencia de aglomerados o la dispersión de nanopartículas. Este comportamiento se atribuye a la presencia de zinc, quien al parecer a las mismas condiciones de preparación favorece la cristalinidad del material.

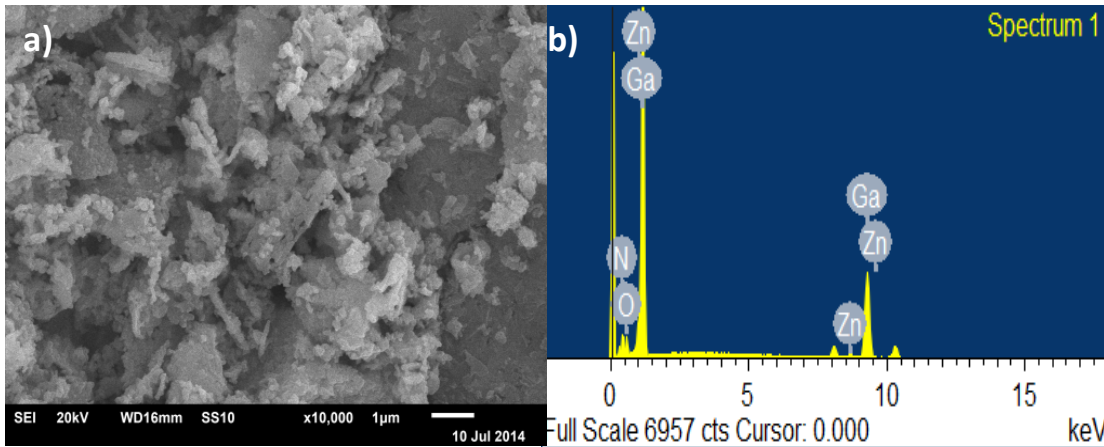


Fig. 4. 8 Microscopía Electrónica de Barrido de ZnGaN preparado por el método de estado sólido a 900°C. a)1 micra, b)análisis elemental.

Este resultado coincide con aquello discutido a partir de la difracción de rayos, donde la máxima cantidad de zinc incorporada a la estructura fue 13.3 % atómico [3] .

Con respecto al análisis elemental en la Fig. 4.8-b se confirma la presencia de zinc. Sin embargo el análisis elemental reportado en la Tabla 4.3 nos indica que el zinc no está presente en la relación atómica requerida (33.33% peso atómico). Por lo tanto la muestra sólo esta dopada con 0.5% atómico que corresponde a 1.18 % peso. Esta discrepancia en el resultado se explica por la simultánea difusión de los iones constituyentes de los precursores (Ga^{3+} , Zn^{2+} y O^{2-}) y la nitrificación en la interfaz sólido-sólido (Ga_2O_3 y ZnO) [4] .

Tabla 4. 3 Composición elemental del ZnGaN preparado por el método de estado sólido a 900°C.

Elemento	% Peso atómico Zona 1	% Peso atómico Zona 2	% Peso atómico Promedio	% Peso atómico Teórico
Ga	39.86	41.02	40.44	33.33
N	43.68	34.15	38.91	33.33
Zn	0.67	0.70	0.69	33.33
O	15.80	24.13	19.96	---

El análisis elemental de las muestras de nitruro de galio impregnadas con 1%RuO₂ se tomó de manera aleatoria en dos puntos diferentes, [Tabla 4.4](#). La carga metálica para ambas muestras se encuentra alejada del valor teórico. 1.49% peso para el RuO₂:GaN y 0.24% peso para la muestra dopada con zinc (RuO₂:ZnGaN). Esto hace suponer que la distribución de las partículas no es homogénea y se asocia a la técnica de impregnación por mojado incipiente.

Tabla 4. 4 Composición elemental del RuO₂:GaN y RuO₂:ZnGaN preparado por impregnación y calcinado a 400°C/1h en aire

Muestra	Zona 1	Zona 2	Promedio
	% Peso		
RuO ₂ :GaN	0.065	2.93	1.49
RuO ₂ :ZnGaN	0.25	0.23	0.24

4.1.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Nitruro de Galio

En la Fig. 4.9 se presentan las imágenes de microscopía electrónica de trasmisión del nitruro de galio preparados por reacción de estado sólido y calcinados a 900°C.

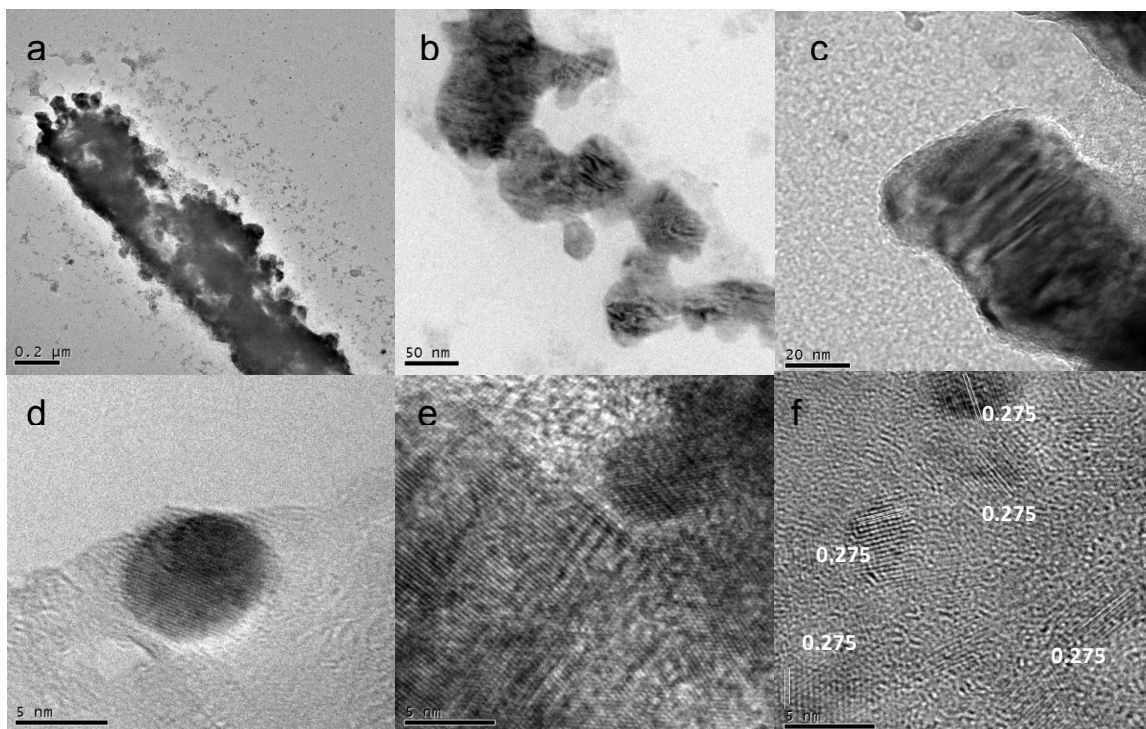


Fig. 4. 9 Imágenes de microscopía electrónica de trasmisión del Nitruro de Galio preparados por reacción de estado sólido y calcinados a 900°C. a)0.2 μm, b)50 nm, c)20 nm, d)5 nm, e)5 nm y f)distancia interplanar

Para el GaN se observó la presencia de micro fibras de 0.2 nm de ancho y varios micrones de largo (véase Fig. 4.9- a). De acuerdo con la misma imagen, podemos remarcar que la fibra no es sólida si no que está constituida por aglomerados nanométricos con topografía

rugosas (20nm) como se muestra en las Fig. 4.9-b y c. De acuerdo con el mismo análisis se confirmó que sobre esas superficies existen cristales esféricos menores a 5 nm (véase Fig. 4.9-d y Fig. 4.9-e). A partir de estas cristales se determinó la distancia interplanar del GaN que fue de 0.275 nm (véase Fig. 4.9-f), característica del plano (001)[6].

Nitruro de Galio Zinc

Para el caso de ZnGaN, el análisis de microscopía de transmisión confirma la topografía y morfología de la muestra descrita con el análisis de microscopía electrónica de barrido. Como podemos observar en las imágenes a y b de la Fig. 4.10, el ZnGaN está constituido por partículas irregulares aglomeradas con tamaños superiores a 50 nm característico de un material sintetizado. En el caso de la imagen Fig. 4.10-c, a la escala de 5 nm los arreglos atómicos están bien definidos y se calculó que la distancia interplanar determinada corresponde al plano (001).

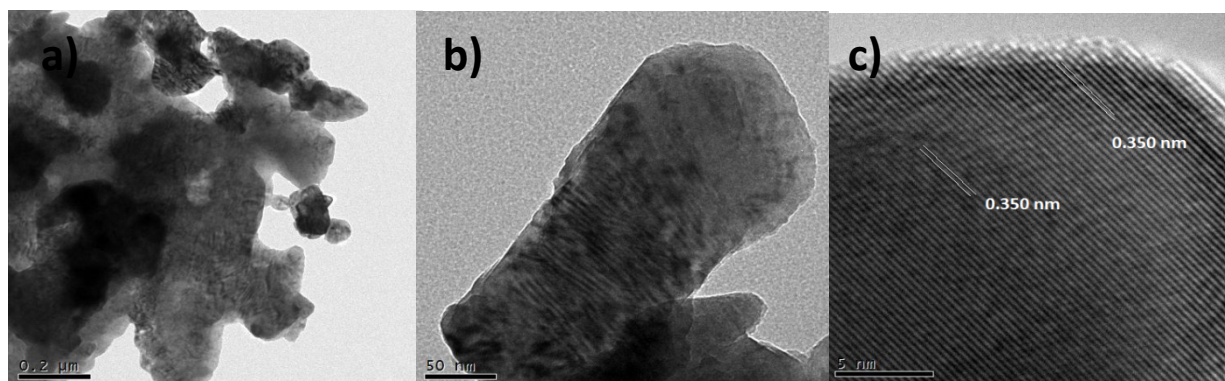


Fig. 4. 10 Microscopía Electrónica de Trasmisión de los ZnGaN preparado por el método de estado sólido calcinados a 900°C por 24 horas. a)0.2 micras; b)50; c)Distancia Interplanar de 350 nm.

A partir de la descripción anterior si existen diferencias significativas en el material por la presencia de Zn y posiblemente están asociadas a la incorporación de éste en la estructura como ha sido mencionado en la sección de Difracción de Rayos X.

Para el caso de la muestra impregnada con 1%RuO₂:ZnGaN se observó que durante el proceso de impregnación de Rutenio y calcinadas a 400°C en atmósfera de aire las partículas forman hexágonos irregulares de 0.2micras, característico de la fase wurzita (véase Fig. 4.11-a). Por otro lado, para óxido de rutenio en la superficie se identificaron nanopartículas esféricas menores a 5 nanómetros de acuerdo con las distancias interplanares y que coincide con el análisis elemental EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) mencionado en la sección anterior. K. Teramura mostró evidencias de que la obtención de cristales de RuO₂ por mojado incipiente permiten potenciar la actividad fotocatalítica de los nitruros metálicos[7].

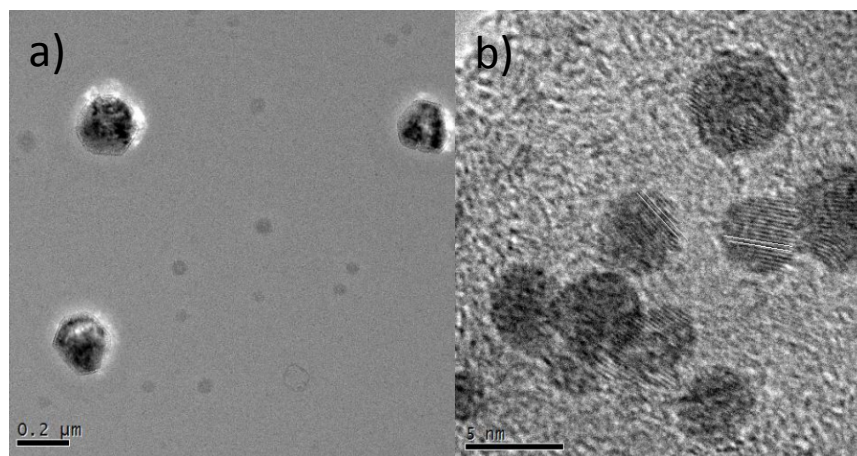


Fig. 4. 11 Microscopía Electrónica de Trasmisión de muestra 1%RuO₂:ZnGaN preparado por el método de impregnación calcinada a 400°C en atmósfera de aire 1 hora. a)0.2 micras y b)5 nm.

4.1.2 Caracterización Electroquímica

4.1.2.1 Potencial a Circuito Abierto (PCA)

Para la realización del PCA se monitoreo la actividad de los materiales en oscuridad y luz. Dicha prueba fue llevada a cabo de acuerdo a las consideraciones de la Sección 3.4.2.1. Para fines de comparación, se realizaron pruebas de PCA al vidrio conductor (ITO) bajo las mismas condiciones.

La celda experimental con una solución de KCl 0.1 M se colocó dentro de una caja de Faraday. La superficie del semiconductor en turno se perturbó con luz a una longitud de onda de 250 nm. En la [Fig. 4.12](#) se muestran los perfiles característicos de Potencial(V) vs Tiempo (s) tanto para ITO y para los materiales GaN y ZnGaN. Para el vidrio conductor se pueden notar variaciones de potencial debido a las interacciones interfaciales y su naturaleza intrínseca. Así mismo, se observa que las variaciones para el GaN y ZnGaN son más marcadas. La energía inducida en ambos materiales tiene un efecto importante para originar intercambios electrónicos entre la banda de conducción y la banda de valencia durante iluminación. Es decir la excitación de la superficie del nitruro de galio involucra generación del par electrón-hueco y producir cambios en el potencial de banda plana y una

disminución en el potencial a circuito abierto a potenciales mas negativos, que puede promover procesos redox mas eficientes en la zona catódica [8].

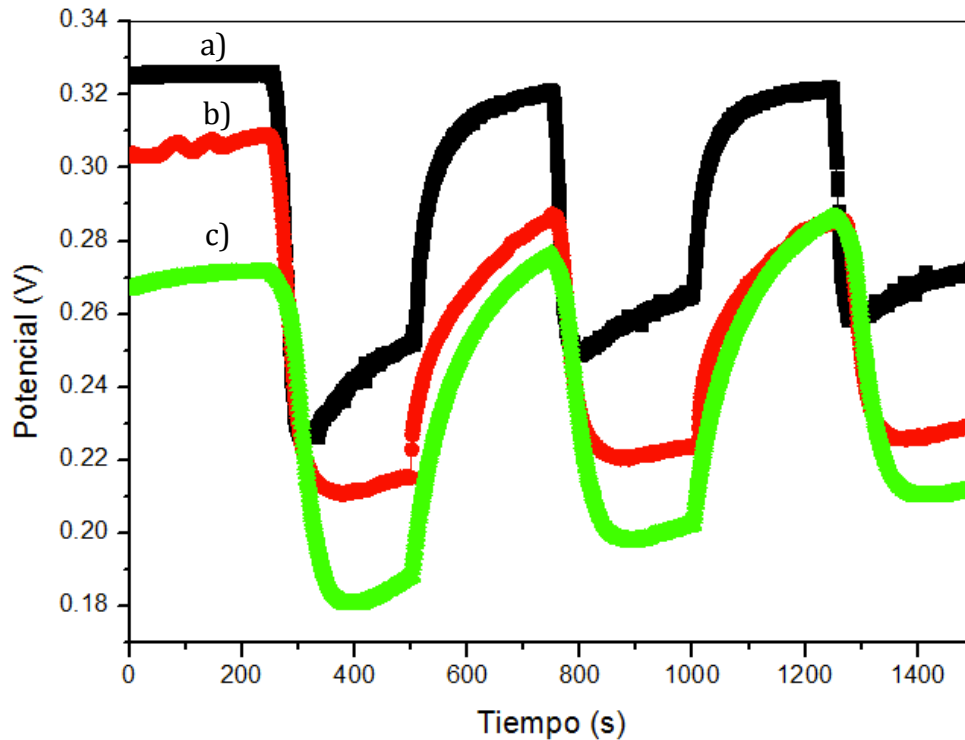


Fig. 4. 12 Perfiles E versus t de los nitruros de galio preparados por estado sólido y calcinados a 900°C. a) Soporte, b) GaN y c) ZnGaN

Nitruros de Galio impregnados con 1% de RuO₂

Para el caso de los nitruros de galio impregnados (RuO₂:GaN y RuO₂:ZnGaN), en la Fig. 4.13 se puede observar que las variaciones de potencial son mas mayores (25%) con respecto a los soportes GaN y ZnGaN respectivamente. Esto pone en evidencia que la participacion del RuO₂ en los materiales incrementa notablemente las propiedades electrónicas de los materiales. En la literatura se menciona que la presencia de Rutenio induce fuertes interacciones con el soporte, modificando la densidad de los portadores de carga [5, 9].

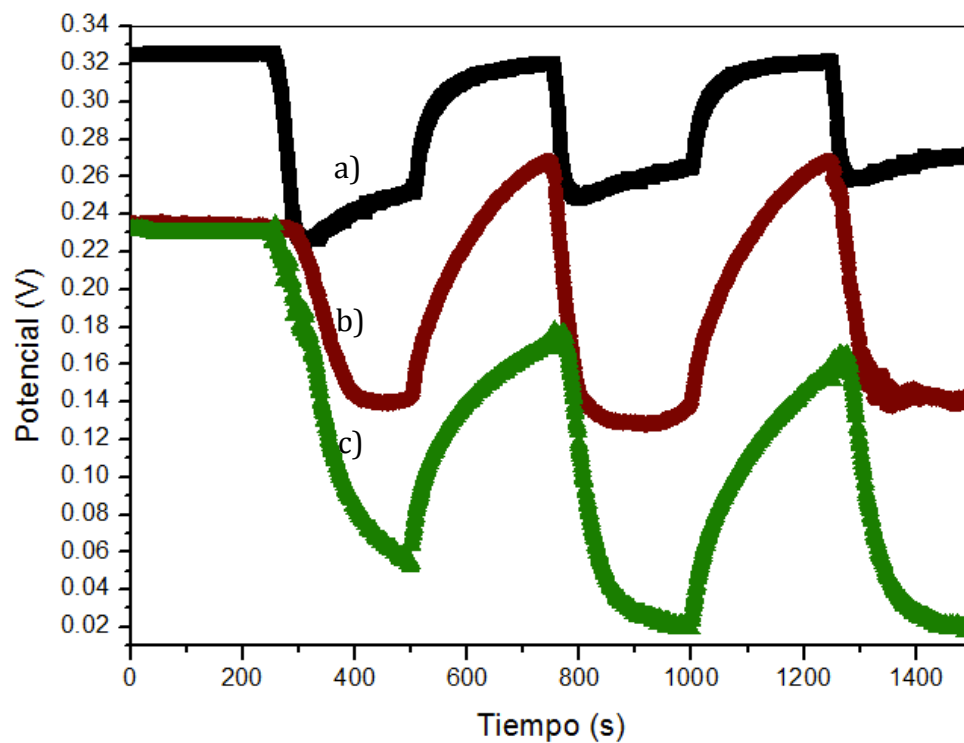


Fig. 4. 13 Potencial a circuito Abierto de los nitruros de galio preparados por estado sólido y calcinados a 900°C. a) ITO, b) 1%RuO₂:GaN y c) 1%RuO₂:ZnGaN.

4.1.2.2 Voltametría Lineal (LSV)

Nitruro de Galio y Nitruro de Galio Zinc

En cuanto a la reacción de reducción del Agua (evolución del Hidrógeno), esta fue realizada utilizando perfiles de Corriente Vs Potencial aplicado (VL) en ausencia de luz UV en la zona catódica. En la Fig. 4.14 se presentan los perfiles del ITO, así como del GaN y el ZnGaN, de los resultados se puede observar una mejoría creciente de la corriente farádica. Es decir, la corriente aumenta debido las modificaciones estructurales que sufre el GaN en presencia de zinc, favoreciendo la transferencia de carga durante polarización catódica (evolución de hidrógeno) [10].

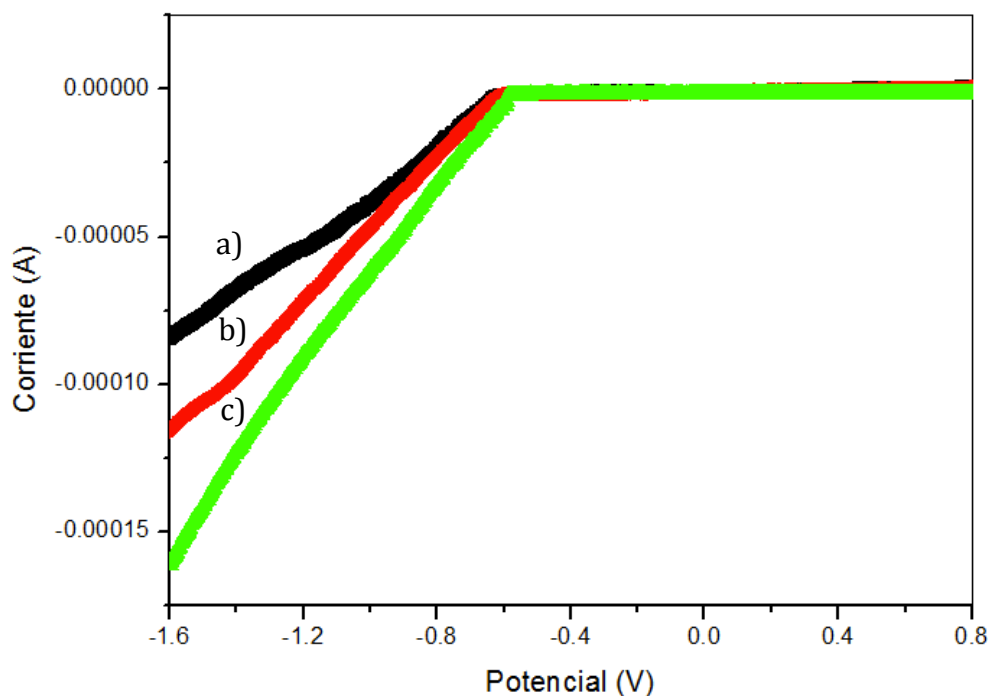


Fig. 4.14 Voltametría lineal de los nitruros de galio en solución 0.1M de H_2SO_4 y velocidad de barrido de 5mV/s. a) ITO, b) GaN y c) ZnGaN.

Nitruros de Galio impregnados con 1% de RuO₂

En la Fig. 4.15 una mejora en la actividad catalítica hacia la evolución de hidrógeno en los materiales GaN y ZnGaN impregnados con óxido de rutenio es evidente. Como se puede observar para el 1%RuO₂:ZnGaN la presencia de óxido de rutenio se reflejó en un aumento en prácticamente un orden negativo de la corriente farádica con respecto al ZnGaN. Este resultado coincide con lo observado por MET, donde se reveló un cambio de morfología del soporte y la presencia de nanopartículas de RuO₂ menores a 5 nm.

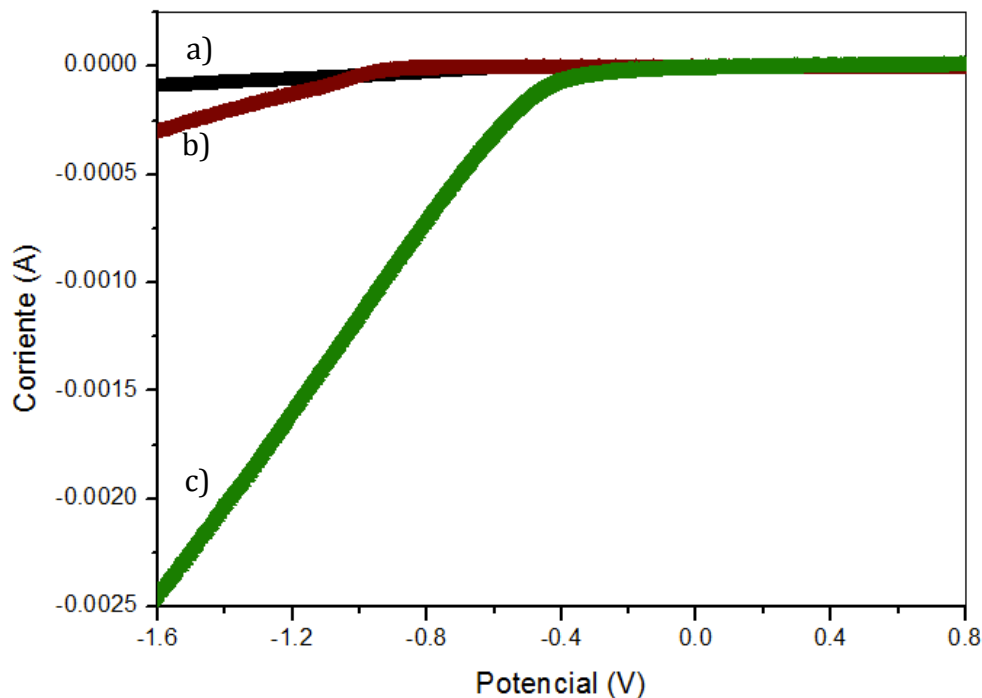


Fig. 4. 15 Voltametría Lineal de los materiales impregnados con RuO₂ en solución 0.1M de H₂SO₄ con velocidad de barrido de 5 mV/s. a)ITO, b)1%RuO₂:GaN y c)1%RuO₂:ZnGaN

A manera de resumir los resultados presentados por voltametría cíclica, las pendientes de Tafel en la Fig. 4.16 indican un comportamiento lineal. Los procesos de transferencia durante la adsorción-desorción de protones en la interfaz aumentan en el orden: $1\%RuO_2:ZnGaN > 1\%RuO_2:GaN > ZnGaN > GaN > ITO$.

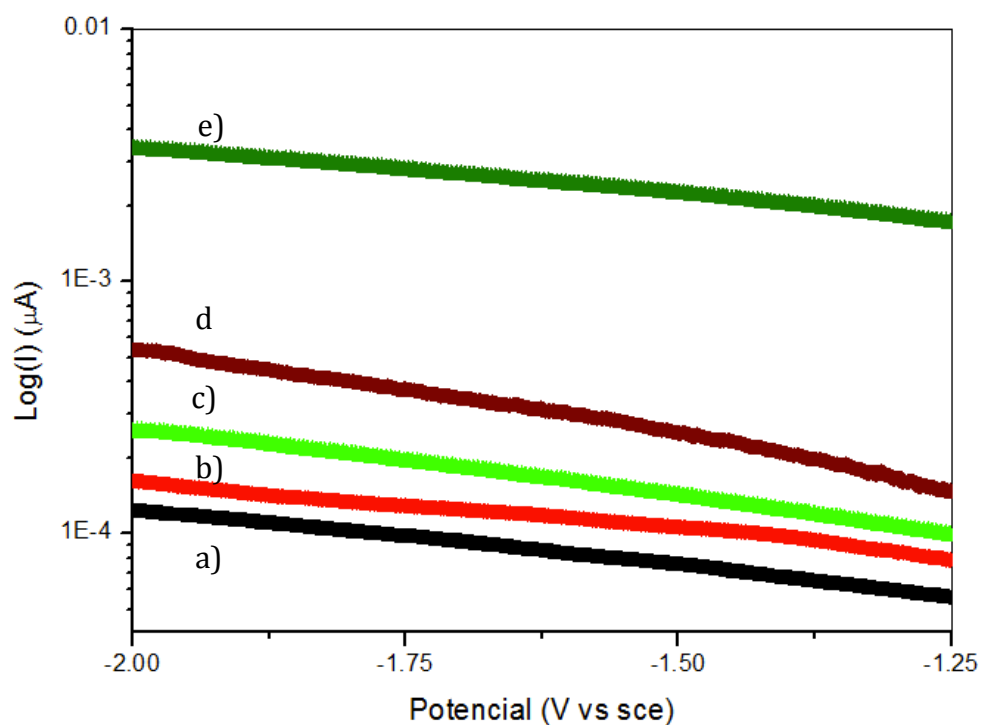


Fig. 4. 16 Pendientes de TAFEL para los nitruros de galio y nitruros de galio impregnados con 1% de RuO_2 . a)ITO, b)GaN, c)ZnGaN, d)1% $RuO_2:GaN$ y e)1% $RuO_2:ZnGaN$.

4.1.2.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

De los resultados de voltametría lineal, se ha establecido que la reacción de evolución de hidrógeno (HER) es favorecida en presencia de zinc y óxido de rutenio. Bajo éste contexto, de los análisis correspondientes a la respuesta eléctrica en función de la frecuencia (EIS, electric chemical impedance spectroscopy), la capacitancia Ec. (19) de los materiales en estudio fue monitoreada con respecto al potencial aplicado, Fig. 4.17. De esta figura es posible deducir que la capacitancia se incrementa en el mismo orden dado por la voltametría lineal. Estos resultados indican que la muestra RuO₂:ZnGaN presenta menos resistencia a la transferencia de carga promoviendo la generación de hidrógeno de manera más eficiente. Por otro lado, de la gráfica 1/c² versus E (obtenida a partir de la Fig. 4.17.), puede establecerse que i) en función 1/c² decrece en el orden dado en la Fig. 4.17 como resultado de la disminución de los donadores de carga; ii) de acuerdo al perfil dependiente obtenido el semiconductor es preferentemente de tipo (n) con una mayor cantidad de portadores de carga negativa [10].

$$Z_{im} = \frac{1}{2\pi f C} \quad \text{Ec. (19)}$$

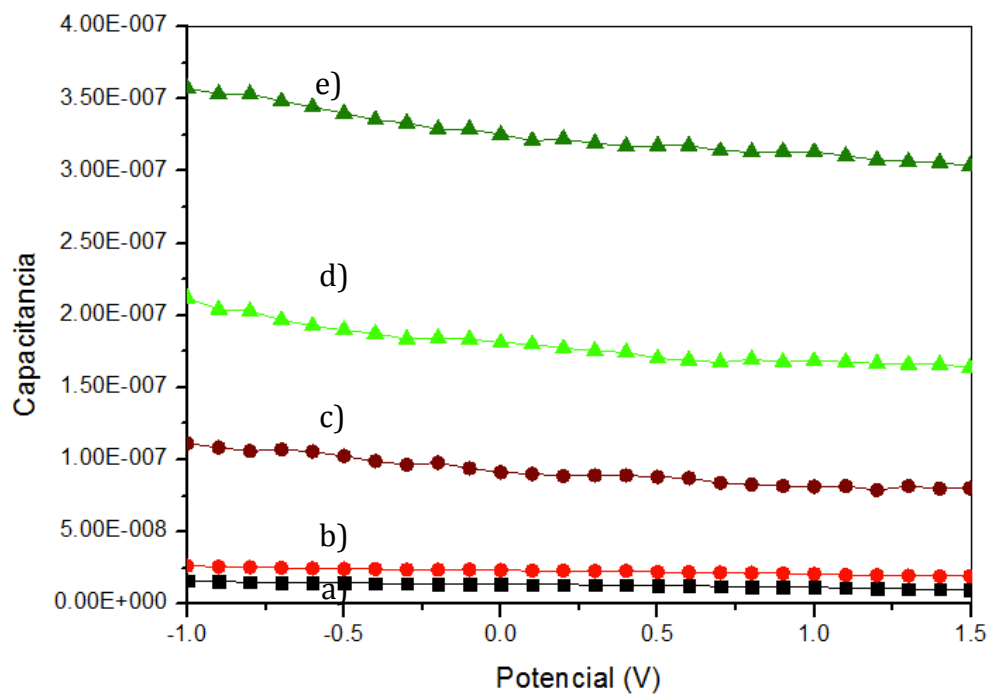


Fig. 4. 17 Capacitancia Eléctrica de la serie de materiales base GaN y ZnGaN. a)ITO, b)GaN, c)ZnGaN, d)1%RuO₂:GaN y e) 1%RuO₂:ZnGaN

4.2 NITRUROS DE GERMANIO

4.2.1 Caracterización Físico-Química

4.2.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Nitruro de Germanio Zinc

Con fines comparativos, la síntesis del nitruro de germanio (Ge_3N_4) así como nitruro de germanio zinc (ZnGeN_2) se llevó a cabo en las mismas condiciones utilizadas en el desarrollo de GaN, es decir una temperatura de 900°C y un flujo 128 mL de NH_3 en un tiempo de calcinación de 12 hrs. En la [Fig. 4.18](#) se presenta los resultados de difracción de rayos X de la síntesis del Ge_3N_4 en el intervalo de $2\theta=20$ a 80 . A partir de las reflexiones obtenidas se comparan con el precursor de Ga_2O_3 y al no corresponder, se deduce que el NH_3 reaccionó con el óxido metálico formando el Ge_3N_4 .

Como parte de la implementación de las rutas de síntesis se busca reducir el consumo de energía para reducir las emisiones de CO_2 aire, entonces material se realizó una segunda

preparación a 750°C. Aquí nuevamente observamos las mismas reflexiones pero la intensidad del pico disminuyó. Este resultado muestra coherencia ya que a menor temperatura de síntesis menor el grado de cristalinidad del material.

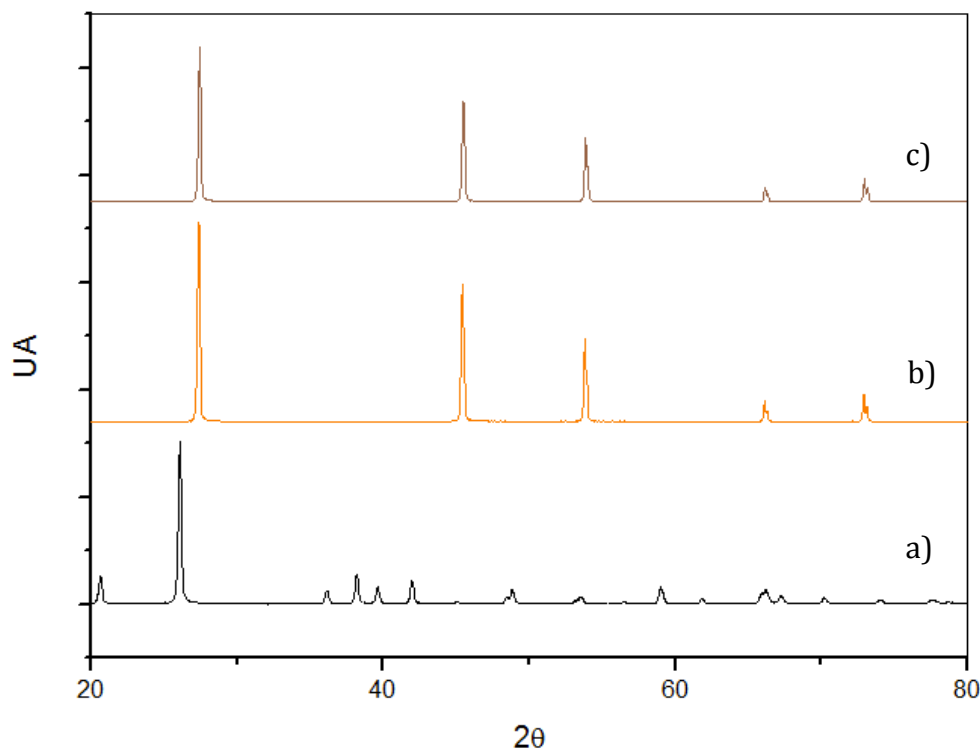


Fig. 4. 18 Resultados| de Difracción de Rayos X del nitruro de germanio preparado por el método de estado sólido. a)GeO₂, b)750°C y c)900°C.

Nitruro de Germanio Zinc

Para la elaboración del ZnGeN₂ se estudiaron 2 temperaturas (900°C y 750°) de obtención. En la Fig. 4.19 se presenta los resultados de difracción de rayos X de las muestras en el intervalo de $2\theta = 20$ a 80. De las reflexiones podemos observar que a 900°C se obtienen reflexiones bien específicas a $2\theta = 28, 50.1, 57, 64$ y 69 correspondientes a la fase ZnGeN₂

según la tarjeta IJCDP-00-047-1426. Como la muestra presenta un alto grado de cristalinidad la estructura se asocia a una estructura monoclinica. De acuerdo con la revisión bibliográfica los picos característicos del nitruro de germanio están bien identificados ya que las reflexiones coinciden con los picos reportados reportados por K. Kash. [13]

En la Fig. 4.19 también se presenta el resultados de la síntesis de ZnGeN_2 a 750°C , se observa que las reflexiones del muestras coinciden con las reflexiones reportadas para el nitruro metálico IJCDP-00-047-1426. Por el grado de cristalinidad del material el resultado se asocia a una estructura hexagonal característico de la fase wurzita. En esta parte del trabajo se debe destacar que fue posible obtener el material a menor temperatura que K. Kash. La principal diferencia entre metodologías de síntesis fue que para este trabajo se partió de óxidos metálicos mientras que la referencia utilizó las materias primas en estado elemental[13]. Este comportamiento me hace suponer que la reacción de estado sólido tiene una mejor interacción con menos energía lo que da oportunidad a una mejor difusión de los reactivos.

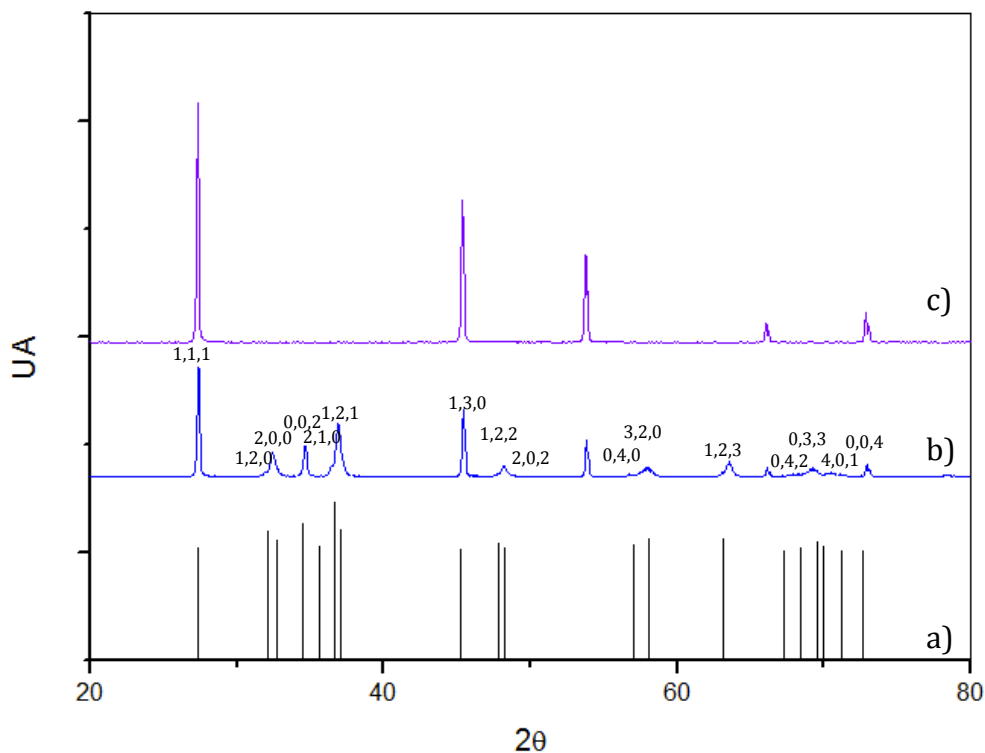


Fig. 4. 19 Resultados de Difracción de Rayos X del nitruro de germanio zinc preparado por el método de estado sólido. a) IJCDP-00-047-1426, b) ZnGeN_2 750°C y c) ZnGeN_2 900°C.

Nitruro de Germanio impregnado con 1% de RuO_2

En la Fig. 4.20 se presenta los resultados de difracción de Rayos X de las muestras de nitruro de germanio zinc impregnadas con 1% de RuO_2 y calcinada a 400°C en atmósfera de aire por 1 h. A partir del resultado se comprobó que la estructura del material mantiene su estabilidad al coincidir las reflexiones nuevamente con la tarjeta IJCDP-00-047-1426.

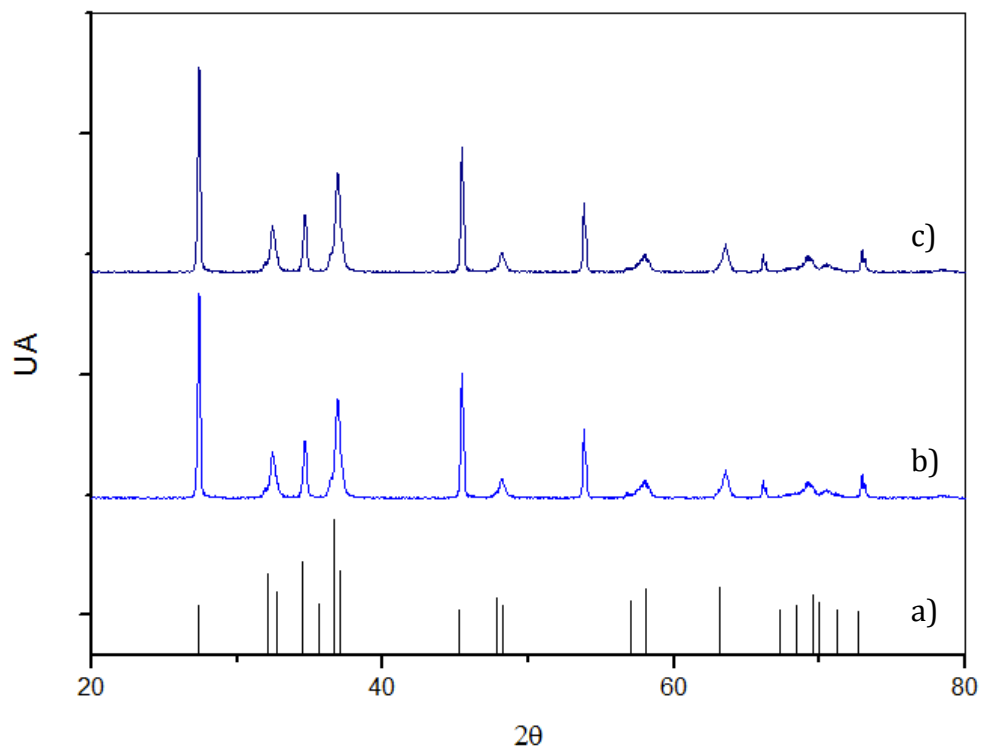


Fig. 4. 20 Difracción de Rayos X de los nitruro de germanio y nitruro de germanio zinc preparados por el método de estado sólido e impregnados con 1% de RuO₂. Tarjeta a) JCPDF-00-047-1426, b) ZnGeN₂. y c) ZnGeN₂:RuO₂

4.2.1.2 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Con la finalidad de evidenciar la presencia de zinc en los materiales preparado, en esta serie de materiales únicamente se estudió al nitruro de germanio zinc.

Nitruro de Germanio Zinc

Para el caso de nitruros de germanio, solo se analizó por XPS la muestra de ZnGeN_2 preparada por reacción de estado sólido a 750°C . En la [Fig. 4.21](#) se muestran las señales correspondientes a las energías de enlace de Ge 3d y 2p a 32 y 1217 eV respectivamente. Para el nitrógeno (1s) la señal está muy clara a 399 eV. Finalmente para el zinc las energías de enlace (3p) y (2p) se obtuvieron a 88 eV y 1021 eV. En el caso de los cationes las energías de enlace presentan un ligero corrimiento con respecto a lo reportado. Este comportamiento se explica por las interacciones entre el Ge y el Zn. [14]

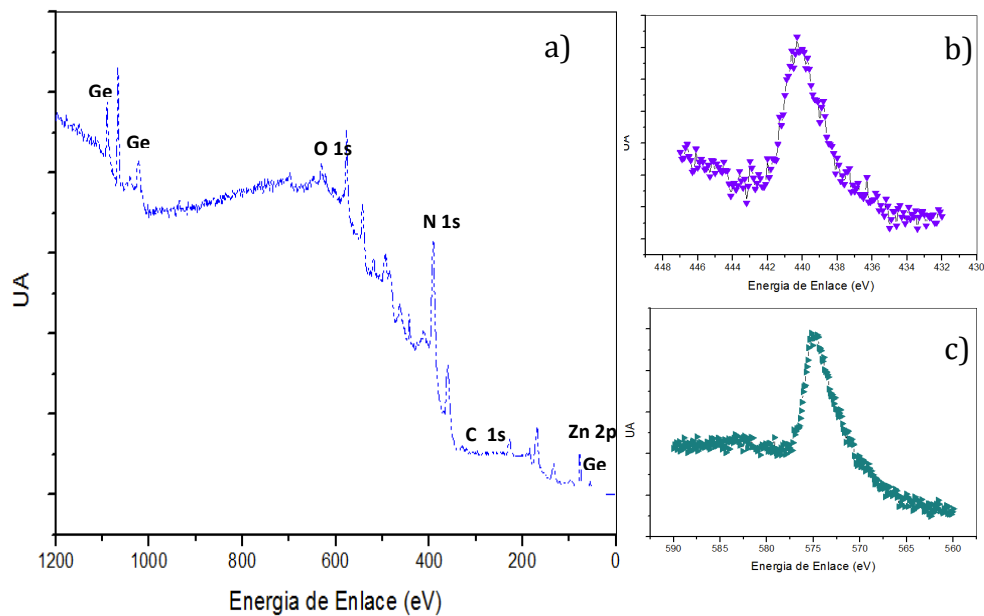


Fig. 4. 21 Gráfico de Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) del ZnGeN₂ preparado por reacción de estado sólido a 750°C por 12 h. a)ZnGeN₂, b)Nitrógeno, c)oxígeno

4.2.1.3 Fisisorción de Nitrógeno

Nitruro de Germanio

A partir del análisis de Fisisorción de nitrógeno para la muestra de Ge_3N_4 realizado el intervalo de estudio ($0 \geq P/P^\circ \leq 1$). De acuerdo con el análisis BET ($P/P^\circ \leq 0.35$) la muestra presenta nula área superficial. Lo anterior se confirma con la Fig. 4.22 donde la isoterma de adsorción (línea roja) presenta una alta dispersión de los puntos de análisis y un volumen por debajo de $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Para el caso de la isoterma de desorción (línea azul), también se observa una discontinuidad de la desorción del nitrógeno lo que permite deducir poca porosidad del material.

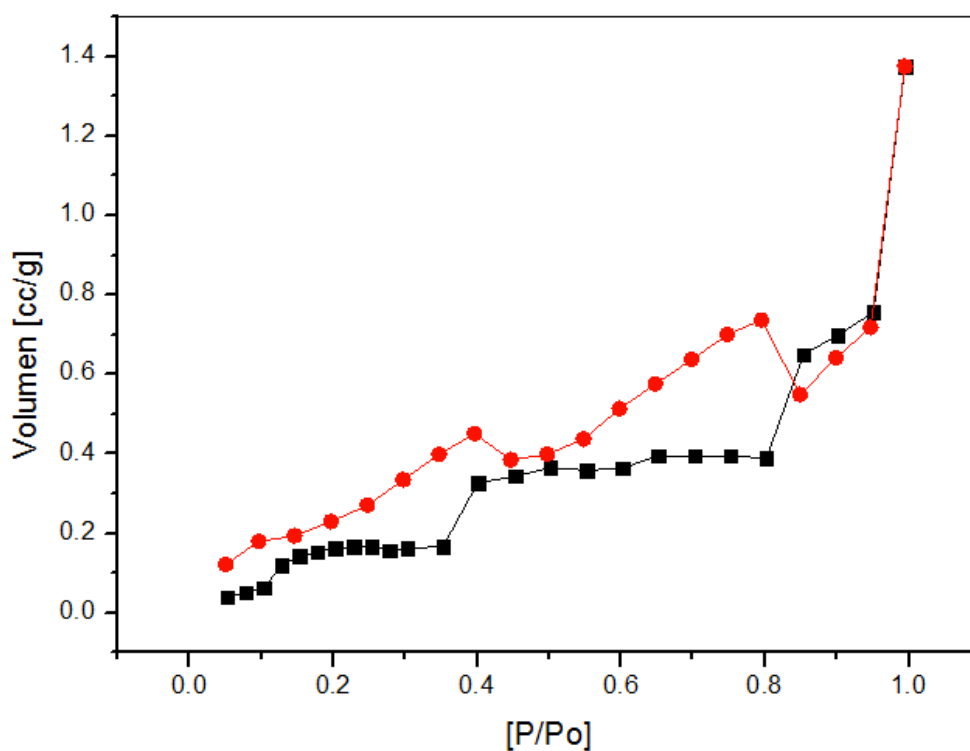


Fig. 4. 22 Isoterma de adsorción de Nitrógeno del Ge_3N_4 preparado por el método de estado sólido a 750°C Adsorción ●, Desorción ■

Nitruro de Germanio Zinc

Cuando se analizó la muestra de ZnGeN_2 , se aumentó más de 10 veces el volumen de Nitrógeno adsorbido ($21\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$), lo anterior se traduce en un incremento del área superficial el nitruro bimetálico ($4.2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) reportado en la [Tabla 4.5](#). La isoterma de adsorción (círculos rojos) – desorción (Cuadros Azul) corresponde al tipo III, y de acuerdo con la [Fig. 4.23](#) las curvas se encuentran sobrepuestas porque la velocidad de adsorción del nitrógeno es igual a la de desorción como consecuencia de la alta homogeneidad de los poros.

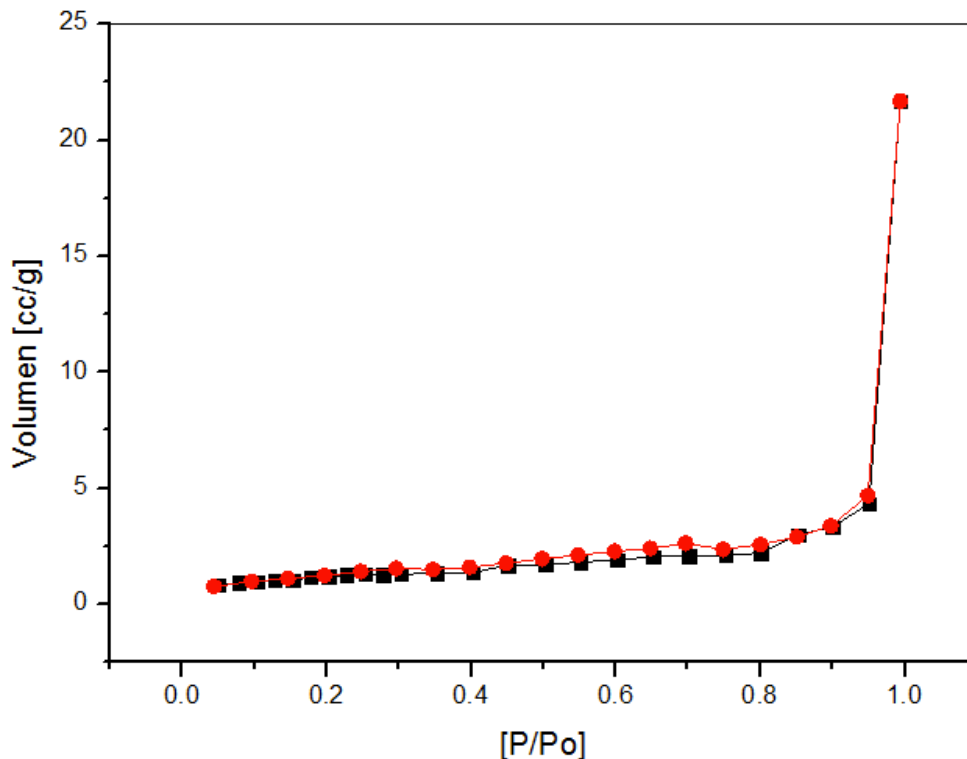


Fig. 4. 23 Isotherma de Adsorción desorción del ZnGeN_2 preparado por el método de estado sólido a 750°C Adsorción: ●, Desorción■

Tabla 4. 5 Propiedades superficiales del Ge_3N_4 y ZnGeN_2 preparado por estado sólido y calcinados a 750°C .

Catalizador	Ge_3N_4	ZnGeN_2
Área superficial $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	0.84	4.18
Volumen de poro $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	0.0002	0.0012
Tipo de Isoterma	III	III

4.2.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Nitruro de Germanio

En la Fig. 4.24 se presentan las imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido del Ge_3N_4 preparado por la ruta de estado sólido a 750°C . Como se puede observar en la Fig. 4.24 el Ge_3N_4 está formado por macropartículas alargadas mayores a 5 micras característica de un material sinterizado. Sin embargo, al analizar la topografía del material está es irregular porque está constituida por decenas de partículas irregulares. A partir de este resultado podemos asociarlo con la alta cristalinidad del material mostrada con el análisis de Difracción de Rayos X y la ausencia de porosidad revelada por fisisorción de nitrógeno.

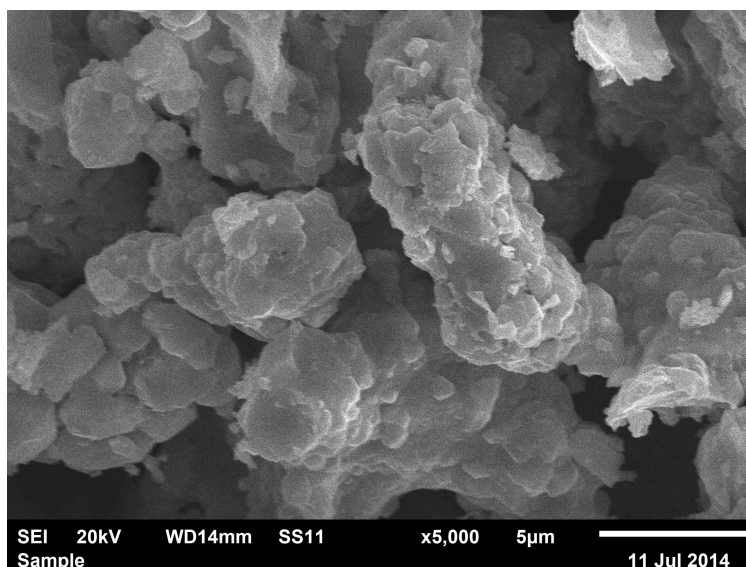


Fig. 4. 24 Microscopía Electrónica de Barrido de Ge_3N_4 preparado por el método de estado sólido a 750°C a una escala de 5 micras.

El análisis elemental del Ge_3N_4 se presenta en la [Tabla 4.6](#). Las zonas de muestreo se tomaron de forma aleatoria y se comprobó la presencia de Germanio, Nitrógeno y oxígeno. La relación atómica $\text{Ge}/\text{N}=3.27$. Con respecto a la relación estequiométrica (3.87) esta diferencia representa 15% error y es atribuido a la presencia de oxígeno adsorbido en la muestra durante el tiempo de almacenamiento de los viales en condiciones atmosférica.

Tabla 4. 6 Composición elemental del Ge_3N_4 preparado por el método de estado sólido a 750°C.

Elemento	% peso atómico Zona 1	% peso atómico Zona 2	% peso atómico Promedio	% Peso atómico Teórico
Ge	51.5	69.12	60.31	79.50
N	25.54	11.35	18.44	20.50
O	22.93	19.06	20.99	---

Nitruro de Germanio Zinc

En la [Fig. 4.25](#) se presentan las imágenes de microscopía electrónica de barrido para la muestra de ZnGeN_2 calcinada a 750°C, en la imagen [Fig. 4.25-a](#) podemos observar una muestra constituida de aglomerados de partículas mayores a 1 micra. Este comportamiento es atribuido a la presencia de zinc que retrasa la sinterización del material como se mostró en difracción de rayos X. A 750°C el ZnGeN_2 presentó una estructura menos cristalina con respecto al Ge_3N_4 .

Con respecto al análisis elemental de la figura [Tabla 4.25](#) se confirma la presencia de los tres elementos (Ge^{4+} , Zn^{2+} y N^{3-}). Sin embargo el contenido de zinc está 50% atómico por

debajo de la relación estequiométrica. Como hemos venido observando no es fácil la incorporación del Zinc, porque a temperaturas por arriba de 500°C se facilita su volatilización en medio reductor[4].

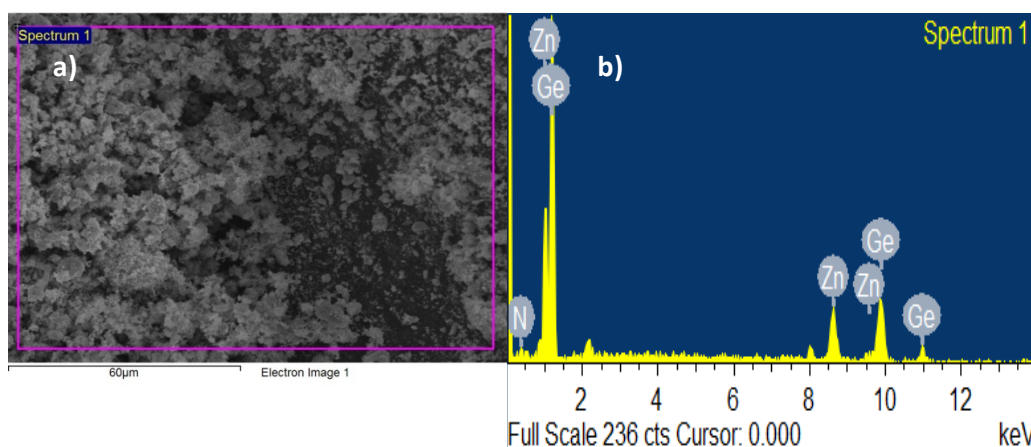


Fig. 4. 25 Microscopía Electrónica de Barrido de ZnGeN₂ preparado por el método de estado sólido a 900°C. a)60 micras, b)análisis elemental de la muestra.

Tabla 4. 7 Composición elemental del ZnGeN₂ preparado por el método de estado sólido a 750°C.

Elemento	% Peso atómico Zona 1	% Peso atómico Teórico
Ge	42.16	43.75
N	40.55	16.87
Zn	17.29	39.38

Nitruro de Germanio Zinc Dopado con 1% de RuO₂

El propósito de mostrar la presencia de RuO₂ en la superficie de los nitruros de germanio a 750°C. En la [Tabla 4.8](#) se presenta la carga metálica para ambas muestras en 2 puntos aleatorios. Para el caso del soporte Ge₃N₄ solo se depositó el 50% atómica del rutenio en comparación al ZnGeN₂. Sin embargo para el primero la distribución fue más homogénea lo que tal vez garantiza tamaños de partícula más pequeños mientras que en el caso del ZnGeN₂ posiblemente la distribución será más heterogénea. Esta hipótesis se enuncia en base lo reportado en por otros autores [15].

Tabla 4. 8 Composición elemental del RuO₂: Ge₃N₄ y RuO₂:ZnGaN preparado por impregnación y calcinado a 400°C/1h en aire.

Muestra	Zona 1	Zona 2	Promedio
	% Peso		
RuO ₂ :Ge ₃ N ₄	0.62	0.47	0.55
RuO ₂ :ZnGeN ₂	1.65	0.97	1.31

4.2.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Nitruro de Germanio

En la figura Fig. 4.26-a se presentan los resultados de Microscopía Electrónica de Trasmisión del Ge_3N_4 prepara por el método de estado sólido a 750°C . Como se puede confirmar lo mencionado por microscopía electrónica de barrido, el material está constituido por partículas sólidas irregulares mayores a 100 nm. La distancia interplanar del material fue de 0.20 nm (véase Fig. 4.26-b). En consecuencia queda demostrado que las propiedades superficiales (porosidad, etc.) del Ge_3N_4 no son las más adecuadas para depositar el RuO_2 , como se mostró en la sección anterior.

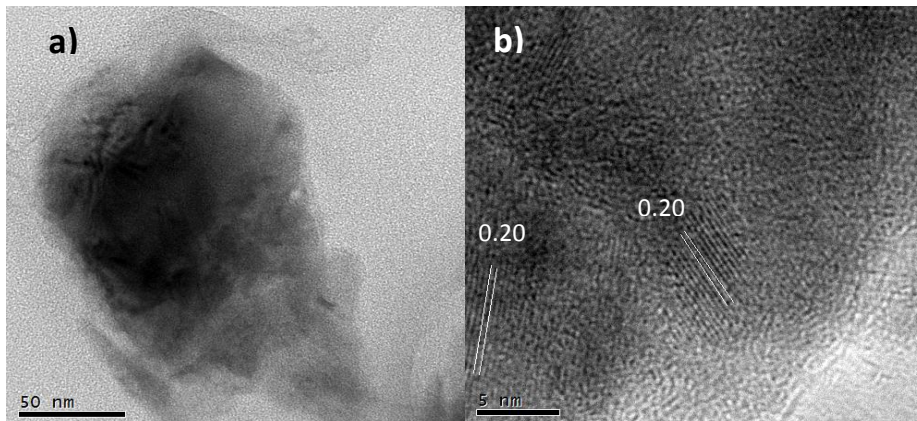


Fig. 4. 26 Microscopía Electrónica de Trasmisión del Ge_3N_4 preparado por el método de estado sólido a 750°C . a) 50 micras, b) 5nm.

Nitruro de Germanio Zinc

En la Fig. 4.27 se presentan los resultados del nitruro de germanio zinc prepara por estado sólido a 750°C . De acuerdo con la imagen Fig. 4.27-a se observa que el material está

constituido por nanopartículas irregulares en el intervalo de 50 a 20 nm. Como se ha mencionado anteriormente la incorporación de Zinc retarda los efectos de cristalización de material lo que incrementa las propiedades fisicoquímicas del semiconductor en las reacciones de interés.

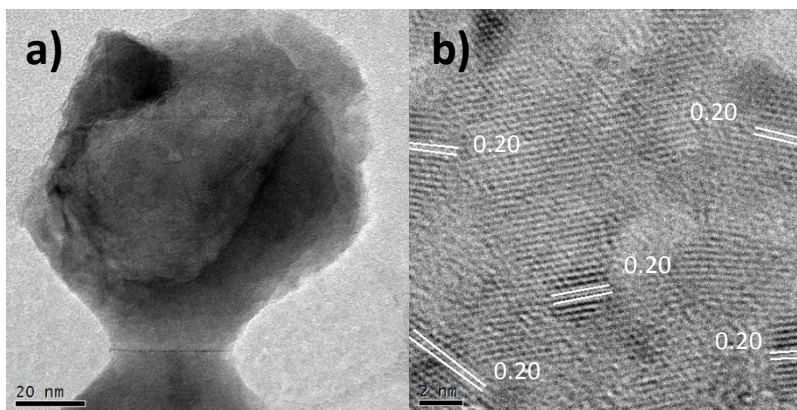


Fig. 4. 27 Microscopía Electrónica de Trasmisión de ZnGeN_2 preparado por el método de estado sólido a 750°C . a)20 micras, b)2nm.

4.2.2 Caracterización Electroquímica

4.2.2.1 Potencial a Circuito Abierto (OCP)

A continuación se presenta los resultados de las pruebas de Potencial a Circuito Abierto para los materiales, bajo las mismas condiciones mencionadas en la parte experimental. En todos los casos el ITO se utilizó como referencia.

Nitruro de Germanio y Nitruro de Germanio Zinc

En la [Fig. 4.28](#) se presentan los resultados del Potencial (V) vs Tiempo (s) para el ITO y los materiales Ge_3N_3 vs ZnGeN_2 . Como se puede observar las variaciones son notables para el Ge_3N_3 y ZnGeN_2 . Este comportamiento posiblemente se asocia con las propiedades estructurales del ZnGeN_2 , el cual presentó un menor grado de cristalinidad. Sin embargo las señales de potencial resultado de las variaciones de luz/obscuridad de los materiales estudiados son positivas y se asocian directamente al Germanio quien tiene un carácter de semimetal [16]

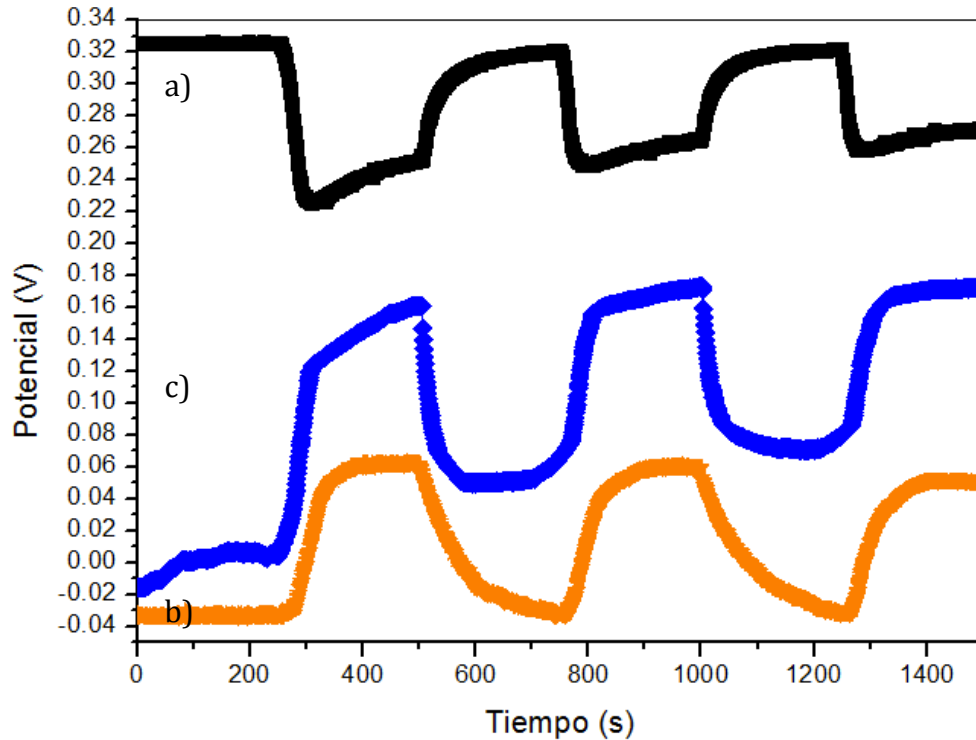


Fig. 4. 28 Potencial a circuito Abierto de los nitruros de germanio preparados por estado sólido y calcinados a 750°C. a)ITO, b)Ge₃N₄ y c)ZnGeN₂.

Nitruros de Germanio dopados con 1% de RuO₂

En la Fig. 4.29 se presentan los resultados de Potencial a Circuito abierto de los materiales 1%RuO₂:Ge₃N₄ y 1%RuO₂:ZnGeN₂ donde se puede observar que las variaciones de potencial del 1%RuO₂:ZnGeN₂ son superiores con respecto al Ge₃N₄. Lo cual nos hace suponer que la participación del RuO₂ en los materiales incrementa notablemente las propiedades electrónicas de los soportes. Para esta serie de pruebas nuevamente es notorio que el material tienen el mismo comportamiento, lo que confirma que las propiedades fisicoquímicas del Germanio tiene efecto en las propiedades electrónicas.

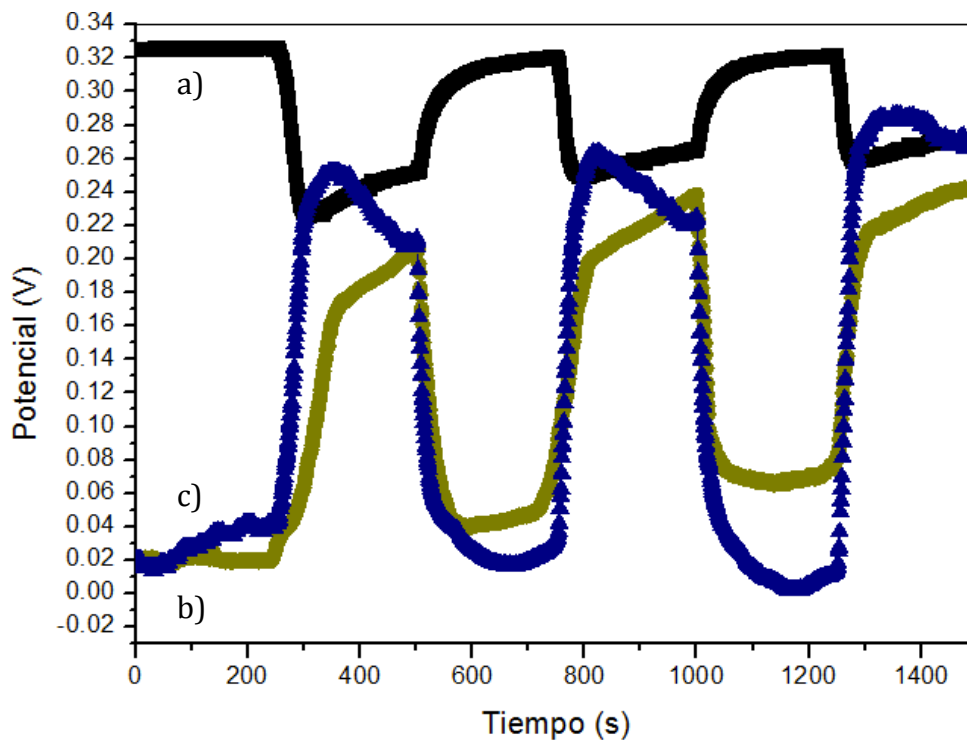


Fig. 4. 29 Potencial a circuito Abierto de los nitruros de germanio impregnados con 1%RuO₂ a 400°C en atmósfera de aire. a)ITO, b)1%RuO₂:Ge₃N₄, c)1%RuO₂: ZnGeN.

4.2.2 Voltametría Lineal (LSV)

Nitruro de Germanio y Nitruro de Germanio Zinc

En cuanto a los materiales (Ge_3N_4 y ZnGeN_2) se estudió su desempeño en la reacción de reducción del Agua (evolución del Hidrógeno). Para tal efecto se realizó una Voltametría lineal bajo las mismas condiciones experimentales de los nitruros de galio. En la Fig. 4.30 se muestran los perfiles del ITO, así como del Ge_3N_4 y ZnGeN_2 . De los resultados se puede observar un comportamiento creciente de la corriente farádica conforme el Ge_3N_4 sufre modificaciones en la estructura al introducirse el zinc. De esta prueba, puede observarse la presencia de actividad catalítica en los materiales cuando se inducen procesos electroquímicos.

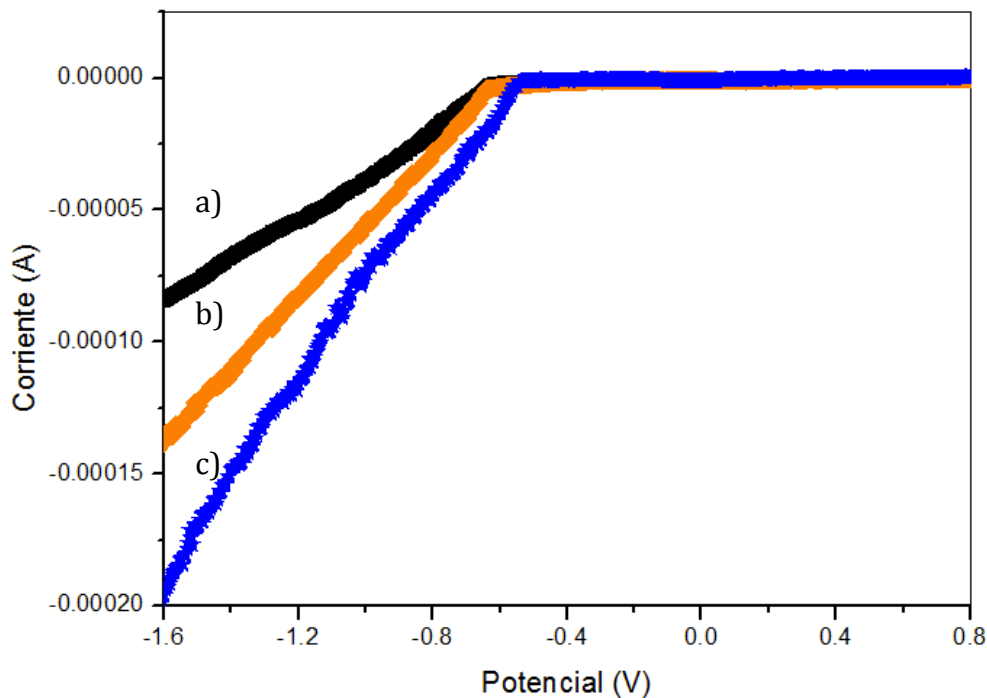


Fig. 4. 30 Voltametría lineal de los nitruros de germanio en solución 0.1M de H_2SO_4 y velocidad de barrido de 5mV/s. a)ITO, b) Ge_3N_4 y c) ZnGeN_2 .

Nitruro de Germanio impregnado con 1% de RuO₂

En Fig. 4.31 se presentan los resultados de voltametría lineal de los materiales 1%RuO₂:Ge₃N₄ y 1%RuO₂:ZnGeN₂. Como se observa la muestra 1%RuO₂:ZnGeN₂ presentó una corriente farádica para la producción de hidrógeno mayor al 1%RuO₂:Ge₃N₄ (0.0015V). A pesar de que la caracterización fisicoquímica evidencio que el soporte ZnGeN₂ no se encuentra en la proporción estequiométrica, existe una alta probabilidad de que dicha condición dé al material propiedades superiores una vez que interactúa con el RuO₂[5,9]

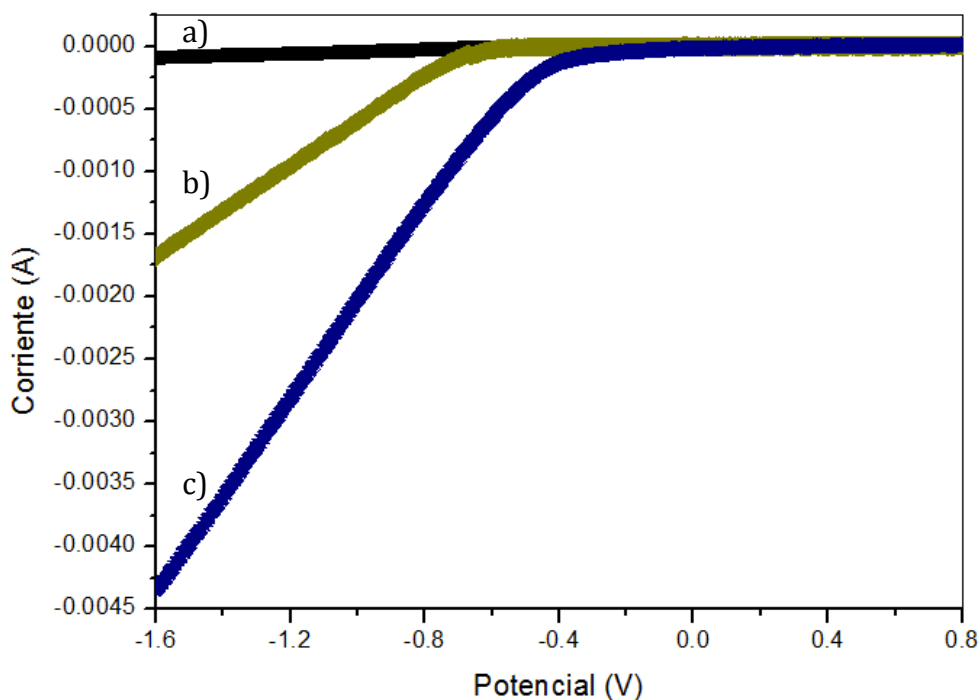


Fig. 4. 31 Voltametría lineal de los nitruros de germanio en solución 0.1M de H₂SO₄ y velocidad de barrido de 5mV/s. a)ITO, b)1%RuO₂:Ge₃N₄ y c)1%RuO₂:ZnGeN₂.

Las pendientes de Tafel mostrados en la Fig. 4.32 presentan un comportamiento lineal indicando que los procesos de transferencia durante la adsorción-desorción de protones en

la interfaz aumentan en el orden: $1\%RuO_2:ZnGeN_2 > 1\%RuO_2:Ge_3N_4 > ZnGeN_2 > Ge_3N_4 >$
ITO.

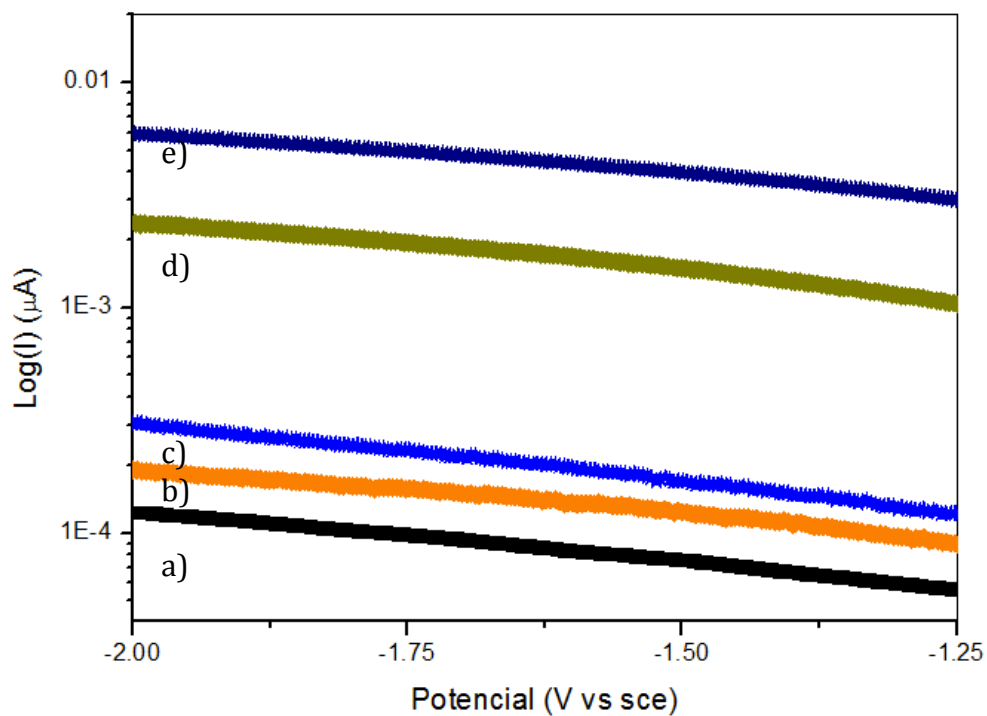


Fig. 4. 32 Pendientes de TAFEL para los nitruros de germanio y nitruros de germanio impregnados con 1% de RuO_2 . a)ITO, b) Ge_3N_4 , c) $ZnGeN_2$, d) $1\%RuO_2: Ge_3N_4$ y e) $1\%RuO_2: ZnGeN_2$.

4.2.2.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

De los resultados de voltametría lineal, se ha establecido que la reacción de evolución de hidrógeno (HER) es favorecida en presencia de zinc y óxido de rutenio. De la Fig. 4.33 es posible deducir que la capacitancia se incrementa en el mismo orden dado por la voltametría lineal. Estos resultados indican que la muestra $\text{RuO}_2:\text{ZnGeN}_2$ presenta menos resistencia a la transferencia de carga promoviendo la generación de hidrógeno de manera más eficiente. Por otro lado, de la gráfica $1/c^2$ versus E (obtenida a partir de la Fig. 4.33.), puede establecerse que i) en función $1/c^2$ decrece en el orden dado en la Fig. 4.33 como resultado de la disminución de los donadores de carga; ii) de acuerdo al perfil dependiente obtenido el semiconductor es preferentemente de tipo (n) con una mayor cantidad de portadores de carga negativa [10].

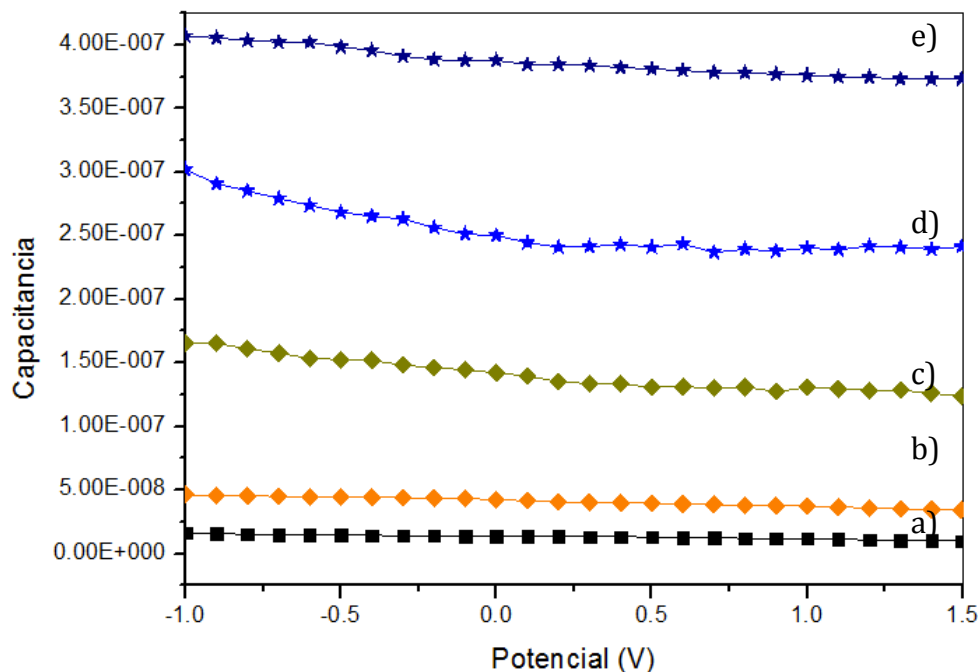


Fig. 4.33 Capacitancia Eléctrica de los nitruros de germanio y nitruros de germanio impregnados con 1% de RuO₂. a)ITO, b)Ge₃N₄, c)ZnGeN₂, d)1%RuO₂:Ge₃N₄ y e)1%RuO₂:ZnGeN₂

4.2.2.4 Espectrometría de Masa Diferencial Electroquímica (DEMS)

Como discutido en secciones anteriores, la corriente farádica proveniente de la reducción del medio se incrementa en función de la especie agregada (zinc, RuO₂) al nitruro no óxido, es decir GaN o GeN. Dicha corriente esta asociada, en principio, a la reacción de evolución de hidrógeno (HER), ver por ejemplo Fig. 4.15 y 4.31. De estas dos figuras se deduce que la mayor corriente farádica de reducción hacia la producción de hidrógeno en medio ácido corresponde al material de GeN modificado con zinc y óxido de rutenio. Por otro lado, una manera de elucidar las especies generadas durante el proceso redox es el uso de técnicas analíticas *in-situ* como es el caso de la espectroscopia de masas acoplada a la celda electroquímica (differential electrochemical mass spectroscopy, DEMS (única en su tipo en

México). La Fig. 4.34 muestra los perfiles obtenidos durante un experimento típico DEMS. Para tal fin, la tinta del catalizador 1%RuO₂:ZnGeN₂ fueron depositada en una superficie de carbón de 3mm de diámetro previamente pulida (ver parte experimental); la velocidad de barrido fue fijada en 1mV/s en una solución de H₂SO₄ 0.5M. A estas condiciones, la corriente farádica (*i_f*, Fig. 4.34-b) se incrementa en función del potencial aplicado, con una sobretensión menor que para el deposito en ITO. Durante esta reacción, la corriente iónica (*i_i*) debida a la relación *m/z* =2 (H₂) también aumenta, Fig. 4.34-d). Nótese, además, que las intensidad en *i_f* e *i_i* para carbón libre de 1%RuO₂:ZnGeN₂ son menores (Fig. 4.34 a, c) indicando un efecto catalítico en presencia del semiconductor sintetizado.

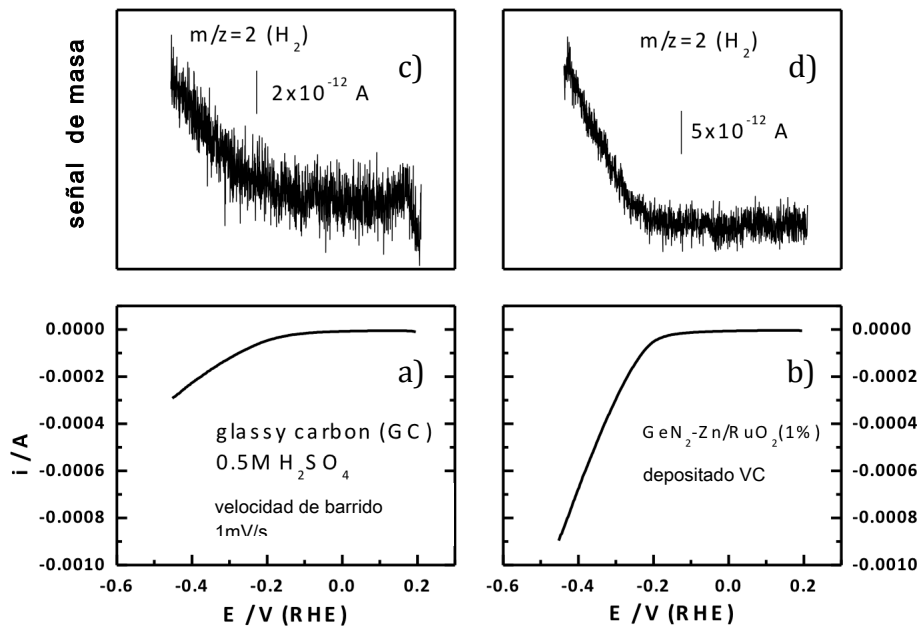


Fig. 4. 34 Espectrometría de Masa Diferencial Electroquímica 1%RuO₂:ZnGeN₂ a)Voltametría CV, b)Voltametría 1%RuO₂:ZnGeN₂, c)Producción de Hidrógeno CV, d)Producción de Hidrógeno 1%RuO₂:ZnGeN₂

4.3 REFERENCIAS

- [1] Hongdi Xiao, Rong Liu, Honglei Ma, Zhaojun Lin, Jin Ma, Fujian Zong, Liangmo Mei, Thermal stability of GaN powders investigated by XRD, XPS, PL, TEM and FT-IR, *Journal of Alloys and Compounds*; 465 (2008) 340-343.
- [2] [K. Del Ángel-Sánchez, O. Vázquez Cuchillo, A. Aguilar-Elguezabal, A. Cruz-López and A. Herrera Gómez Degradation of 2,4,-dichlorophenoxyacetic acid under visible light exposure using TiO₂ and TiO₂ doped with nitrogen synthesized by sol-gel and sonochemistry routes. *Materials Chemistry and Physics*; 139:2-3 (2013) 423-430].
- [3] Kazuhito Maeda, Tsuyoshi Takata, Mihikazu Hara, Nobou Saito, Yosunobo Inoue, Hisayoshi Kobayashi and Kazunari Domen, GaN:ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting, *Journal of American Chemical Society*; 127 (2005) 8286-8287
- [4] Kazuhito Maeda and Kazunari Domen, solid solution of GaN y ZnO as a stable photocatalyst for water splitting under visible light, *Chem. Mater*; 22 (2010) 612-623
- [5] Campos Badillo A. Producción foto-electroquímica de Hidrógeno empleando semiconductores no óxidos preparados por rutas de química suave, Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, (2012) 159

- [6] Campos Badillo, A. Manzo-Robledo, O. Vázquezcuchillo, N.Elizondovillareal, Arquímedes Cruz-López, Synthesis of GaN by Hydrothermal Method as Promising Photo-Electrocatalyst for Hydrogen Production. *XI International Hydrogen Congress of The Mexican Society*, (2011) 1-6.
- [7] Kentaro Teramura, Kazuhiko Maeda, Takafumi Saito, Tsuyoshi Takata, Nobou Saito, Yasunobu Inoue, Kazanari Domen, Characterization of ruthenium oxide nanoclusters as a cocatalyst with $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ for photocatalytic overall water splitting, *Journal Physical Chemical B*; 109 (2005) 21915-21921
- [8] A. A. Flores Caballero, Actividad foto-electrolitica del dióxido de titanio dopado con cerio y boro sintetizados por la ruta de sol-gel, tesis de Maestría, 2014, 70
- [9] O. Vázquez-Cuchillo, R. Gómez, A. Cruz-López, L.M. Torres-Martínez, R. Zanella Alejandre Sandoval, K. Del Ángel Sánchez, Improving wáter splitting using $\text{RuO}_2\text{-Zr}/\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ as a photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*; 266 (2013) 6-11
- [10] J.C. Forti, A. Manzo-Robledo, K.B. Kokoh, A.R. de Andrade, N. Alonso-Vante. Electrooxidation of acetaldehyde on platinum-modified $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ electrodes, *Electrochimica Acta* 51; (2006) 2800–2808
- [11] Vayssieres L., Hagfeldt A., Lindquist S. E., Purpose-built metal oxide nanomaterials. The emergence of a new generation of smart materials, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 47-52.

- [12] A. Manzo-Robledo, C. Lévy-Clément, and N. Alonso-Vante Electrochemical Behavior of Nitrogen Gas Species Adsorbed onto Boron-Doped Diamond (BDD) Electrodes. *Langmuir* 2007, 23, 11413-11416
- [13] K. Du, C. Bekel, C. C. Hayman, J. C. Angus, P. Pirouz, K. Kash, Synthesis and characterization of ZnGeN₂ grown from elemental Zn and Ge source, *Journal of crystal Growth*; 310 (2008) 1057-1061
- [14] ThermoFisher Scientific. <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>
- [15] J. Zhu, M. Zäch, nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production, *Current Opinion in Colloid Interface Science*, 14 (2009) 260-269, Improving water splitting using RuO₂-Zr/Na₂Ti₆O₁₃ as a Photocatalyst, O. Vázquez-Cuchillo, R. Gómez, A. Cruz López, L. M. Torres-Martínez, R. Zanella, F. J. Alejandro Sandoval, K. del Ángel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 266 (2013) 6-11
- [16] R. Chang Química 9ed. Ed. 2009

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

A partir del análisis y discusión de resultados mostrado en el capítulo anterior, se puede concluir en lo siguiente:

Mediante el método de reacción de estado sólido se logró obtener la serie de compuesto de nitruros metálicos GaN, Ge₃N₄ y ZnGeN₂.

Por Difracción de Rayos X se confirmó que ambas familias de nitruros metálicos formaron sólidos cristalinos con estructura wurzita. Sin embargo los 2 nitruros de Germanio son cristalinos a menor temperatura (750°C) con respecto al GaN (900°C). Además por Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X se muestran los espectros característicos de la energía de enlace de los elementos presentes en las muestras de GaN, Ge₃N₄ y ZnGeN₂.

El área superficial del nitruro de galio fue el doble que las áreas superficiales de los nitruros de Germanio a pesar que la temperatura de síntesis fue 150° superior. Este comportamiento se asocia a la naturaleza química del galio.

Para ambas familias de materiales, el análisis de microscopía electrónica muestra sólidos irregulares menores a 1 micra sin embargo al estudiar las muestras por Microscopía Electrónica de Trasmisión (MET) fue posible evidenciar la obtención de nanopartículas en ambos grupos. Para el caso del GaN, las nanopartículas son del tamaño de varias decenas de nanómetros aglomeradas de forma irregular, mientras que el nitruros de germanio zinc, las nanopartículas son de forma hexagonal y tamaño de 50 nm.

Los análisis de Difracción de Rayos X los nitruros metálicos impregnados con RuO₂ y calcinados en aire a 400°C por 1 hora, muestran una alta estabilidad química; ya que se mantiene la estructura cristalina de los compuestos metálicos no óxidos.

La presencia de 1%RuO₂ en la superficie de las muestras no metálicas se comprobó por análisis elemental.

El uso de técnicas electroquímicas, como VC y VL demostraron que el rendimiento de los materiales sintetizados esta asociado a la resistencia del material, promoviendo procesos farádicos interfaciales más eficientes en ZnGeN₂ y se potencializa con la presencia de modificado con 1%RuO₂, como fue demostrado por la técnica DEMS durante polarización catódica en medio ácido. Bajo este contexto, los procesos capacitivos indican que el potencial de banda plana se desplaza a valores más negativos al incrementar la distribución de las nanopartículas confirmando la naturaleza “n” de todas las muestras. En ese sentido, la foto-corriente generada esta en el orden 1%RuO₂/ZnGeN₂ > ZnGeN₂ > Ge₃N₄ > GaN, con una densidad de portadores de carga mayormente negativos. Finalmente el análisis Espectrometría de Masa Diferencial Electroquímica corrobora la producción de hidrógeno sobre el material más prometedor de trabajo RuO₂:ZnGeN₂.

5.2 RECOMENDACIONES

Implementar la síntesis de los nitruros de germanio y nitruro de germanio zinc por rutas de química suave para potenciar las propiedades superficiales.

De acuerdo con los resultados de la caracterizando fisicoquímica de la muestra preparadas y en específico del ZnGaN por reacción de estado sólido a 900°C, se recomienda incorporar un exceso de Zn para lograr la formación del compuesto en forma estequiométrica.

Realizar mediciones del ancho de banda de los semiconductores GaN, Ge₃N₄ y ZnGeN₂ por la técnica de espectroscopía de fotoluminiscencia.

Se recomienda estudiar por Microscopía Electrónica de Trasmisión la dispersión y el tamaño de las partículas metálicas de los foto-electrocatalizadores impregnados con RuO₂, con la finalidad de correlacionar esta característica con la generación de hidrógeno vía foto-electroquímica.

Realizar las pruebas foto-electroquímicas de los materiales propuesto en luz visible