



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN OPTICA, A.C.

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES PARA LA PRODUCCIÓN DE H₂”



Tesis que para obtener el grado de Doctora en Ciencias (Óptica)

Presenta: Sandra Judith Castañeda Palafox

Director de Tesis: Dr. Luis Armando Díaz Torres

Co – Director de Tesis: Dr. Christian Gómez Solís

León · Guanajuato · México

Junio de 2024

Dedicada a

Alfredo, Eduardo y Regina

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al sistema de becas de CONAHCYT que me brindó el apoyo económico durante estos cuatro años de estudio.

Agradezco a mis asesores. Al Dr. Luis Armando Díaz Torres le agradezco mucho el permitirme haber trabajado con él. Le agradezco su guía, apoyo y dedicación, así como sus pláticas y sus consejos, los cuales siempre fueron tan oportunos, y permitieron crecer en todos los sentidos especialmente en el ámbito profesional. Agradezco enormemente todas sus enseñanzas y todo el conocimiento que siempre tuvo la mejor disposición de compartir. Muchas gracias Dr., aprendí muchísimo de usted. Asimismo, agradezco al Dr. Christian Gómez Solís, quien siempre aportó muchísimo a mi desarrollo profesional con todas sus enseñanzas y además de siempre impulsarme a seguir aprendiendo y dar mucho más de mí, muchas gracias por la confianza y por toda su dedicación.

Agradezco a mi comité tutorial. Dr. Carlos Antonio Pineda Arellano, Dr. Pedro Salas Castillo y Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González, quienes fueron mis mentores en este trabajo. Les agradezco enormemente su apoyo y dedicación a esta investigación, todos sus comentarios y enseñanzas. Todas sus evaluaciones me ayudaron a fortalecer mis conocimientos y a enriquecer mi trabajo permitiéndome cuestionar cosas importantes que fueron clave para poder desarrollar mi trabajo. De verdad, muchas gracias.

Agradezco al laboratorio de caracterización de materiales. Especialmente agradezco a María Christian Albor Cortés quien siempre me apoyó con la mejor disposición. Muchas gracias por toda tu paciencia y por todas tus enseñanzas, aprendí muchísimo. Además, agradezco las pláticas que siempre ayudaron y permitieron muchas veces que las cosas fueran mas llevaderas.

Agradezco a todos mis profesores del CIO quienes contribuyeron de manera importante y vital en todo el conocimiento adquirido.

Agradezco a mis compañeras de laboratorio. Mariana, Edith y Paty, quienes comenzaron por ser compañeras de laboratorio y después de todos estos años se convirtieron en mis amigas. Les agradezco enormemente todos sus consejos, su apoyo y motivación. Porque muchas veces pasamos más tiempo juntas en el laboratorio que en nuestras casas, y nos tocó apoyarnos en todos los sentidos, muchas gracias por todo son mujeres que aprecio y valoro mucho. Además, no solo las considero mis amigas, sino colegas importantes con mucho conocimiento, que estoy segura de que juntas podemos colaborar y hacer grandes cosas.

Agradezco a mis compañeros de MASLAB. Especialmente quiero agradecer a Laura Elena Puentes Prado, quien siempre me ayudó con la mejor disposición. Agradezco enormemente todo tu conocimiento, todas tus preguntas y observaciones, las cuales fueron clave, ya que me abrieron un panorama que permitió ver la magnitud de la importancia de saber redactar

un artículo. Asimismo, quisiera agradecer a Luis Salvador Valle García, quien siempre tuvo la mejor actitud para cualquier inquietud y apoyo que necesité durante el desarrollo de mi trabajo. Muchas gracias, Lau y Chava, por compartir sus conocimientos y apoyarme siempre que lo necesité, además de sus amenas pláticas, sus consejos y toda la motivación brindada. Además, quisiera agradecer a el resto de los integrantes del grupo, valoro mucho su apoyo y sus consejos que permitieron mejorar en el desarrollo de mi investigación, todas sus observaciones fueron oportunas e importantes. Muchas gracias por compartir todo su conocimiento.

Agradezco a mis familiares. A mis padres por creer en mí, especialmente a mi mamá que siempre motivó e impulsó para hacer todo lo que quise hacer y, además, por darme la confianza para tomar mis propias decisiones, además, le agradezco mucho el apoyo para el cuidado de mi familia cuando lo necesité. Agradezco a mi hermana y su familia por el apoyo incondicional, por sus sabios consejos y el apoyo en el cuidado de mis hijos. Agradezco también a mis suegros, quienes impulsaron para seguir adelante y además me apoyaron con el cuidado de mi familia para que pudiera tener una mejor experiencia y desarrollo académico.

Agradezco a mi familia. A mi esposo, Dr. José Alfredo Soto Álvarez, y a mis hijos, Eduardo y Regina, quienes son mi motor y motivación para seguir creciendo en todos los aspectos. Eduardo y Regina, muchas gracias por toda su paciencia, apoyo y comprensión, sin todo esto, no hubiese sido posible obtener este logro. Y especialmente agradezco a mi esposo, Alfredo, quien ha estado conmigo a lo largo de este camino motivándome y alentándome a seguir haciendo cosas. Gracias por creer en mí, incluso cuando yo no lo hacía. Gracias por darme la oportunidad de seguir creciendo profesionalmente, permitiendo y apoyando todas las actividades que fueron necesarias para el desarrollo de mi investigación, porque sin tu apoyo esto no hubiera sido posible. No existen palabras suficientes para expresar todo mi agradecimiento, sin embargo, ten la seguridad de que todo mi trabajo te lo dedico a ti y a nuestra familia, porque sé que juntos lograremos todo lo que nos propongamos.

RESUMEN

La energía es la fuerza impulsora de todos los procesos y una condición para el desarrollo de la vida en la Tierra, así como para la progresión de la sociedad humana y su crecimiento económico. Durante los últimos años, ha habido un continuo aumento en la demanda de energía provocado por la Revolución Industrial y las mejoras en los niveles de vida, que han llevado a un crecimiento constante de la población a nivel mundial. Por tanto, se necesita cada vez más energía, lo que aumenta la demanda energética. En consecuencia, el mundo se enfrenta a una crisis energética, la cual alrededor del 85%, proviene principalmente de combustibles fósiles no renovables y el uso desproporcionado de estos combustibles fósiles no sólo agota la reserva total, sino que también provoca la emisión y el aumento constante de dióxido de carbono en la atmósfera provocando un incremento en la temperatura global. Debido a estos efectos y al continuo agotamiento de los combustibles fósiles, se busca desarrollar un combustible alternativo para satisfacer las necesidades energéticas futuras. Así, la producción sostenible de energía renovable, como la generación de combustible de hidrógeno fotocatalítico mediante la división de la molécula del agua, se considera una solución sostenible que permite abordar esta problemática ambiental. Este proceso se basa en la absorción de fotones y generación de portadores de carga por un fotocatalizador semiconductor tras la irradiación, la separación y migración de electrones a la banda de conducción (CB) dejando agujeros en la banda de valencia (VB) y la reacción redox para dividir la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno en la superficie del fotocatalizador. Así, el uso de un fotocatalizador apropiado que permita realizar el proceso de una manera más eficiente es de vital importancia. De esta manera, en este trabajo se desarrollaron materiales con estructura tipo espinela con distintas concentraciones de Zn y Cu, y con distinta temperatura de tratamiento térmico mediante una modificación de la ruta de sol-gel, en donde se parte del uso de agua como solvente y los precursores metálicos, por lo que la ruta es relativamente sencilla y el gasto energético es menor en comparación con otros métodos por los cuales éstas son desarrolladas. Se estudiaron las propiedades físicas y físicoquímicas de estos materiales, además se evaluaron como fotocatalizadores para la producción fotocatalítica de hidrógeno mediante la ruptura de la molécula del agua. Los materiales creados mostraron una alta cristalinidad, estabilidad química y térmica. Las estructuras creadas mostraron ser potenciales fotocatalizadores para su uso en la producción fotocatalítica de hidrógeno sin el uso de agentes de sacrificio, por lo que el desarrollo de estos materiales puede aportar en la problemática de la demanda energética creando combustibles alternos como el hidrógeno

ÍNDICE GENERAL

Resumen	2
Capítulo 1: Introducción	
1.1 Combustibles.....	11
1.1.1 Demanda energética.....	11
1.1.2 Energía renovables.....	12
1.2 Hidrógeno.....	12
1.2.1 Métodos de producción de hidrógeno.....	13
1.2.1.1 Colores del hidrógeno.....	15
1.3 Fotocatálisis heterogénea.....	15
1.3.1 Mecanismo de la fotocatálisis.....	16
1.3.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno.....	17
1.3.3 Semiconductores.....	17
1.4 Materiales semiconductores: Espinelas.....	19
1.4.1 Espinela normal e inversa.....	19
1.4.2 Propiedades de la estructura espinela.....	20
1.5 Producción fotocatalítica de hidrógeno usando materiales con estructura espinela.....	21
1.6 Fotodegradación de colorantes.....	22
1.6.1 Azul de metileno.....	23
Capítulo 2: Metodología	
2.1 Síntesis de materiales con estructura espinela.....	25
2.1.1 Método de sol-gel.....	25
2.2 Caracterización.....	26
2.2.1 Difracción de Rayos-X (DRX).....	26
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	26
2.2.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva.....	27
2.2.4 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier.....	27
2.2.5 Área específica BET por fisorción de gases.....	27
2.2.6 Propiedades Ópticas.....	27
2.2.6.1 Determinación de ancho de banda óptico.....	27

2.2.6.1 Cálculo de potenciales de banda de conducción y banda de valencia.....	28
2.2.7 Electroquímica.....	28
2.3 Producción fotocatalítica de hidrógeno.....	29
2.4 Fotodegradación de colorante.....	30
Capítulo 3: Resultados	
3.1 Difracción de rayos-X (DRX).....	32
3.1.1 Cálculo de tamaño de cristalito.....	36
3.2 Propiedades Ópticas.....	37
3.2.1 Espectroscopía UV-Vis-NIR.....	37
3.2.2 Banda Prohibida.....	42
3.2.3 Determinación de niveles de energía.....	43
3.3 Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier.....	45
3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	46
3.5 Espectroscopía de Energía Dispersiva.....	48
3.6 Área específica BET por fisisorción de gases.....	50
3.7 Caracterización Electroquímica.....	51
3.8 Caracterización Fotocatalítica.....	57
3.8.1 Producción fotocatalítica de hidrógeno.....	57
3.8.2 Fotodegradación de colorantes.....	60
Capítulo 4: Conclusiones	63
Bibliografía	66
Apéndices	
Apéndice A: Primeras rutas de síntesis	74
Apéndice B: Preparación de electrodos de trabajo	77
Apéndice C: Voltamperometría Cíclica	82
Apéndice D: Voltamperometría Lineal	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema general del mecanismo de la fotocatalisis.....	18
Figura 1.2 Bandas de energía de semiconductores [40]	20
Figura 1.3 Bandas prohibidas y posiciones de borde de banda con respecto al nivel de vacío y NHE para algunos semiconductores [40]. Las líneas rojas representan los bordes de la BC y las líneas verdes los bordes de la BV.....	21
Figura 1.4 Estructura espinela. Los sitios A y B corresponden a los cationes de los sitios tetraédrico y octaédrico en la estructura [42].....	22
Figura 2.1 Pasos de la ruta de síntesis para la fabricación de las muestras $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0	28
Figura 2.2 Sistema de tres electrodos para realizar experimentos de electroquímica. Los materiales sintetizados se usaron para crear electrodos de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y platino (Pt) como contraelectrodo.....	30
Figura 2.3 Electrodos de trabajo fabricados a partir de las muestras sintetizadas.....	31
Figura 2.4 Configuración experimental para la evolución fotocatalítica de hidrógeno.....	32
Figura 2.5 Configuración experimental para la degradación del colorante de azul de metileno usando simulador solar como fuente de luz.....	33
Figura 3.1 Patrones DRX para todas muestras sintetizadas y calcinadas a distintas temperaturas.....	35
Figura 3.2 Patrones DRX de muestra $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ sin calcinar y a diferentes temperaturas de calcinación	36
Figura 3.3 Patrones DRX comparativo entre aluminato de zinc ($ZnAl_2O_4$) y aluminato de cobre ($CuAl_2O_4$) calcinados hasta $900^\circ C$	37
Figura 3.4 Patrones DRX de materiales $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0 calcinadas a tres distintas temperaturas en un rango $2\theta = 35^\circ$ a 40°	38
Figura 3.5 Tamaño de cristalito vs temperatura de calcinación para soluciones sólidas de $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0	39
Figura 3.6 Espectros UV-Vis-NIR de soluciones sólidas de $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0 . Comparación de las distintas concentraciones a una misma temperatura de calcinación.....	40
Figura 3.7 Espectros UV-Vis-NIR para muestra $Zn_1Cu_0Al_2O_4$. Comparación de las distintas las distintas temperaturas de calcinación a una misma concentración.....	40

Figura 3.8 Espectros UV-Vis-NIR para muestra $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$. Comparación de las distintas las distintas temperaturas de calcinación a una misma concentración.....	41
Figura 3.9 Espectros UV-Vis-NIR para muestra $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$. Comparación de las distintas las distintas temperaturas de calcinación a una misma concentración.....	42
Figura 3.10 Espectros UV-Vis-NIR para muestra $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$. Comparación de las distintas las distintas temperaturas de calcinación a una misma concentración.....	43
Figura 3.11 Espectros UV-Vis-NIR para muestra $Zn_0Cu_1Al_2O_4$. Comparación de las distintas las distintas temperaturas de calcinación a una misma concentración.....	43
Figura 3.12 Gráfica Tauc para determinar la banda prohibida (E_g) para soluciones solidas de con transiciones directas permitidas.....	45
Figura 3.13 Posición de las bandas de energía para a) $Zn_1Cu_0Al_2O_4$, b) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$, c) $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, d) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ y e) $Zn_0Cu_1Al_2O_4$	47
Figura 3.14 Espectros FT-IR para a) $Zn_1Cu_0Al_2O_4$, b) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$, c) $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, d) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ y e) $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ con tratamiento térmico de calcinación a 700 °C, 800 °C y 900 °C.....	48
Figura 3.15 Imágenes SEM para todas las muestras calcinadas a todas las temperaturas. De izquierda a derecha se muestran las imágenes a 700 °C, 800 °C y 900 °C.....	50
Figura 3.16 Espectros EDS que muestra el análisis elemental para las soluciones solidas de $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0	51
Figura 3.17 Voltamperometría lineal para todas las muestras calcinadas a 800 °C. a) Voltamperometría lineal y b) voltamperometría lineal con y sin luz.....	53
Figura 3.18 Voltamperometría cíclica para todas las muestras con distintas temperaturas de tratamiento térmico a) 700 °C, b) 800 °C y c) 900 °C.....	55
Figura 3.19 Posición de BV y BC a partir de técnicas electroquímicas para las muestras a) $Zn_1Cu_0Al_2O_4$, b) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$, c) $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, d) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ y e) $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ con tratamiento térmico de 800 °C.....	56
Figura 3.20 Respuesta fotocorriente para las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$, $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ y $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ con tratamiento térmico de 800°C.....	57
Figura 3.21 Gráficas Mott-Schottky para todas las muestras. Las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ y $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ son semiconductores tipo n. La muestra $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, tiene un comportamiento mixto, es decir, es tipo n y tipo p. Y las muestras $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ $Zn_0Cu_1Al_2O_4$, son semiconductores tipo p.....	58

Figura 3.22 Evolución de hidrógeno para todas las muestras sintetizadas y calcinadas a distintas temperaturas.....59

Figura 3.23 Diagrama de niveles de energía con las bandas electrónicas para la producción de hidrógeno utilizando solución sólida $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$62

Figura 3.24 Fotodegradación de colorante azul de metileno usando $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0 a distintas temperaturas como fotocatalizador. a) $700\text{ }^\circ\text{C}$, b) $800\text{ }^\circ\text{C}$ y c) $900\text{ }^\circ\text{C}$63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Comparación de fotocatalizadores con estructura espinela para producción fotocatalítica de hidrógeno.....	24
Tabla 1.2 Comparación de fotocatalizadores con estructura espinela usados para la fotodegradación del colorante de azul de metileno.....	25
Tabla 3.1 Tabla comparativa de datos teóricos y experimentales para los materiales compuestos por $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0	51
Tabla 3.2 Área específica BET por fisorción de gases obtenida para todas las muestras....	52
Tabla 3.3 Tasa de producción fotocatalítica de hidrógeno para todas las muestras sintetizadas.....	60
Tabla 3.4 Tasa de producción fotocatalítica de hidrógeno para todas las muestras sintetizadas.....	63

Capítulo 1

Introducción

A través de la historia el conocer la diversidad de los materiales que nos rodean ha contribuido con el desarrollo científico y tecnológico de la sociedad. Por lo que la investigación en nuevos materiales es un área de suma importancia que seguirá trascendiendo a lo largo de los años. La Ciencia de Materiales es una disciplina científica que surgió a partir de la necesidad de explicar las propiedades de los materiales metálicos [1] y se ha ido desarrollando a través del tiempo de acuerdo con las necesidades de la sociedad. Sin embargo, de acuerdo con las exigencias tecnológicas de diversos sectores industriales esta disciplina ha ido en constante crecimiento y los conceptos que la describen, así como las teorías en las que se basan, han evolucionado de tal manera que existen diversas ramas de la ciencia que la soportan tales como la metalurgia [2], polímeros [3], cerámica [4], física de la materia condensada [5], física del estado sólido [6], cristalografía [7], física y química de las superficies [8], por mencionar algunas.

Diversos materiales han sido desarrollados para dar una solución a la diversa problemática existente de acuerdo con las necesidades sociales que se han presentado a lo largo de los años. Una problemática de vital importancia es la demanda energética y los problemas ambientales como consecuencia del crecimiento poblacional.

1.1 Combustibles

Los combustibles son materiales capaces de liberar energía cuando se oxida de forma violenta con desprendimiento de calor [9]. Se clasifican en sólidos, líquidos y gaseosos, y su principal característica es el calor desprendido por la combustión completa de una unidad de masa de combustible, llamado poder calorífico y en el sistema internacional (SI) se mide en Joules por kilogramo (J/kg). Además, los combustibles también se clasifican en fósiles y biocombustibles [10], los cuales proceden de la materia orgánica, pero se diferencian en la fecha de muerte. Siendo los combustibles fósiles los que proceden de materia orgánica que murió hace millones de años, mientras que los biocombustibles proceden de materia orgánica fallecida recientemente.

Los combustibles fósiles, como el carbón, petróleo y gas, constituyen a fuentes de energía no renovables que tardan cientos de millones de años en formarse. Y la manera en la cual producen energía es quemándolos lo cual provoca emisiones dañinas en forma de gases como el dióxido de carbono. Una alternativa a esto es la generación de energías renovables, las cuales tienen la ventaja de producir menor cantidad de misiones que la quema de

combustibles fósiles. Por lo que la transición de los combustibles fósiles a energías renovables resulta fundamental para abordar la crisis producida por el cambio climático. Además, las energías renovables son más baratas en la mayoría de los países y generan hasta tres veces más eficientes que los combustibles fósiles [11].

1.1.1 Demanda energética

El mundo está en un periodo de crisis energética cuya demanda varía constantemente debido a diversos factores tales como el crecimiento poblacional, avances tecnológicos y el crecimiento económico [12]. Además, el hecho de que dentro de algunos años la producción mundial de petróleo convencional comenzará a disminuir alcanzando su límite de producción. Pero a pesar de que durante mucho tiempo ha sido un pilar de la economía global ya que alimenta industrias, transportes y hogares en el mundo, éste presenta diversas desventajas.

- a) Impacto ambiental. El petróleo tiene un impacto muy grande en el medio ambiente, tanto en su extracción como en su consumo. Los derrames accidentales de petróleo traen consecuencias destructoras para los ecosistemas marinos causando daños a la vida silvestre y contaminando el agua durante años. Además, la contaminación del aire por la quema de combustibles fósiles emite contaminantes atmosféricos como dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno y partículas finas que contribuyen a la mala calidad del aire y el cambio climático [13].
- b) Dependencia energética. La economía global está altamente dependiente del petróleo como fuente de energía. Los precios del petróleo pueden fluctuar debido a factores geopolíticos, cambios en la oferta y demanda, eventos ambientales, por mencionar algunos; esto puede afectar la estabilidad económica de los países y las empresas. Además, un pequeño número de países controla la mayor parte de las reservas probadas de petróleo, lo cual puede llevar a una concentración de poder e influencia en el mercado energético global [14].
- c) Agotamiento de recursos y no renovabilidad. El petróleo es un recurso no renovable que se está agotando a medida que se extrae y consume a tasas cada vez mayores. Así, conforme se extraen las reservas de petróleo existentes, se vuelven más costoso y difícil acceder a nuevas fuentes, lo cual lleva a una disminución en la disponibilidad del recurso y un aumento en los costos de extracción [15].

A pesar de que el petróleo ha sido un motor crucial en el progreso económico y tecnológico, presenta muchas desventajas. Así, el uso de este recurso presenta una serie de desafíos que requieren soluciones inmediatas. Por lo tanto, es fundamental explorar alternativas energéticas mucho más limpias y eficientes, además de promover la conservación y el uso de los recursos naturales de manera responsable.

1.1.2 Energía Renovables

Las energías renovables son un tipo de energía derivadas de fuentes naturales que llegan a reponerse más rápido de lo que pueden consumirse [16]. El despliegue de energías renovables en los sectores de energía, calor y transporte es uno de los principales factores que permiten mantener el aumento de las temperaturas globales promedio por debajo de 1.5°C. En el escenario de Cero Emisiones Netas para 2050, las energías renovables permiten descarbonizar casi por completo la generación de electricidad. Mientras tanto, los combustibles renovables para el transporte y el calor renovable contribuyen a importantes reducciones de emisiones en el transporte, edificios e industria [17]. Las fuentes de energía renovable abundan y las encontramos en cualquier entorno. Algunas energías renovables que se encuentran en el centro de la transición hacia sistemas energéticos menos intensivos en carbono y más sostenibles son la energía solar, eólica e hidráulica.

Energía Solar. Es cualquier tipo de energía generada por el Sol. Se crea mediante la fusión nuclear que tiene lugar en el Sol. Es una energía necesaria para la vida en la Tierra y se emite en forma de radiación electromagnética [18].

Energía eólica. Es la energía que se obtiene a partir del viento, el cual es un recurso inagotable. Esta energía es creada mediante una turbina, un dispositivo que canaliza la fuerza del viento para generar electricidad. El viento sopla las palas de la turbina, que están unidas a un rotor. Luego, el rotor hace girar un generador para generar electricidad [19].

Energía hidráulica. Es la energía que aprovecha el movimiento del agua, ya que se obtiene electricidad debido a la energía cinética y potencial de las corrientes o saltos de agua [20].

La principal ventaja de este tipo de energías es que tienen un alto impacto ambiental en la disminución de gases que aceleran el efecto invernadero y que han provocado el calentamiento global del planeta. En este sentido, se busca poder aprovechar estas energías para la generación de combustibles limpios como una alternativa que nos permita abordar la problemática energética mundial.

1.2 Hidrógeno

El hidrógeno es un elemento que abunda en el universo. Sin embargo, el hidrógeno libre no es fácil de encontrarse en la Tierra ya que éste se encuentra unido a moléculas como el agua (H₂O) e hidrocarburos como el metano (CH₄). El hidrógeno es considerado como un vector energético y se considera como una alternativa viable para la descarbonización del sector energético, debido a los avances tecnológicos y a la reducción de costos en infraestructura, además de que impulsa la economía [21]. Así, el hidrógeno como vector energético facilita el almacenamiento y la gestión de la electricidad proveniente de fuentes renovables de energía.

En la actualidad, el hidrógeno (H_2) es uno de los combustibles alternativos más prometedores debido a su capacidad de liberar una gran cantidad de energía durante la combustión sin producir contaminantes nocivos como el dióxido de carbono (CO_2), ya que, al llevarse este proceso, es agua lo que se obtiene. El hidrógeno tiene un rendimiento energético de 142 MJ/g, que es 2.75 veces mayor que el de los hidrocarburos, como la gasolina por ejemplo (46 MJ/g). Sin embargo, al no estar disponible de forma natural, el mayor reto al que nos enfrentamos es la forma de producirlo a partir de fuentes renovables.

1.2.1 Métodos de producción de hidrógeno

Existen diversos métodos para la obtención del hidrógeno, y de acuerdo con esto, es lo que determina que éste sea o no un combustible limpio y sostenible.

a) Reformado con vapor de agua

La producción de hidrógeno se realiza mayormente mediante el reformado con vapor de agua a partir de hidrocarburos, especialmente metano [22]. Esta técnica consiste en hacer reaccionar gas natural y vapor de agua a altas temperaturas y baja presión para producir hidrógeno y monóxido de carbono (CO). Posteriormente, el CO resultante se hace reaccionar nuevamente con agua para producir más H_2 y finalmente, CO_2 . Aunque esta técnica es de bajo costo y tiene un alto rendimiento, presenta dos principales desventajas que son la producción de CO_2 y la dependencia de los combustibles fósiles.

b) Oxidación parcial de hidrocarburos

Se basa en la combustión incompleta del hidrocarburo con oxígeno produciendo H_2 y CO. Utiliza aire para la combustión y la transformación se lleva a cabo a temperaturas superiores a los $800^\circ C$. El inconveniente que presenta este método es que se produce una cantidad menor de H_2 en comparación a otros reformados [23].

c) Gasificación del carbón

Es un proceso termoquímico que transforma el carbón en estado sólido en un gas combustible mediante la oxidación parcial con aire, oxígeno o vapor de agua [24]. Sin embargo, debido a la alta concentración de carbono del carbón, este método provoca altas emisiones de CO_2 en comparación con otros métodos para producción de hidrógeno.

d) Termólisis

Este método está basado en la disociación de la molécula de agua por medio de calor, empleándose para ello temperaturas alrededor de los $2500^\circ C$. El calor utilizado puede provenir de la energía nuclear o de la energía solar concentrada [25]. Sin

embargo, el uso de la energía nuclear, a pesar de ser una opción viable al uso de combustibles fósiles, todavía presenta muchos inconvenientes, tales como la gestión de los residuos tóxicos, el alto costo de implementación y el riesgo por accidentes nucleares [26].

e) Electrólisis

La electrólisis directa del agua consiste en la disociación de los enlaces del agua mediante electricidad, para producir H₂ de una pureza elevada. Aunque hoy en día es una tecnología madura y plenamente comercializada, presenta dos grandes inconvenientes. Primero, si la electricidad empleada no proviene de fuentes renovables, que es la situación usual, se trata de un proceso con un alto coste. Además, la energía necesaria para producirlo es siempre mayor que la generada en forma química [27].

f) Fotoquímicos

Los procesos fotoquímicos conforman un conjunto de técnicas innovadoras que consisten en generar hidrógeno a partir del agua usando procesos biológicos o semiconductores sólidos en procesos de fotocatalisis [28]. Los procesos biológicos se basan en la obtención de hidrógeno por medio de la fotosíntesis realizada por algas verdes [29]. Esta técnica ha reportado eficiencias fotónicas de hasta el 80%, y como los organismos utilizados para producir la fotosíntesis de hidrógeno suelen ser anaerobios, la eliminación del medio de reacción del oxígeno producido durante la descomposición del agua ha presentado un reto tecnológico que ha requerido de muchos esfuerzos de investigación. Sin embargo, las investigaciones no han informado sobre los procesos metabólicos celulares y de reacción que actúan en este tipo de tecnología, para así poder ser implementados a escala industrial. Por otro lado, la fotocatalisis es una reacción fotoquímica que convierte la energía luminosa en energía química de un catalizador que suele ser un material semiconductor que acelera la velocidad de reacción [30]. Esta se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz entre el semiconductor y la solución acuosa contaminada. Donde la conductividad aumenta con la temperatura y se genera un par de electrón-hueco, ocurriendo la adsorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie.

g) Fotocatalisis

La fotocatalisis es una técnica ampliamente estudiada para la eliminación o transformación de contaminantes y generación de combustibles alternos [22]. Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), la fotocatalisis se define como la aceleración de una reacción química por la actuación de un

catalizador sólido que es activado mediante la excitación electrónica debido a la incidencia luminosa de un determinado contenido energético.

1.2.1.1 Colores del hidrógeno

Existen diferentes fuentes y rutas para el hidrógeno tal como se mencionó anteriormente. Todos los procesos por los cuales se produce el hidrógeno pueden categorizarse asignando una etiqueta de color y de acuerdo con la ruta elegida para producir hidrógeno determinará si se describe con los colores gris, azul, verde, marrón o rosa. Estos etiquetas de color denomina el proceso de producción de hidrógeno [31].

- a) **Hidrógeno gris** se obtiene a partir del reformado de metano con vapor, el CO₂ producido se libera a la atmósfera.
- b) **Hidrógeno azul** se obtiene mediante el reformado de metano con vapor, pero el CO₂ se captura y almacena en cierto sistema.
- c) **Hidrógeno verde** se obtiene mediante la electrólisis del agua o vapor utilizando la electricidad obtenida de una fuente renovable como la eólica o solar.
- d) **Hidrógeno rosa** se obtiene por la electrólisis del agua cuando la electricidad procede de la energía nuclear.
- e) **Hidrógeno marrón** se obtiene a partir del carbón mediante la gasificación, pero es un proceso muy contaminante que libera CO₂ a la atmósfera.

El describir el hidrógeno por color permite conocer la fuente y las emisiones de carbono asociadas que conlleva el método de producción. Sin embargo, siendo el hidrógeno considerado un combustible futurista que promete estar libre de emisiones de carbono, es el hidrógeno verde el más respetuoso con el medio ambiente y es la fotocatalisis una de las técnicas por las cuales se puede obtener.

1.3 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis puede ser definida como la aceleración de una reacción por la presencia de un catalizador activado mediante luz. Ésta puede ser clasificada en dos tipos: homogénea y heterogénea. La fotocatalisis homogénea se realiza en una sola fase y en este proceso, el catalizador está en solución con los reactivos. Mientras que la fotocatalisis heterogénea interviene más de una fase, por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos o productos están en forma líquida o gaseosa [32].

El desarrollo de esta técnica data en 1970 por Lyon, quien buscaba describir la oxidación parcial de alcanos e hidrocarburos olefínicos [33]. Posteriormente en 1972, Fujishima y Honda [34], lograron la separación fotocatalítica del agua por electrodos de TiO₂. Y en 1977, los investigadores Frank y Bard usaron TiO₂ para descomponer cianuro en agua iniciando con el interés de la fotocatalisis con aplicaciones al ambiente [35]. El particular interés sobre

los procesos de fotocatalisis se debe principalmente a que presentan una tecnología eficiente y prometedora, considerada verde, que, además de poder producir hidrógeno, permite el tratamiento de contaminantes en el agua y aire, y es una forma de utilizar la energía solar o la iluminación interior artificial que se tiene de manera abundante en el mundo.

1.3.1 Mecanismo de la fotocatalisis

Según la definición de fotocatalisis, ésta consiste en acelerar las reacciones de oxidación y reducción en presencia de un catalizador que usualmente es un sólido semiconductor.

El proceso de activación del semiconductor, comúnmente denominado como fotocatalizador, se realiza cuando los electrones localizados en la banda de valencia (BV) absorben energía electromagnética y se promueven a la banda de conducción (BC). La energía necesaria para que se pueda realizar este proceso depende de la energía de banda prohibida la cual determina la longitud de onda que puede absorber el semiconductor empleado como fotocatalizador. Cuando los electrones son excitados a la BC dejan un espacio vacío en la BV que se comporta como una carga positiva, denominada hueco (h^+). Así, la iluminación de un semiconductor con una longitud de onda apropiada produce simultáneamente ambas especies portadoras de carga, electrones y huecos, que son capaces de realizar reacciones de reducción y/o oxidación. Finalmente, existe un proceso de recombinación del par electrón-hueco generado, el cual puede producir calor o luminiscencia según el mecanismo de relajación. La figura 1.1 presenta el proceso del mecanismo de fotocatalisis.

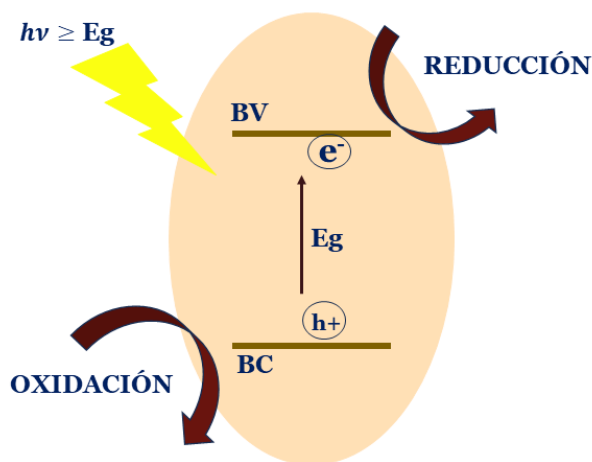


Figura 1.1 Esquema general del mecanismo de la fotocatalisis.

Existen diversos factores que afectan la actividad fotocatalítica. El valor de la energía de la banda prohibida del semiconductor es uno de los más importantes, ya que esto determinará la menor longitud de onda a partir de la cual absorbe la luz. La longitud de onda e

intensidad de la luz, la temperatura, el pH, son algunos parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso fotocatalítico.

1.3.2 Producción fotocatalítica de hidrógeno

Una de las maneras en la cual se puede obtener hidrógeno mediante procesos fotocatalíticos es mediante la división de la molécula del agua. La división de la molécula del agua es un proceso químico endotérmico que descompone las moléculas de agua en oxígeno e hidrógeno, y para llevarlo a cabo, requiere de una energía libre de Gibbs de 237 kJmol^{-1} [36]. Este proceso es considerado como verde ya que, para generar hidrógeno como combustible, se emplean recursos sostenibles como el agua y la energía solar.

La división fotocatalítica de la molécula del agua para la generación de hidrógeno, se describe de manera general mediante la siguiente ecuación:



La ecuación 1 tiene una reacción de evolución de hidrógeno (HER) y una reacción de evolución de oxígeno (OER). En esta reacción, las moléculas de agua son reducidas por electrones para formar H_2 y oxidadas por huecos para formar O_2 , lo que conlleva a que el agua se divida por completo [37].

Uno de los mayores desafíos en este proceso es la rápida recombinación de cargas. Por lo que las propiedades del fotocatalizador serán clave para poder llevar a cabo el proceso de una manera más eficiente.

1.3.3 Semiconductores

Los procesos fotocatalíticos se basan en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución ya sea en fase líquida o gaseosa. Por tanto, la cantidad de hidrógeno producido depende de manera importante de las propiedades estructurales, electrónicas, además, de las etapas en la absorción de fotones, separación y migración de cargas y las reacciones superficiales.

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales [38]. El modelo de bandas de energía de un semiconductor consiste en la descripción de las energías que tienen o pueden tener los electrones del semiconductor. De forma similar a lo que ocurre en el pozo de potencial y en el modelo cuántico del átomo, los átomos del cristal crean una función potencial que provoca que la energía y el momento de los electrones estén cuantificados por lo que solo están permitidos ciertos valores.

Las bandas de energía son los niveles modificados a través de los cuales se mueven los electrones en una red y están divididas en dos por una brecha denominada banda prohibida

(Eg). La figura 1.2 muestra las bandas de energía, en donde la banda inferior denominada banda de valencia (BV), contiene electrones que participan en uniones atómicas mientras que la superior o banda de conducción (BC), contiene electrones involucrados en las reacciones eléctricas. Entonces, bajo irradiación de fotones, con una energía igual o mayor que el intervalo de BP, los electrones (e^-) en la parte superior de la BV se excitan hacia la parte inferior de la BC, quedando algunos huecos (h^+) en la parte superior de la BV. Por lo tanto, existen dos tipos de portadores en los semiconductores que impulsan la actividad fotocatalítica. Estas reacciones ocurren en la superficie de los semiconductores, los electrones pueden reducir la cantidad de aceptores de electrones como O_2 y H_2O , y al mismo tiempo, los huecos pueden recombinarse con H_2O para formar O_2 [39].

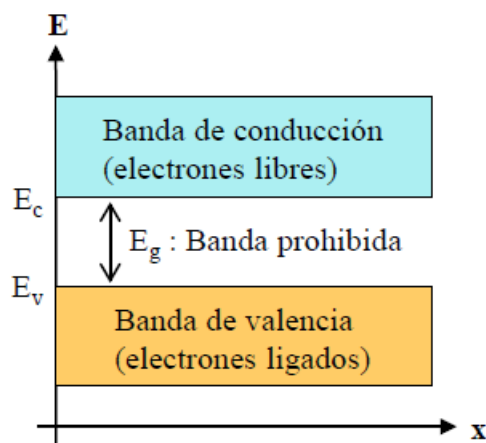


Figura 1.2 Bandas de energía de semiconductores [40].

La figura 1.3 presenta el potencial redox de semiconductores usuales en solución acuosa comparados con el electrodo normal de hidrogeno (NHE por sus siglas en inglés Normal Hydrogen Electrode) y con respecto al vacío. Por lo tanto, el nivel inferior de la BC del fotocatalizador debe ser más negativo que el potencial redox de H^+/H_2 (0V), y el potencial redox de la BV es más positivo que el de O_2/H_2O . Así, para llevar a cabo el proceso de división de la molécula del agua, la energía mínima de la BP de los fotocatalizadores semiconductores debe ser de 1.23 eV.

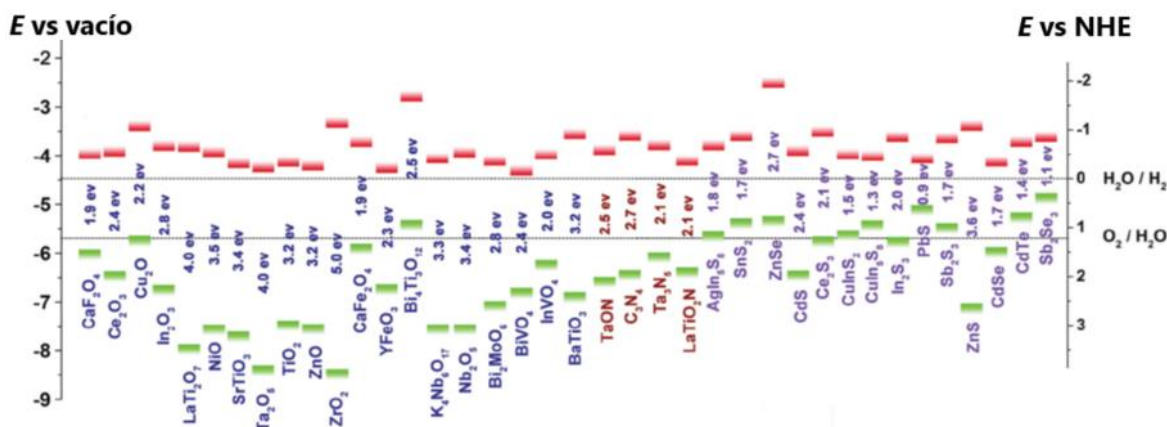


Figura 1.3 Bandas prohibidas y posiciones de borde de banda con respecto al nivel de vacío y NHE para algunos semiconductores [40]. Las líneas rojas representan los bordes de la BC y las líneas verdes los bordes de la BV.

Los semiconductores que podrían ser considerados como útiles para fotocatalisis, son aquellos que tienen una banda prohibida de energía comparable a la de los fotones de luz visible, es decir, una energía menor a 3.5 eV [41]. Así, es de nuestro interés poder diseñar materiales fotocatalizadores que permitan aprovechar mejor la energía y a su vez, mejorar la transferencia de las cargas fotogeneradas para reducir el tiempo de recombinación en el proceso fotocatalítico.

1.4 Materiales Semiconductores: Espinelas

Existen materiales cuya estructura ha sido de interés para los investigadores debido a las versátiles propiedades que presentan. Las espinelas son minerales que tienen la fórmula general AB_2O_4 , donde A es un catión divalente y B es un catión trivalente. Los óxidos AB_2O_4 de estructura espinela están asociados con muchos entornos geológicos, desde aluminatos, ferritas y cromitas en rocas metamórficas, sedimentarias e ígneas de la corteza terrestre, hasta formas de ortosilicatos de alta presión en el manto terrestre. Tienen una red cúbica centrada en las caras (fcc) con grupo espacial Fd-3m. Así, los aniones de oxígeno forman un arreglo compacto aproximadamente cúbico, donde los cationes se distribuyen en un sitio tetraédrico y dos sitios octaédricos por unidad de fórmula de acuerdo con el esquema general



donde $(A_{n/2} B_{1-n/2})_2$ representan cationes en sitios octaédricos. La variable n se refiere al parámetro de inversión. A baja temperatura, se puede adoptar dos configuraciones ordenadas de la estructura espinela, la configuración normal $n = 0$ y la inversa $n = 1$. A elevadas temperaturas, los cationes se distribuyen al azar en el sitio tetraédrico y octaédrico. Un valor de $n = 2/3$ correspondía a una distribución completamente aleatoria de A y B sobre los tres sitios de cationes por unidad de fórmula. En las espinelas cúbicas AB_2O_4 , donde A y B son iones de metales de transición, el efecto Jahn-Teller (JT) puede surgir de los sitios A o B o de ambos. El estado electrónico más bajo puede ser un doblete o un triplete [42, 43].

1.4.1 Espinela normal e inversa

Las estructuras espinelas tienen como fórmula general $A^{2+}B_2^{3+}O_4$, donde A y B representan los cationes divalente y trivalente, respectivamente (Figura 1.4). Sin embargo, la variedad de este tipo de estructuras puede ser representada de la siguiente manera:



En donde la expresión dentro de los paréntesis y corchetes representan los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente. Los valores $n = 0, 2/3$ y 3 , corresponden a espinelas que se denominan normal, aleatoria e inversa, respectivamente [44]. En una celda unitaria de una estructura espinela, se tienen que ocho del total de 64 sitios tetraédricos y 16 de los 32 sitios octaédricos están ocupados por cationes. De acuerdo con este argumento, una espinela normal $(A)[B_2]O_4$ se forma cuando todos los sitios tetraédricos y octaédricos están ocupados exclusivamente por cationes divalentes y trivalentes, respectivamente. Ahora, desde el punto de vista en donde se relaciona el radio, esto debería denominarse anormal ya que, por el contrario, el sitio tetraédrico más pequeño debería favorecer a los cationes trivalentes con menor tamaño, mientras que el sitio octaédrico debería favorecer a cationes divalentes con mayor tamaño. Por otro lado, la fase espinela inversa se forma cuando los iones trivalentes llenan los ocho sitios tetraédricos y los ocho divalentes, los ocho trivalentes restantes ocupan los sitios octaédricos. Mientras que una distribución aleatoria de cationes se formula como $(A_{1/3}B_{2/3})[A_{2/3}B_{4/3}]O_4$.

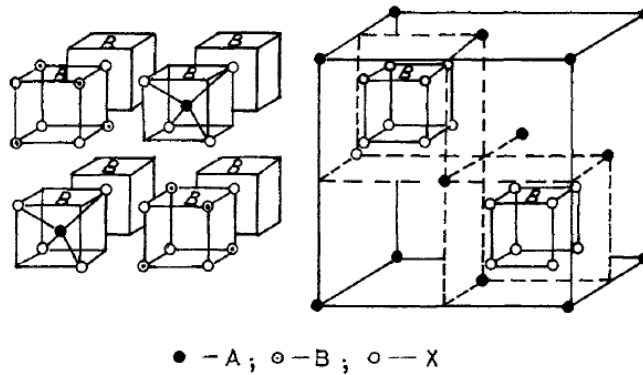


Figura 1.4 Estructura espinela. Los sitios A y B corresponden a los cationes de los sitios tetraédrico y octaédrico en la estructura [42].

1.4.2 Propiedades de las estructuras espinela

Las estructuras espinela poseen propiedades importantes tales como estabilidad térmica, alta resistencia química y mecánica, pueden ser obtenidas a bajas temperaturas, por mencionar algunas. Estas propiedades han permitido que estas estructuras se conviertan en materiales prometedores para aplicaciones como catalizadores, electrónicos, ópticos y cerámicos.

Las estructuras espinela se dividen en diversos grupos de acuerdo con el catión trivalente. Se tienen espinelas de aluminio (MAl_2O_4), hierro (MFe_2O_4), cromo (MCr_2O_4), cobalto (MCo_2O_4), galio (MGa_2O_4), indio (MIn_2O_4), entre otros. Entre las estructuras espinelas de aluminio está el aluminato de magnesio ($MgAl_2O_4$), que es un material con estructura

espinela que usualmente adopta una distribución normal [45]. Este material presenta propiedades como una baja densidad, un alto punto de fusión, resistencia contra ataques químicos y resistencia a altas temperaturas. Y debido a estas propiedades, se ha usado en aplicaciones como material refractario [46], capacitor cerámico [47], sensores de humedad [48], catalizador [49] o soporte catalizador [50] y material estructural en reactores de fusión [51]. El aluminato de zinc ($ZnAl_2O_4$), el cual es un compuesto formado por la combinación de alúmina y óxido de zinc, es un óxido ternario que cristaliza en una estructura espinela. La forma natural de este compuesto se conoce como gahnita en donde todos los átomos de zinc están en el sitio tetraédrico y todos los iones de aluminio están en los sitios octaédricos de la red FCC de átomo de oxígeno [52, 53, 54]. Este material presenta diversas propiedades como una amplia banda prohibida de energía, alta estabilidad química y térmica, alta eficiencia de fluorescencia, resistencia mecánica mejorada, revestimiento antirreflectante de capa de ventana en las celdas solares, transmitancia óptica, baja acidez superficial y altas propiedades fotocatalíticas. Estas propiedades han permitido que estos materiales sean usados en el campo de dispositivos fotoelectrónicos, pantallas de electroluminiscencia, recubrimientos ópticos, fósforos y catalizadores eficientes. El aluminato de cobre ($CuAl_2O_4$) comúnmente cristaliza en estructuras tipo espinela inversa y posee propiedades electrónicas, magnéticas y catalíticas, además de que es ampliamente utilizado en la industria como pigmentos cerámicos, recubrimientos y catalizadores [55, 56].

Los materiales convencionales con estructura espinela se utilizan ampliamente en el área de la fotocatálisis debido a las propiedades que estas presentan. Ya que, en este tipo de procesos, el material llamado fotocatalizador debe poseer estabilidad y actividad a largo plazo en cualquier entorno químico que dependa de su fase cristalina, morfológica y tamaño. Además, debido a los procesos redox que se llevan a cabo, los fotocatalizadores deben resistir a la fotocorrosión. Así, el buscar materiales con estructura tipo espinela que puedan ser aplicados en procesos fotocatalíticos es de interés en la investigación.

1.5 Producción fotocatalítica de hidrógeno usando materiales con estructura espinela

Los fotocatalizadores con estructura espinela han sido evaluados para la producción fotocatalítica de hidrógeno en diversos trabajos de investigación. La tabla 1.1 compara distintos fotocatalizadores con estructura espinela usados para la producción fotocatalítica de hidrógeno. Es importante mencionar que, los experimentos que se comparan se llevaron a cabo en diferentes tiempos de experimentación, además, se llevaron a cabo con agentes de sacrificio. De acuerdo con lo reportado, la muestra $ZnGa_2O_4$ produce $3989 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ usando trietanolamina (TEOA) como agente de sacrificio en 2h. A pesar de la alta producción de hidrógeno obtenida con estos materiales, se observa que el uso de agentes de sacrificio favoreció la tasa de generación. Además, en los trabajos mostrados en la tabla, el desempeño fotocatalítico se atribuye a la simple estructura que conforma el fotocatalizador, ya que ésta,

promueve la fácil separación de pares fotogenerados y permite una mejor movilidad de las cargas.

Tabla 1.1 Comparación de fotocatalizadores con estructura espinela para producción fotocatalítica de hidrógeno.

Muestra	Agente de sacrificio	Tasa de generación de hidrógeno ($\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$)	Tiempo	Ref
ZnGa ₂ O ₄	10 vol.% TEOA	3989	2h	[57]
MgAl ₂ O ₄	0.15M TEOA	97	1h	[58]
Zn ₂ GeO ₄	0.25M Na ₂ SO ₃ and 0.35M Na ₂ S	620	11h	[59]
CoFe ₂ O ₄	0.1M Na ₂ SO ₄ and 0.1M NaOH	74		[60]
ZnFe ₂ O ₄	2vol% MeOH	354	8h	[61]
CoAl ₂ O ₄	Glycerol 10 vol%	810	9h	[62]
MgAl ₂ O ₄	None	64	2h	[63]

Debido a la constante búsqueda de obtener materiales eficientes para llevar a cabo procesos fotocatalíticos, los cuales a su vez sean fáciles de obtener y de bajo costo. El objetivo de este trabajo es sintetizar mediante una modificación a la ruta del sol-gel soluciones sólidas con estructura tipo espinela. Para determinar el efecto de las concentraciones, éstas fueron variadas de tal manera que $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0). Además, para observar el efecto de la temperatura, las muestras se calcinaron hasta 700°C , 800°C y 900°C durante 6h. Esta ruta de síntesis permitió obtener materiales con estructura tipo espinela a partir de una fácil ruta de síntesis en donde se usa agua como solvente. Las propiedades de los materiales creados se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia por energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés), Branauer-Emmett-Teller (BET) y espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR. También, caracterizar las propiedades electroquímicas de los materiales sintetizados mediante voltamperometría lineal, voltamperometría cíclica, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica. Finalmente, caracterizar su desempeño en procesos fotocatalíticos tales como la producción de hidrógeno mediante la división de la molécula del agua.

1.6 Fotodegradación de colorantes

Los procesos de oxidación avanzada (POA) son ampliamente empleados para el tratamiento y desinfección de las aguas. Estos métodos se basan en la formación de especies químicas altamente reactivas, como los radicales hidroxilo ($\text{HO}\bullet$), que son capaces de oxidar y mineralizar la mayor parte de las moléculas orgánicas, dando lugar a CO_2 e iones

inorgánicos. Existen distintos modos de producir estos radicales hidroxilo, entre los cuales se encuentran métodos basados en la fotólisis del H_2O_2 y el O_3 , la fotocatalisis heterogénea, basada en el uso de un semiconductor de banda ancha, y los procesos homogéneos Foto-Fenton, producidos por adición de H_2O_2 a sales de hierro disueltas.

1.6.1 Azul de metileno

El cloruro tetrametilitionina ($C_{16}H_{18}N_3CS$) comúnmente conocido como azul de metileno (MB por sus siglas en inglés), es un colorante aromático heterocíclico, que forma parte de los colorantes tiazina. Tiene forma de cristales muy finos de color verde oscuro con brillo bronceado en su estado sólido, pero en su estado líquido, presenta un color azul fuerte. Debido a su composición química, genera impactos importante en los ecosistemas al incorporarse con agua afectando no solo a la cadena alimenticia sino a la flora y fauna. Además, es altamente reactivo debido a que tiene la habilidad de aceptar y donar iones de hidrógeno.

Se han reportado fotocatalizadores con estructura espinela usados en la fotodegradación de colorantes tales como azul de metileno. La tabla 1.2 muestra materiales con estructura espinela sintetizados mediante diferentes rutas y usados para llevar a cabo procesos de fotodegradación de colorantes con concentraciones que van desde 10ppm a 15ppm. Los porcentajes de fotodegradación muestran que este tipo de estructuras permite una decoloración optima de hasta un 99% usando como fuente de luz un simulador solar [64].

Tabla 1.2 Comparación de fotocatalizadores con estructura espinela usados para la fotodegradación del colorante de azul de metileno.

Muestra	Ruta de síntesis	Condiciones experimentales	Fotodegradación (%)	Ref
$MgAl_2O_4$	Sol-gel	15ppm 180min Lámpara halógeno	40%	[65]
$MgAl_2O_4$	Co-precipitación	10 ppm 160 min	80%	[66]
MAl_2O_4 (M= Ni, Cu, Zn)	Sol-gel autocombustion	Luz UV	95%	[67]
$ZnAl_2O_4:Ce$	Co-precipitación	Luz UV	99%	[68]
$ZnAl_2O_4:Dy^{3+}$	Combustión	10ppm 180min Luz visible	87%	[69]

BaAl₂O₄:Nd³⁺	Combustión	15 ppm Simulador Solar	99%	[64]
CuAl_{2-x}Bi_xO₄ (x=0, 0.1, 0.3, 0.5 y 0.1)	Combustion	10ppm Luz UV	99.7%	[70]
Bi₇O₃I₃ - MgAl₂O₄	Ultrasonido- solvotermal	10ppm 120min Simulador solar	96%	[71]

Capítulo 2

Metodología

2.1 Síntesis de materiales con estructura espinela

2.1.1 Método de Sol-gel

El método de sol-gel es una ruta de síntesis desarrollada como una alternativa tecnológica para la preparación de vidrios cerámicos a temperaturas considerablemente bajas [72]. Actualmente el proceso ha mejorado y se ha orientado para poder obtener materiales con tamaño de partícula nanométrico. El proceso consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación. En la hidrólisis se obtiene una suspensión de aspecto similar a una disolución cuyo contenido son partículas de tamaño menor a 100nm. Después, en la condensación se forma un gel sólido cuya consistencia dependerá de las condiciones de secado. Las condiciones de la reacción inicial como la temperatura y la velocidad de hidrólisis y condensación determinaran el tipo de estructuras formadas tanto como del sol como del gel. Otro parámetro importante, es el envejecimiento que es el tiempo entre la formación del gel durante el secado. También, el proceso y condiciones de secado determinará la estructura del producto. Como resultado de un producto seco puede obtenerse un xerogel o aerogel. Los xerogeles se obtienen mediante la evaporación del solvente y agua, mientras el líquido se evapora la estructura del gel se colapsa. Por otro lado, los aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas en donde el incremento de la presión y temperatura supera el punto crítico.

Los fotocatalizadores con estructura espinela fueron sintetizados mediante una modificación del método de sol-gel. Para ello se realizó el correcto cálculo estequiométrico para obtener 1g de $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0 % atómico. En una parrilla de agitación magnética, se coloca un vaso de precipitado con 50 mL de agua desionizada, en donde se calienta y agita de manera constante. Al llegar a los $50\text{ }^\circ\text{C}$, se agrega ácido cítrico, que es usado como agente quelante, nitrato de aluminio ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), acetato de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) y nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$). Para concentraciones donde $x = 1.0$ y 0.0 , $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ o $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, puede ser omitido según sea el caso. Se colocaron los reactivos uno a uno, y fueron agregándose una vez que el anterior haya sido disuelto. Después se incrementó la temperatura hasta $70\text{ }^\circ\text{C}$ y al llegar a ésta, se ajustó el pH a 8 con una solución al 24% de NH_4OH . La temperatura y agitación se mantuvieron durante 120min. Pasado ese tiempo, se retiró la solución de la parrilla y se dejó en envejecimiento durante 12h. Después del envejecimiento, la temperatura de las soluciones se incrementa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantiene durante 180 min hasta obtener un xerogel. Posteriormente, el xerogel

obtenido se recolecta para posteriormente molerlo con ayuda de un mortero de ágata. Finalmente, el polvo obtenido de esta molienda se lleva a tratamiento térmico durante 6h. Se realizaron 3 tratamientos térmicos, 700 °C, 800 °C y 900 °C para cada concentración, por lo que se tiene la muestra $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ calcinada a 700 °C, 800 °C y 900 °C, es decir, se tienen 3 muestras con la misma concentración pero con distinto tratamiento térmico. Del mismo modo para el resto de las muestras. La figura 2.1 muestra los pasos seguidos antes del envejecimiento para la muestra $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ a 700 °C. Las muestra obtenidas se nombraron según la concentración de iones de Zn e iones de Cu contenidos en las muestras, seguido de la temperatura a la cual se les realizó el tratamiento térmico.

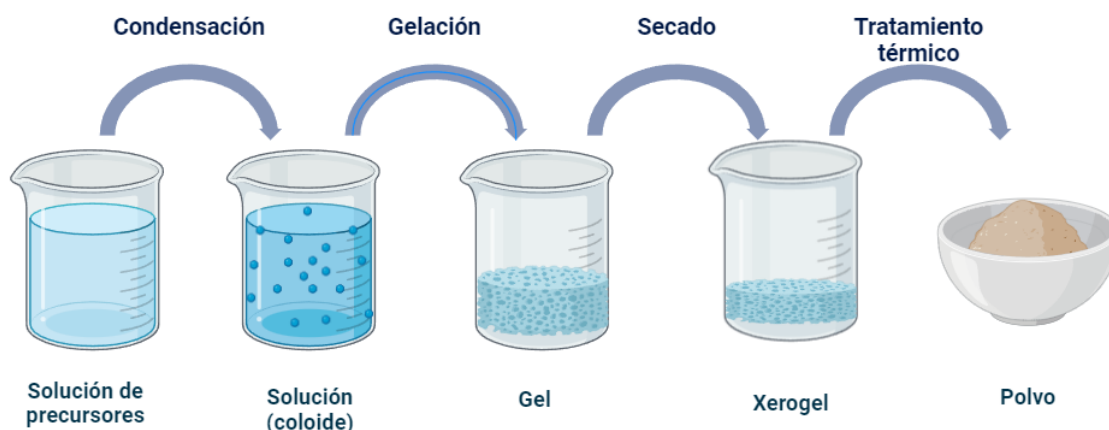


Figura 2.1 Pasos de la ruta de síntesis para la fabricación de las muestras $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0 .

2.2 Caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se ha empleado para la determinación de fases cristalinas a partir de los espectros de difracción (difractogramas) para cada una de las muestras sintetizadas.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron a temperatura ambiente, con radiación monocromática $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.54184\text{\AA}$) de un difractómetro D2 Phaser, Bruker con rango $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó la caracterización morfológica de los materiales. Esta técnica permite la observación y caracterización

superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado.

El análisis se llevó a cabo mediante el uso de un MEB de emisión de campo JSM7800F. No se realizó alguna preparación especial de las muestras.

2.2.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva

El estudio elemental se realizó mediante Espectroscopia por Energía Dispersiva (EDS), mediante el uso del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM7800F, donde se utilizó un detector Oxford Instruments X-Max 80.

2.2.4 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Los espectros FT-IR de las muestras sintetizadas fueron obtenidos usando un espectrómetro Cary 670 acoplado con un espectrómetro Cary 620 de Agilent Technologies en la región de 400–4000 cm^{-1} .

2.2.5 Área Superficial (BET) por Fisisorción de Gases

El área superficial fue obtenida con analizador de área de superficie Autosorb-iQ-MP/XR Quantachrome Instruments. Las muestras fueron desgasificadas a 300°C y analizadas mediante el método BET multipunto con un rango de presión relativa de 0.05 – 0.3 (P/P_0).

2.2.6 Propiedades Ópticas

Las propiedades ópticas del material se analizaron mediante reflectancia difusa UV-Vis (DRS) mediante el uso del espectrofotómetro Cary 500 UV-Vis-NIR Agilent Technologies en un rango de 200-1800nm usando la esfera integradora. Todas las mediciones ópticas se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

2.2.6.1 Determinación de ancho de banda óptico

A partir de los datos obtenidos de los espectros UV-Vis-NIR, se determinó el ancho de banda prohibida (E_g) para los materiales creados. La estimación de este valor se obtuvo mediante la técnica de Tauc Plot [73] a partir de la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^{2/n} = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν la frecuencia de la luz, A es constante de absorción y E_g es la energía de banda prohibida. Por otro lado, el exponente n corresponde al tipo de transición electrónica cuyo valor puede ser 1/2, 2, 3/2 y 3, para transiciones directas permitidas, indirectas permitidas, directas prohibidas e indirectas prohibidas, respectivamente. El valor de E_g se obtiene a partir de la extrapolación de la porción lineal de la gráfica correspondiente $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$.

2.2.6.2 Cálculo de potenciales de banda de conducción y banda de valencia

Los niveles de energía de las soluciones sólidas sintetizadas se obtuvieron mediante el cálculo de los potenciales de oxidación y reducción a través de la teoría de la electronegatividad de Mulliken y usando el valor de ancho de banda prohibido estimado.

A partir de las ecuaciones:

$$E_{BC} = \chi - E_e - \frac{1}{2} E_g \quad (5)$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad (6)$$

Donde E_{BC} y E_{BV} corresponde a la energía de posición para la banda de conducción y valencia, respectivamente. χ corresponde a la electronegatividad del semiconductor, E_e es la energía de los electrones libres en la escala del hidrogeno (4.5 eV) y E_g es el ancho de banda prohibida del semiconductor.

2.2.7 Electroquímica

Las pruebas electroquímicas fueron llevadas a cabo en un potenciostato BioLogic SP-150 en un sistema de tres electrodos utilizando los materiales preparados en este trabajo como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y platino (Pt) como contraelectrodo. Los electrodos de trabajo (**figura 2.2**) se prepararon usando los materiales sintetizados. El proceso de fabricación se describe en el apéndice B. El arreglo experimental de tres electrodos se muestra en la figura 2.3, con el cual se hicieron pruebas tales como voltamperometría lineal, voltamperometría cíclica, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Para las pruebas, se usaron dos tipos de electrolito. Una solución de fosfatos o PBS (pH = 7.4) y una con 0.1M de KCl y 4.0mM de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$.



Figura 2.2 Sistema de tres electrodos para realizar experimentos de electroquímica. Los materiales sintetizados se usaron para crear electrodos de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y platino (Pt) como contraelectrodo.

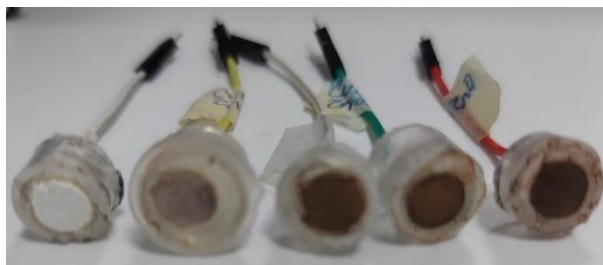


Figura 2.3 Electrodo de trabajo fabricados a partir de las muestras sintetizadas.

La voltamperometría de barrido lineal (LSV) se llevó a cabo en 25 mL de PBS. LSV se obtuvo en dirección catódica de 0.0 a 2.0 V con un rango de exploración de 50 mV/s. La voltamperometría cíclica se realizó con $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. Los datos informados se registraron después de una exploración previa sucesiva en el rango de -1,5 a 1,5 V a una velocidad de exploración de 50 mV/s hasta que se obtuvieron las curvas estables. La cronoamperometría para la prueba fotoelectroquímica se realizó a potencial de circuito abierto bajo irradiación de luz (365nm) con ciclos de encendido/apagado de 30 s. La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para obtener los diagramas de Mott-Schottky utilizando el sistema de muestra de tres electrodos en el barrido de frecuencia de 1 Hz a 200 kHz para todas las muestras.

2.3 Producción fotocatalítica de hidrógeno

La actividad fotocatalítica de las soluciones sólidas sintetizadas se evaluó mediante experimentos para generación de hidrógeno. En un reactor pyrex se conectó una celda de cuarzo con un sistema de circulación de gas cerrado acoplado a un cromatógrafo de gases Shimadzu GC 2014 equipado con una columna Molecular Sieve 5a y un detector de conductividad térmica. Se utilizó nitrógeno de alta pureza como gas de acarreo. La figura 2.3 muestra el arreglo experimental para la evolución fotocatalítica de hidrógeno. El experimento comenzó al colocar 200 mL de agua desionizada con 50 mg del material fotocatalizador en el reactor. Los experimentos se llevaron a cabo sin agente de sacrificio. El reactor se dejó en oscuridad y se burbujeó con gas N_2 a través de la solución, además durante todo el experimento se mantuvo agitación constante y a temperatura ambiente. Se utilizó una lámpara de Hg ($\lambda=254$ nm, 4.4 mW/cm²) tipo lápiz. La cantidad de H_2 obtenido se analizó mediante el uso del cromatógrafo de gases registrando los gases producidos cada 5min durante los 180min que dura el experimento.

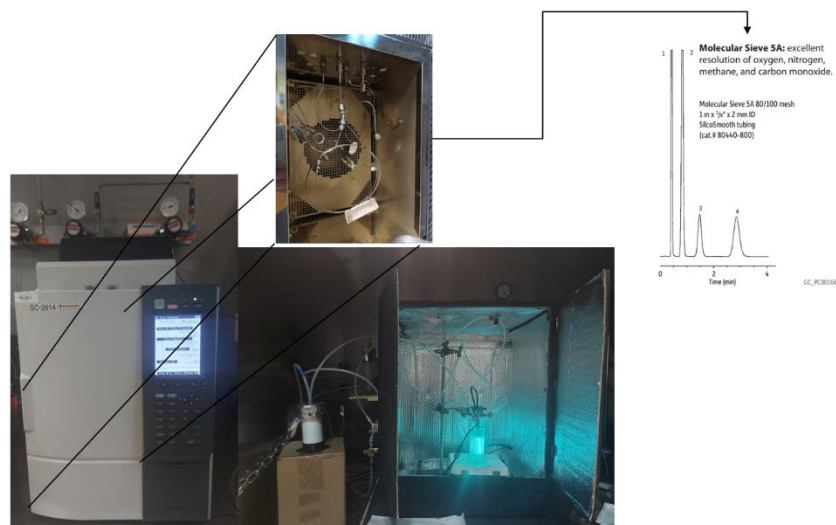


Figura 2.4 Configuración experimental para la evolución fotocatalítica de hidrógeno.

2.4 Fotodegradación de colorante

El colorante de azul de metileno (MB por sus siglas en inglés) se utilizó como molécula modelo para evaluar la actividad fotocatalíticas de los materiales sintetizados. Se preparó una solución madre del colorante a 15 mgL^{-1} en 200 mL de agua desionizada. Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de borosilicato. Luego, se dispersaron 1mg por 1mL de material fotocatalizador en un solución del colorante de azul de metileno. Posteriormente, se sonicaron durante 30 min en la oscuridad para lograr el equilibrio de adsorción-desorción. Después de los 30 min en oscuridad, se tomó una alícuota en el tiempo cero, se centrifugó y recolectó el sobrenadante para posteriormente medir el espectro de absorción. Posteriormente, la solución se irradió durante 180 min con dos fuentes de luz, energía solar y lámpara UV. La energía solar provino de un simulador solar Newport Oriel Sol3a y la lámpara UV tipo lápiz (254 nm, 4.4 mW/cm^2). Las soluciones se colocaron bajo la irradiación (solar o UV) a una distancia de 20 cm aproximadamente. Se tomaron alícuotas cada 15 min y fueron guardadas para posteriormente centrifugarlas. Al igual que la muestra $t = 0$, el sobrenadante de todas las alícuotas se analizó mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis (Cary 60) monitoreando la intensidad del pico máximo de absorbancia del colorante el cual se localiza aproximadamente a 665 nm.



Figura 2.5 Configuración experimental para la degradación del colorante de azul de metileno usando simulador solar como fuente de luz.

Los resultados de la intensidad de absorción se expresaron en gráficas C/C_0 vs tiempo, donde C y C_0 corresponden a las intensidades de absorción máxima a 665 nm en el tiempo t y en $t = 0$, respectivamente. También, el porcentaje de degradación se calculó según la siguiente ecuación:

$$D(\%) = 100 \times [(C_0 - C_t)/C_0] \quad (7)$$

Donde C_0 es la concentración inicial, C_t es la concentración en un tiempo t .

Capítulo 3

Resultados

3.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones DRX identifican fases cristalinas formadas en los materiales sintetizados los cuales se muestran en la figura 3.1. Se pueden observar picos de difracción de los planos (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) y (533). La figura 3.1a muestra los patrones DRX correspondientes a las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ ($x = 0.0$) a 700 °C, 800 °C y 900 °C. Se formaron fases cristalinas cúbicas pertenecientes al grupo espacial Fd-3m. Los picos característicos de los aluminatos de zinc ($ZnAl_2O_4$) con estructura tipo espinela se muestran en figura 3.1a, correspondientes a las cartas JCPDS No. 01-0710968. En todos los casos se puede observar que, conforme incrementa la temperatura, el grado de cristalinidad del material también incrementa. Se puede apreciar que a 700 °C ya se han formado las fases cristalinas, pero la cristalinidad del material es baja en comparación con las muestras calcinadas a 900 °C. En la figura 3.1b se muestran los patrones DRX correspondientes a las muestras $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ ($x = 0.1$) a 700 °C, 800 °C y 900 °C. Se puede observar un comportamiento similar a las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ donde se tiene la formación de la estructura tipo espinela de $ZnAl_2O_4$ sin la segregación de alguna otra fase. La figura 3.1c muestra los patrones DRX correspondientes a las muestras $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ ($x = 0.5$) a 700 °C, 800 °C y 900 °C. Se puede observar que, para la muestra con menor temperatura de tratamiento térmico, se presenta la segregación de la fase del CuO, correspondiente con la carta JCPDS No. 00-001-1117, la cual pertenece a un sistema monoclinico de óxido de cobre. Sin embargo, conforme se incrementa la temperatura de calcinación, la fase segregada desaparece. En la figura 3.1d se muestran los patrones de difracción correspondientes a las muestras $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ ($x = 0.9$) a 700 °C, 800 °C y 900 °C. En estas muestras, se puede observar la prevalencia del CuO para la muestra con tratamiento térmico de 700 °C, cuyos picos de difracción de CuO predominan mientras que los picos correspondientes a la estructura de espinela $CuAl_2O_4$ comienzan a formarse. Asimismo, se tiene que, a temperaturas mayores, 800 °C y 900 °C, la fase CuO disminuye y los planos correspondientes a la formación de la estructura espinela $CuAl_2O_4$ predominan, siendo la muestra a 900 °C la que presenta una mayor cristalinidad. La figura 3.1e muestra los patrones DRX correspondientes a las muestras $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ ($x = 1.0$) a 700 °C, 800 °C y 900 °C. La muestra con tratamiento térmico a 700 °C muestra picos de difracción correspondientes a CuO, siendo los planos (-111), (111), (-202) y (022) los que muestran mayor intensidad en comparación con el pico principal (311) correspondiente al aluminato de cobre ($CuAl_2O_4$) con estructura tipo espinela. Del mismo modo, las muestras a 800 °C y 900 °C presentan picos característicos de los aluminatos de cobre ($CuAl_2O_4$) cuya indexación

se relaciona con las cartas JCPDS No. 00-076-2295 que pertenecen a un sistema cristalino cúbico.

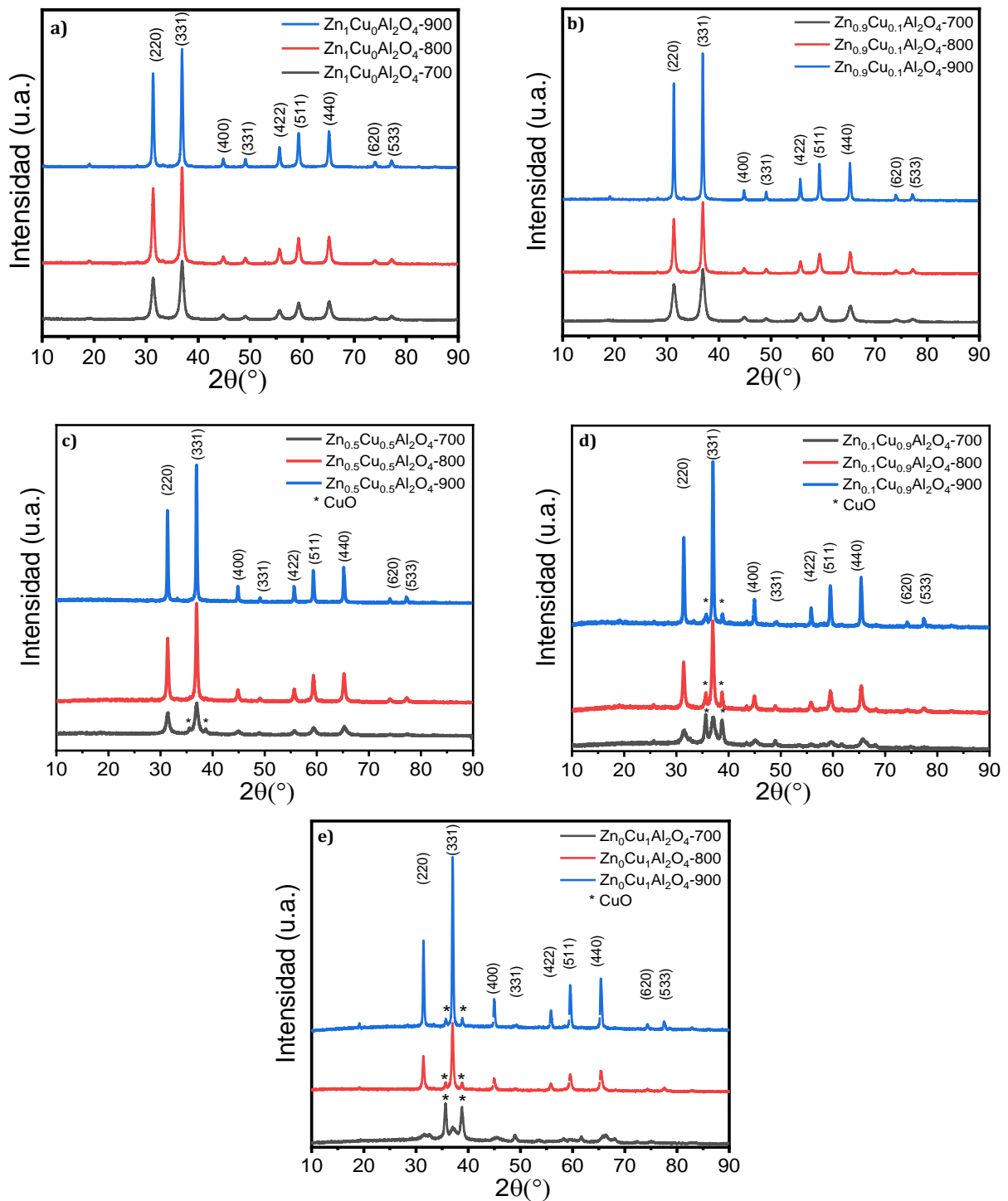


Figura 3.1 Patrones DRX para todas muestras sintetizadas y calcinadas a distintas temperaturas.

La figura 3.2 muestra una comparación de las diferentes temperaturas a las que se trató el CuAl_2O_4 con la finalidad de obtener una fase pura de este material. En esta figura también se muestra el patrón de difracción correspondiente a la muestra sin tratamiento térmico, es decir, el xerogel obtenido de la ruta de síntesis. Tal como se mencionó anteriormente, podemos ver que, conforme se incrementa la temperatura los planos (-111) y (111) correspondientes a la fase segregada de CuO disminuyen. Sin embargo, para la muestra a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ podemos apreciar una fase en $2\theta = 38^\circ$ correspondiente a la fase $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, la cual proviene de la ruta de síntesis por lo que a mayores temperaturas de tratamiento térmico es posible persista esa fase. Por tal, tenemos que la formación de la fase pura del CuAl_2O_4 no se logró obtener debido a la presencia de una segregación persistente hasta los $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

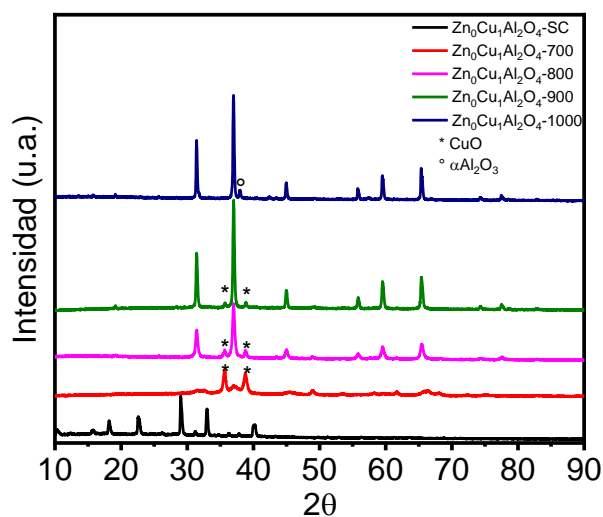


Figura 3.2 Patrones DRX de muestra $\text{Zn}_0\text{Cu}_1\text{Al}_2\text{O}_4$ sin calcinar y a diferentes temperaturas de calcinación.

La fase pura de ZnAl_2O_4 se logró, incluso a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (véase figura 3.1a) ya que a esa temperatura no se presenta fase segregada alguna, siendo la muestra a $900\text{ }^\circ\text{C}$ la que presenta una mayor cristalinidad. La figura 3.3 presenta una comparación entre los aluminatos de zinc y cobre a $900\text{ }^\circ\text{C}$, donde podemos ver que los planos correspondientes a la formación de la fase están presentes, incluyendo la segregación del CuO para CuAl_2O_4 .

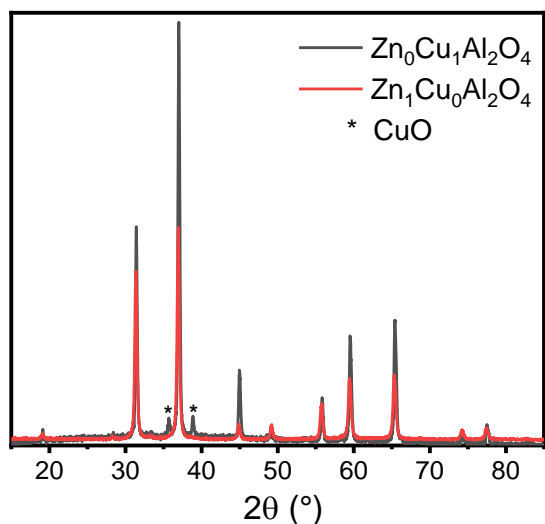


Figura 3.3 Patrones DRX comparativo entre aluminato de zinc ($ZnAl_2O_4$) y aluminato de cobre ($CuAl_2O_4$) calcinados hasta $900^\circ C$.

De los patrones DRX, también podemos concluir que conforme se incrementa la concentración de Cu^{2+} en las muestras, la segregación de esta fase es más evidente para las muestras con tratamiento térmico de hasta $700^\circ C$, y que conforme se incrementa la temperatura para estas, la segregación de esta fase disminuye y a su vez la intensidad del pico principal para cada patrón de difracción es más grande, así como su grado de cristalinidad. Por otro lado, la intensidad del pico del plano (311) disminuye al incrementar el porcentaje de Cu^{2+} , el cual casi es despreciable para la muestra Fig. 3.1e correspondiente al aluminato de cobre ($CuAl_2O_4$). Este comportamiento lo observaron T. Tangcharoen et al [31] en sus patrones DRX de aluminatos con estructura tipo espinela de Ni, Cu y Zn mediante el método de sol-gel.

De los patrones de difracción también se puede apreciar un desplazamiento en la posición de los picos conforme se incrementa la concentración de cobre a todas las temperaturas. La figura 3.4 presenta una comparación de las muestras con calcinadas a diferente temperatura. De manera general, se puede observar el desplazamiento hacia la derecha en la posición (311) en $2\theta=36.9^\circ$, lo cual indica que la formación de la solución sólida existe, debido a la incorporación de los iones de cobre en la matriz de $ZnAl_2O_4$. En la literatura, este desplazamiento lo atribuyen a la incorporación de un ion en la estructura. De Sousa Santos et al. [32], sintetizaron soluciones sólidas de aluminatos a base de cobre y zinc, e informaron que el desplazamiento al incrementar la cantidad de cobre en el sistema indica la sustitución de los iones de Zn^{2+} por iones de Cu^{2+} en la estructura debido a la diferencia entre los radios iónicos de estos [33]. Este desplazamiento confirma la formación de la solución sólida por sustitución.

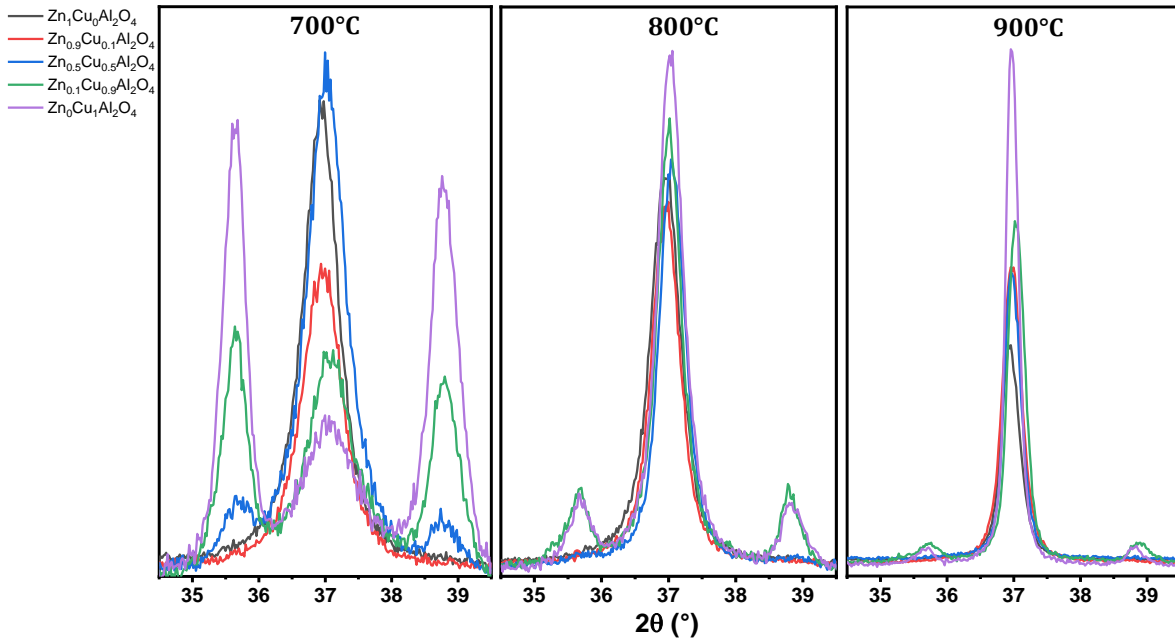


Figura 3.4 Patrones DRX de materiales $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0 calcinadas a tres distintas temperaturas en un rango $2\theta = 35^\circ$ a 40° .

3.1.1 Cálculo de tamaño de cristalito

El tamaño del cristalito se calculó a partir de la ecuación de Debye-Scherrer [74]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (8)$$

Donde D es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda del haz de rayos X incidente (0.154184nm), β es FWHM correspondiente al pico de difracción (311) y θ es el ángulo de difracción de Bragg en radianes. Según la literatura se sabe que conforme se incrementa la temperatura el tamaño del cristal incrementa. Así, se espera que el tamaño de cristal para las muestras calcinadas hasta 700°C sea más pequeño en comparación con las calcinadas hasta 900°C . La figura 3.5 presenta los resultados obtenidos para cada muestra con distinta concentración de cobre y su respectiva temperatura de concentración. Podemos observar que conforme se incrementa la temperatura de calcinación, el tamaño promedio del cristal se incrementa. Siendo la muestra de $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ calcinada hasta 900°C la que presenta mayor tamaño promedio de cristalito.

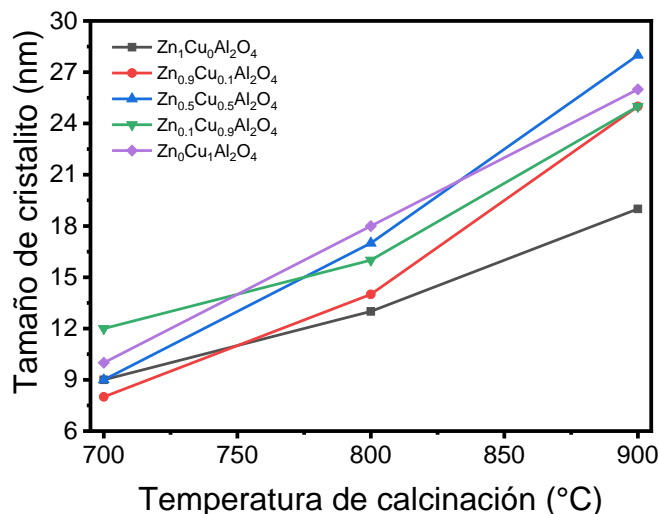


Figura 3.5 Tamaño de cristalito vs temperatura de calcinación para soluciones sólidas de $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0

3.2 Propiedades Ópticas

3.2.1 Espectroscopía UV-Vis-NIR

La figura 3.6 muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis-NIR obtenidos para las muestras a diferentes concentraciones de cobre y calcinadas a distintas temperaturas. De manera general, se puede observar para las tres temperaturas de calcinación estudiadas, bandas en el rango UV, visible e infrarrojo cercano. Estas bandas se atribuyen a la transferencia de carga entre los átomos de Cu-O y Cu^{2+} ; y su posición está directamente relacionada con el posicionamiento del cobre en los campos octaédricos y tetraédricos de la estructura, respectivamente [75]. Las bandas de 250 y 450 nm corresponden a transferencias entre oxígeno y las especies catiónicas en sitios octaédricos y tetraédricos [76], siendo las bandas en la región UV (250-290 nm) las que se atribuyen a las transiciones electrónicas fundamentales entre el O-Al, mientras que las bandas asociadas alrededor de 440-450 nm se relacionan a la transferencia de carga entre los sitios octaédricos que se ocupan por O y Cu^{2+} [77] [78]. La literatura también informa que los iones de Cu^{2+} relacionados a matrices octaédricas se muestran en bandas entre 700 y 900 nm, mientras que los relacionados a entornos tetraédricos se localizan entre 1300 y 1700 nm [79].

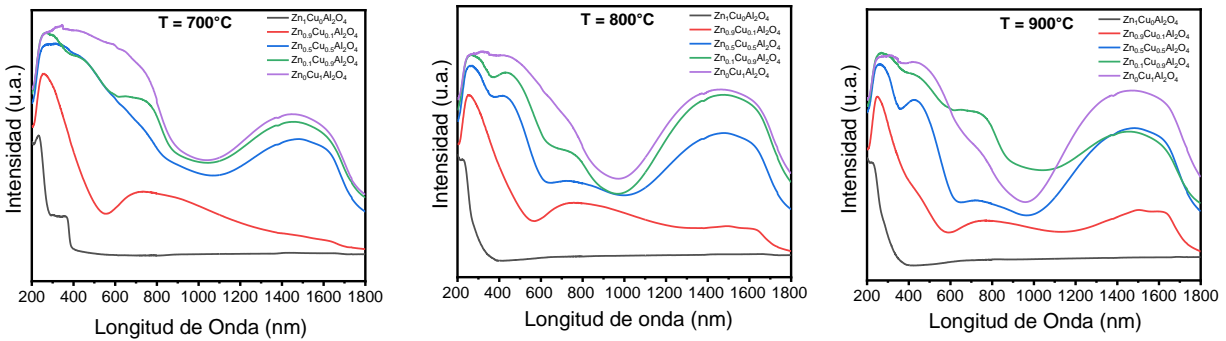


Figura 3.6 Espectros UV-Vis-NIR de soluciones sólidas de $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0 . Comparación de las distintas concentraciones a una misma temperatura de calcinación.

De acuerdo con lo anterior, observamos que las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ (figura 3.7) presentan una banda en el UV para todas las temperaturas de calcinación, siendo esta banda característica entre el oxígeno y las especies de aluminio (Al). Por otro lado, tenemos que la muestra $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ presenta bandas en el UV-visible e infrarrojo cercano. Las bandas en el UV-Visible corresponden a las transiciones entre O-Al (región UV), O-Cu y los iones de Cu^{2+} en los sitios octaédricos (región visible), y los iones de Cu^{2+} en sitios tetraédricos (región infrarrojo cercano). Por otro lado, las muestras con diferentes concentraciones de Zn y Cu presentan distintos comportamientos, de manera general se tiene que conforme se incrementa el porcentaje de Cu^{2+} en las muestras, las bandas en el visible y NIR se hace presentes para las tres temperaturas. Lo cual, indica que los cationes Cu^{2+} pueden ocupar sitios tanto tetraédricos como octaédricos en la estructura.

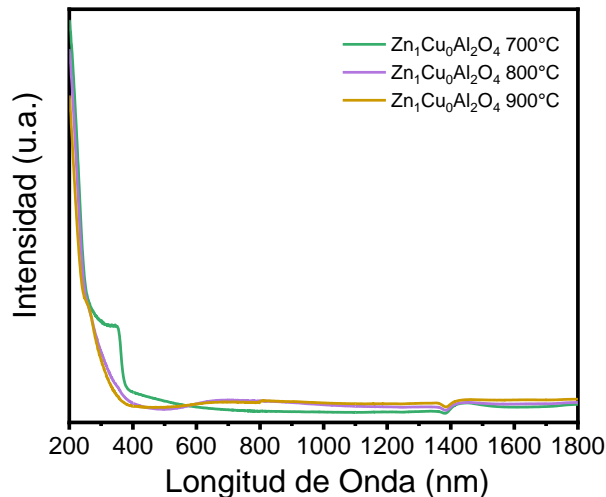


Figura 3.7 Espectros UV-Vis-NIR para muestra $Zn_1Cu_0Al_2O_4$. Comparación de las distintas las distintas temperaturas de calcinación a una misma concentración.

La muestra $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ (figura 3.8) presenta tres distintas bandas según la temperatura de calcinación; dos bandas, en UV y visible, para las tres temperaturas de calcinación estudiadas y una en el infrarrojo cercano para la temperatura de calcinación más alta. Las bandas en el UV corresponden a las transiciones entre O-Al y se mantienen para los tres tratamientos térmicos estudiados, mientras que la banda en el rango visible, correspondiente al posicionamiento del Cu^{2+} en sitios octaédricos, además de estar presente incrementa su intensidad conforme se incrementa la temperatura de calcinación. Por otro lado, a 800 °C y 900 °C se tienen bandas en el infrarrojo cercano correspondientes al posicionamiento del Cu^{2+} en sitios tetraédricos. Entonces, podemos ver cómo, para $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ a 800 °C, los iones de Cu^{2+} presentan un posicionamiento preferencial en sitios octaédricos mientras que a 900 °C presentan una preferencia en sitios tetraédricos. Así, podemos concluir que el incremento de temperatura del tratamiento térmico para esta muestra favorece que los iones de Cu^{2+} se posicionen en los sitios tetraédricos en la estructura.

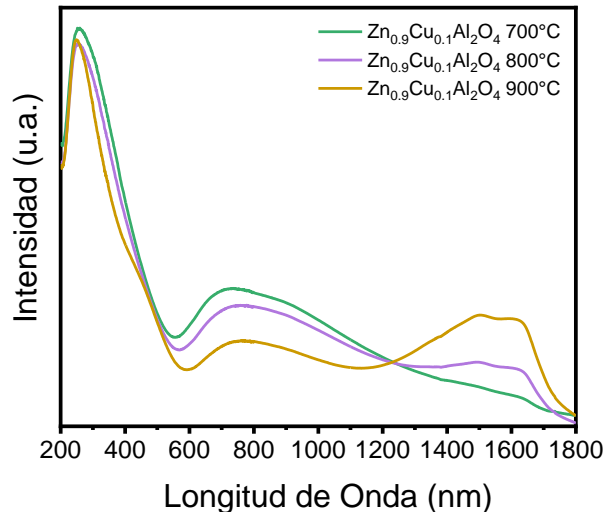


Figura 3.8 Espectros UV-Vis-NIR para muestra $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$. Comparación de las distintas las distintas temperaturas de calcinación a una misma concentración.

La muestra $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ (figura 3.9) presenta un comportamiento diferente. A una temperatura de calcinación de 700 °C, se muestra una banda ancha e intensa que abarca el rango del UV y visible, la cual corresponde a las transiciones de los iones de O-Cu en sitios octaédricos. También, se presenta una banda en el infrarrojo cercano la cual pertenece a las transiciones de los iones de Cu^{2+} en sitios tetraédricos. Por otro lado, para las muestras calcinadas hasta 800 °C y 900 °C existe un comportamiento similar entre ellas. Ambas, presentan una banda estrecha en el UV y visible, pertenecientes a las transiciones entre O-Al y O-Cu, respectivamente. Además, entre los 600 y 900 nm se presenta una pequeña banda que incrementa su intensidad conforme aumenta el incremento de la temperatura de calcinación, así como una banda con mayor intensidad en el infrarrojo cercano cuya intensidad también incrementa conforme el incremento de temperatura de calcinación.

Estas bandas se atribuyen al posicionamiento preferencial de los iones Cu^{2+} en los sitios octaédricos y tetraédricos, respectivamente. Por tanto, tenemos que la muestra $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ presenta transiciones entre O-Al y O-Cu, y que conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, la incorporación de los iones de Cu^{2+} en la muestra se hacen presentes de acuerdo con la banda entre 600 nm y 900 nm cuyo posicionamiento corresponde a la ocupación del Cu^{2+} en sitios octaédricos de la estructura. Sin embargo, se observa un posicionamiento preferencial de los iones Cu^{2+} en sitios tetraédricos.

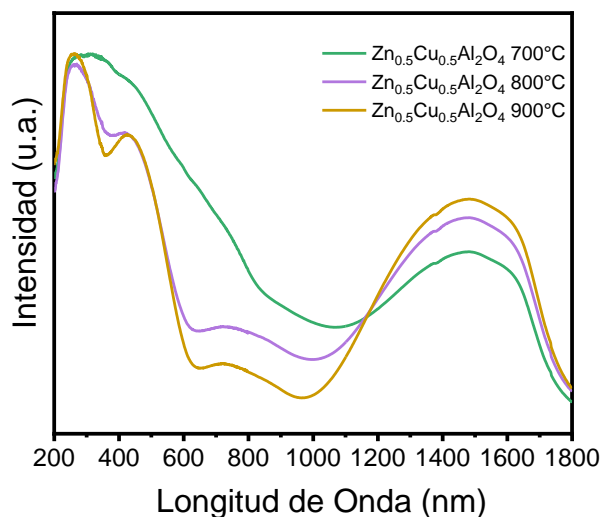


Figura 3.9 Espectros UV-Vis-NIR para muestra $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$. Comparación de las distintas las distintas temperaturas de calcinación a una misma concentración.

La muestra $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ (figura 3.10) tiene un comportamiento similar a la muestra $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$. Podemos observar que la banda de absorción asociada a una temperatura de calcinación de $700\text{ }^\circ\text{C}$ es ancha e intensa, siendo las transiciones de O-Cu las correspondientes a esta banda. Esta banda, se presenta de manera más estrecha para las muestras calcinadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$. Asimismo, se presenta una banda en el rango del infrarrojo para todas las temperaturas evaluadas, siendo la de mayor absorción la correspondiente al tratamiento térmico de mayor temperatura. Por lo que la ocupación de los iones de Cu^{2+} se hizo en los sitios tetraédricos de la estructura.

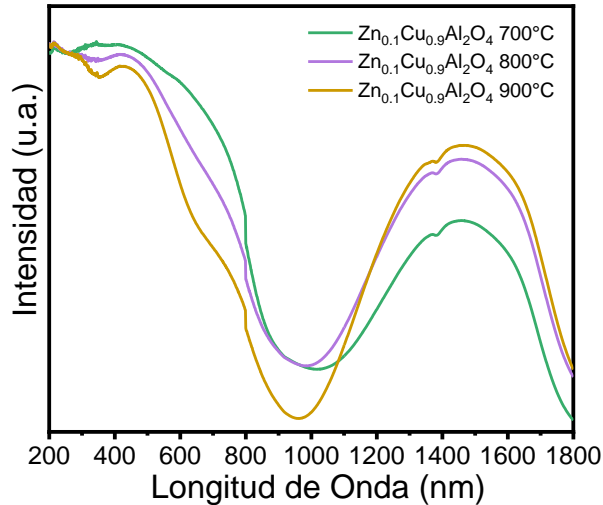


Figura 3.10 Espectros UV-Vis-NIR para muestra $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$. Comparación de las distintas las distintas temperaturas de calcinación a una misma concentración.

En el espectro de absorción para la muestra $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ (figura 3.11) se muestran bandas de absorción en la región UV-Visible e infrarrojo. Conforme la temperatura se incrementa, la banda de absorción alrededor de la región visible se mantiene, aunque es para la de menor temperatura la que presenta una banda mucho más amplia. Además, la banda de absorción en la región del infrarrojo es más intensa para temperaturas de calcinación de 800 °C y 900 °C. Esto sugiere que, de manera similar a las muestras con mayor contenido de cobre, los iones Cu^{2+} tienden a mostrar una preferencia en las posiciones tetraédricas en la estructura conforme la temperatura se incrementa.

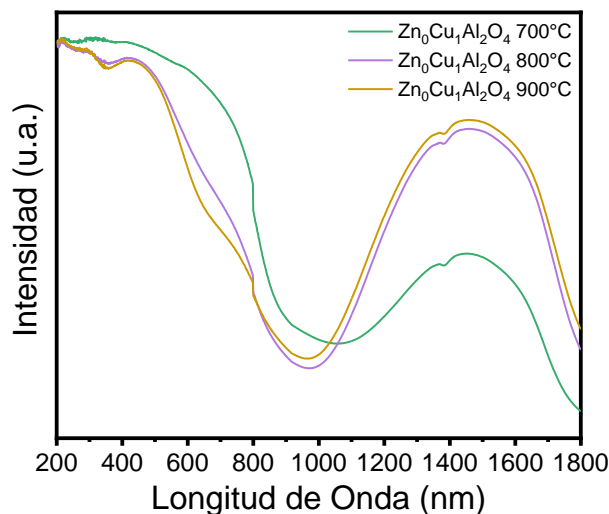


Figura 3.11 Espectros UV-Vis-NIR para muestra $Zn_0Cu_1Al_2O_4$. Comparación de las distintas las distintas temperaturas de calcinación a una misma concentración.

Como resultado de lo anterior, tenemos que, a medida que aumenta la concentración de cobre, todas las muestras presentan una mejora en la región de absorción de luz en el

espectro ya que las muestras correspondientes al aluminato de zinc (ZnAl_2O_4) presentan una absorción en la región del UV, y conforme el incremento de cobre, se presentan bandas en la región del visible e infrarrojo. En otras palabras, las soluciones sólidas sintetizadas muestran un aumento directamente proporcional al contenido de Cu^{2+} para absorber toda la región visible e infrarroja. Además, la presencia de la fase CuO se vuelve presente para muestras con mayor contenido de cobre. Esto se puede observar en las transiciones O-Cu para las muestras $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ y $\text{Zn}_0\text{Cu}_1\text{Al}_2\text{O}_4$ cuya fase segregada se mostró en los resultados DRX.

3.2.2 Banda Prohibida

A partir de los espectros de absorción se determinó el valor de la banda prohibida (E_g) utilizando el modelo de Tauc, a partir de la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (9)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h la constante de Planck, ν la frecuencia de la luz, A la constante de absorción y E_g es la energía de banda prohibida. El exponente n corresponde al tipo de transición electrónica cuyo valor puede ser $1/2$, 2 , $3/2$ y 3 , para transiciones directas permitidas, indirectas permitidas, directas prohibidas e indirectas prohibidas, respectivamente. El valor de E_g se obtiene de la extrapolación de la porción lineal de la gráfica correspondiente $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vs $h\nu$. La figura 3.12 muestra las curvas para transiciones directas prohibidas, siendo estos los valores mínimos de banda prohibida. De manera general, tenemos que, para muestras con mayor concentración de cobre, el valor de banda prohibida disminuye. Siendo las muestras sin contenido de cobre las que presentan un valor de banda prohibida, cuyos valores corresponden a una energía en la región del UV. Por lo que estos materiales funcionarían solo en ese rango del espectro electromagnético. Por otro lado, tenemos que, para las muestras con 0.1 a 1.0 % at. de cobre, ya presentan respuesta en el rango del espectro visible. Por lo que, las muestras $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ y $\text{Zn}_0\text{Cu}_1\text{Al}_2\text{O}_4$ además de aprovechar parte del espectro UV, podrían aprovechar la región visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético. Por tanto, estas muestras presentan la ventaja de ser funcionales y absorben todo el espectro la energía solar, así volviéndose fotocatalizadores con valor agregado para aprovechar la energía del sol como recurso para los procesos de fotocatalisis.

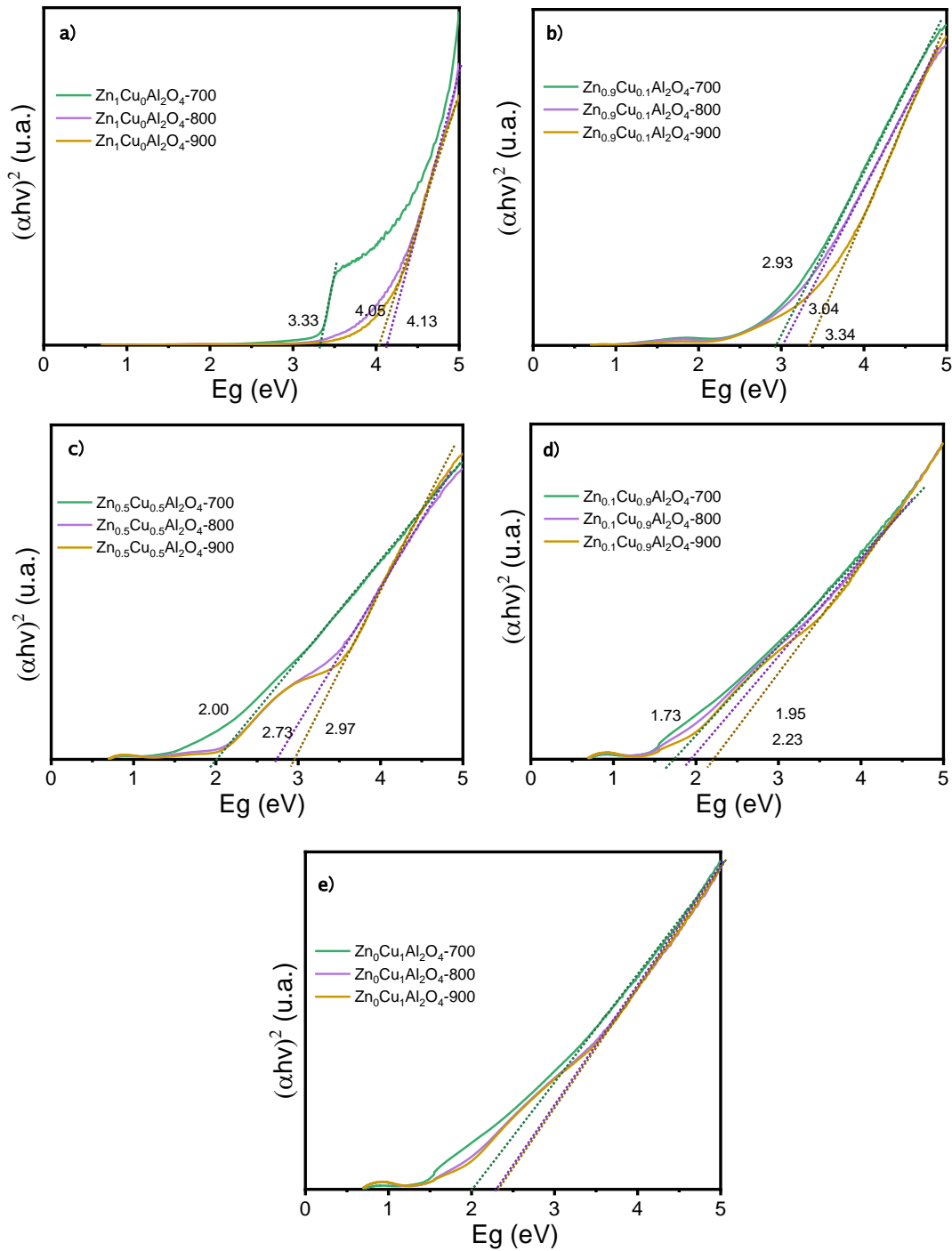


Figura 3.12 Gráfica Tauc para determinar la banda prohibida (E_g) para soluciones solidas de con transiciones directas permitidas.

3.2.3 Determinación de niveles de energía

A partir de los valores estimados de band gap obtenidos mediante la ecuación 9, se determinaron los niveles de energía para cada una de las muestras mediante el cálculo de

los potenciales de oxidación y reducción en las bandas de conducción y valencia usando la teoría de electronegatividad de Mulliken.

$$E_{BC} = \chi - E_e - \frac{1}{2}E_g \quad (10)$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad (11)$$

$$\chi = (\chi_A^x \times \chi_B^x)^{1/(x+y)} \quad (12)$$

$$\chi_A^x = \frac{1}{2}(A_A + I_A) \quad (13)$$

$$\chi_B^x = \frac{1}{2}(A_B + I_B) \quad (14)$$

Donde E_{VB} y E_{CB} son la energía de posición para la banda de valencia y conducción, respectivamente, χ corresponde a la electronegatividad del semiconductor, A es la afinidad electrónica e I es la energía de ionización, E_e es la energía de los electrones libres en la escala del hidrógeno (4.5 eV) y E_g es el band gap del semiconductor. La figura 3.13 muestra las estimaciones según el modelo teórico de electronegatividad de Mulliken donde se comparan los potenciales estándar de reducción del H^+/H_2 y O_2/H_2O . La posición de las bandas de conducción y de valencia, es un parámetro importante para llevar a cabo el proceso de dividir la molécula del agua en O_2 y H_2 utilizando un fotocatalizador. Para lograr la división de la molécula de agua, la banda de conducción debe ser más negativa que el potencial de reducción de H^+ a H_2 (0 V), mientras que la banda de valencia debe ser más positiva que el potencial de oxidación de H_2O a O_2 (1.23 V). Por lo tanto, según la figura 3.13, todas las soluciones sólidas presentan valores más positivos en la banda valencia más negativas, mientras que, de manera general, presentan valores más negativos en la banda de conducción. Este comportamiento no lo presentan las muestras $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ para 700 °C y 800 °C, donde los potenciales de reducción no son más negativos al potencial requerido para la generación de H_2 . Este mismo comportamiento lo presentan $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ a 700°C y $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ para 700 °C, 800 °C y 900 °C. Como resultado de esto, es posible inferir que las muestras cuyo potencial de reducción no sobrepasa el potencial de reducción para la generación de H_2 , no producirían hidrógeno mientras las que presentan un potencial de reducción mucho más negativo a 0 V, podrían producir hidrógeno. Además, todos los materiales sintetizados tienen un potencial de oxidación mucho más positivo a 1.23 V. Estos resultados corresponden a una estimación teórica por lo no es posible aseverar que estas muestras no sean candidatos para la producción de hidrógeno mediante la división de la molécula del agua. Sin embargo, es posible deducir que las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ y $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ calcinadas a 700 °C, 800 °C y 900 °C, podrían ser los fotocatalizadores con mayor potencial para llevar a cabo el proceso de dividir la molécula del agua para la

generación de hidrógeno debido a la apropiada posición de sus potenciales de oxidación y reducción.

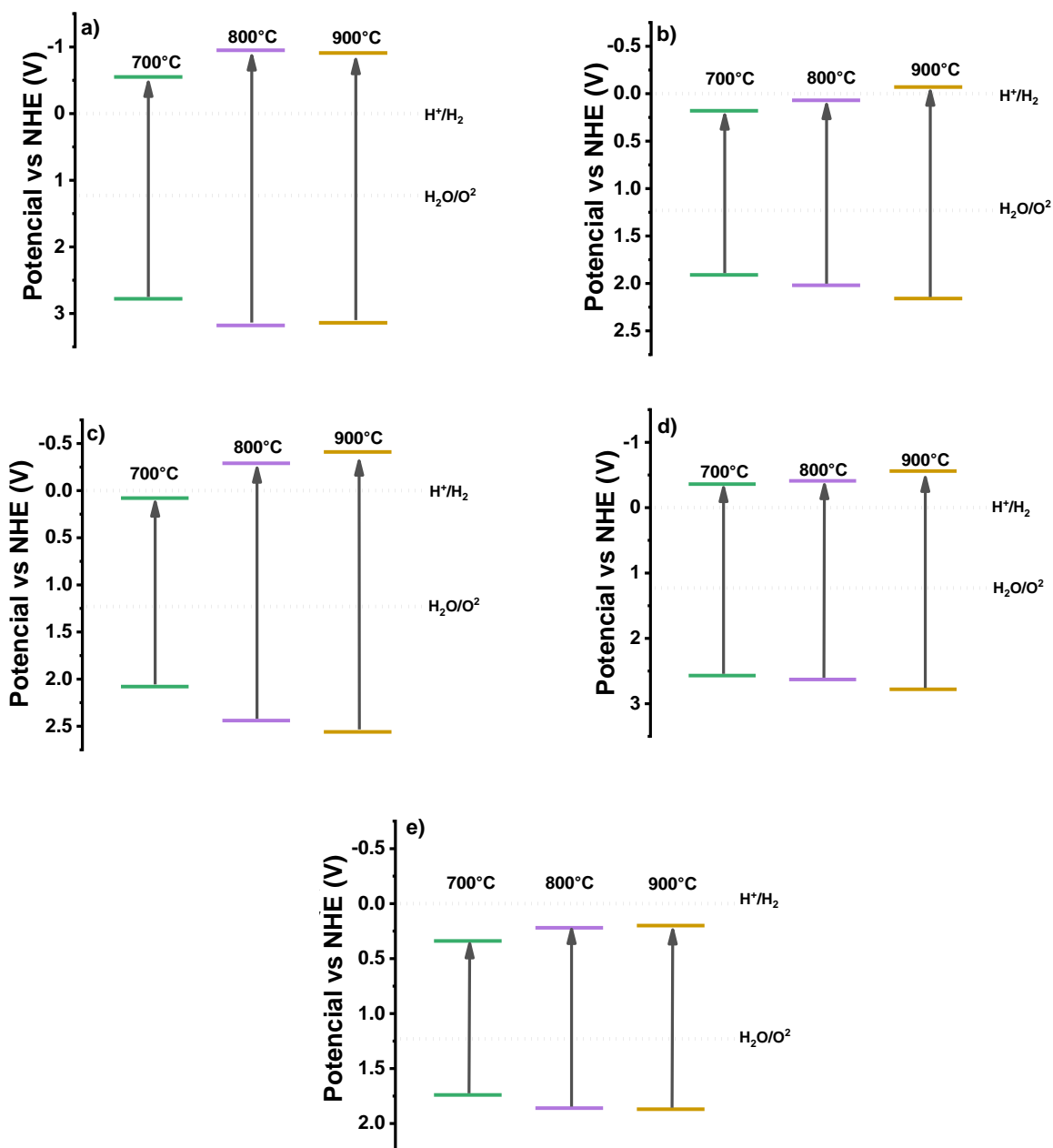


Figura 3.13 Posición de las bandas de energía para a) $Zn_1Cu_0Al_2O_4$, b) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$, c) $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, d) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ y e) $Zn_0Cu_1Al_2O_4$.

3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

La figura 3.14 muestra los espectros FT-IR en un rango de $400-4000\text{ cm}^{-1}$ para las muestras sintetizadas y calcinadas a distintas temperaturas. Las bandas por debajo de los 800 cm^{-1} se

asignan a los enlaces entre metal-oxígeno, mientras que la formación de la estructura espinela se encuentra entre 400 cm^{-1} y 800 cm^{-1} [80]. Las vibraciones del Zn – O y Al – O, correspondientes a las vibraciones en los sitios tetraédricos y octaédricos se encuentran en las bandas alrededor de 650 cm^{-1} y 550 cm^{-1} . G. Buvaneswari et al. [78] asocian las bandas alrededor de 665 y 558 cm^{-1} a los grupos AlO_6 correspondientes a las vibraciones en sitios octaédricos. Por otro lado, las vibraciones Al – O, Cu – O y Cu – O – Al se atribuyen a las bandas alrededor de 600 , 700 y 800 cm^{-1} , respectivamente. De acuerdo con esto, podemos determinar que los espectros FTIR obtenidos para todas las muestras presentan las vibraciones características para la formación de estructuras tipo espinela. Sin embargo, se tiene que, para muestras con mayor contenido de cobre, las vibraciones entre Zn – O se vuelven menos prominentes mientras que para muestras con 0.0, 0.1 y 0.5% atómico de cobre, estas vibraciones están presentes para todas las temperaturas de calcinación.

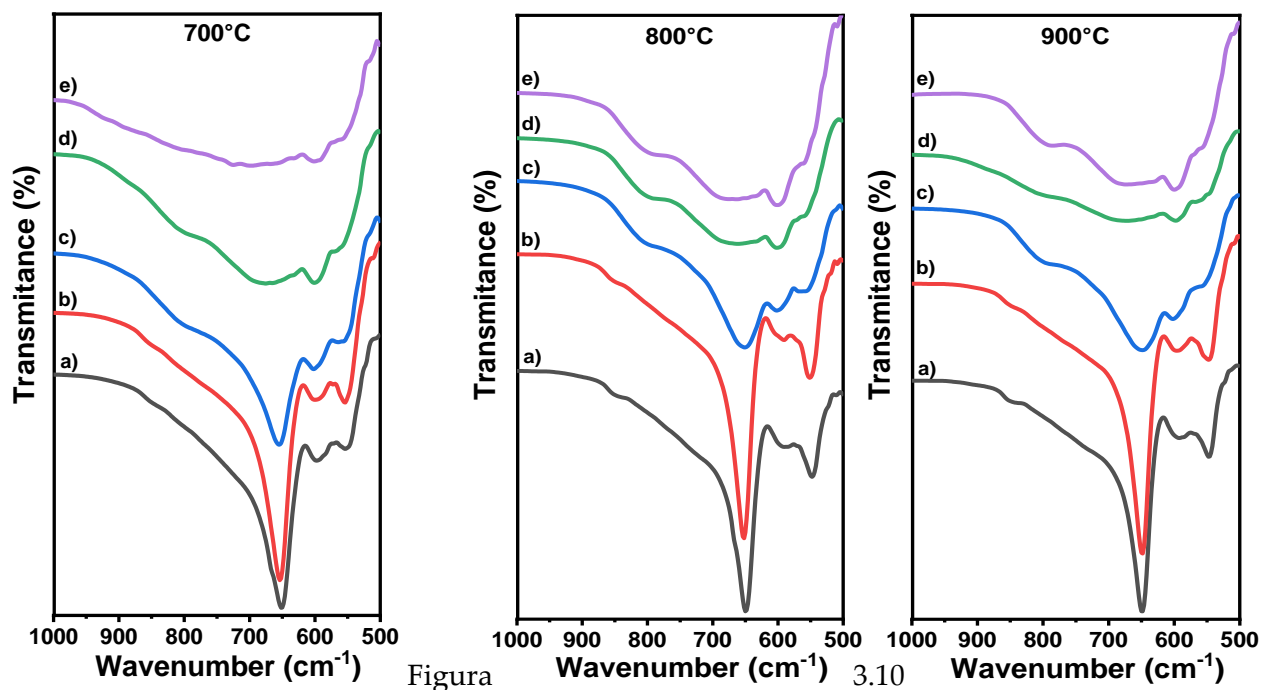


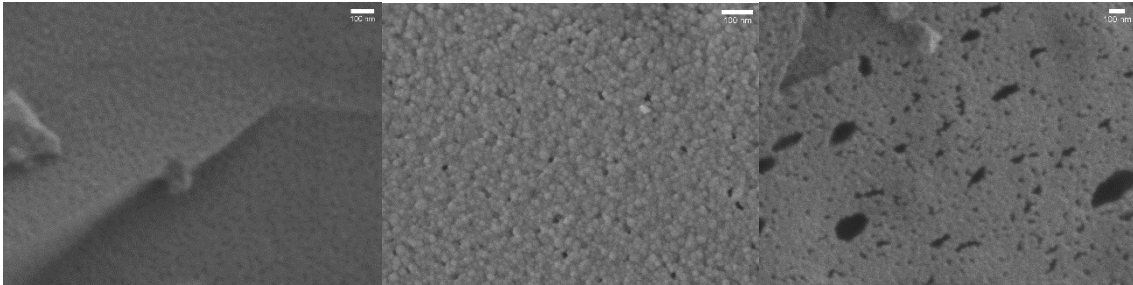
Figura 3.14 Espectros FT-IR para a) $\text{Zn}_1\text{Cu}_0\text{Al}_2\text{O}_4$, b) $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$, c) $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$, d) $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ y e) $\text{Zn}_0\text{Cu}_1\text{Al}_2\text{O}_4$ con tratamiento térmico de calcinación a $700\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

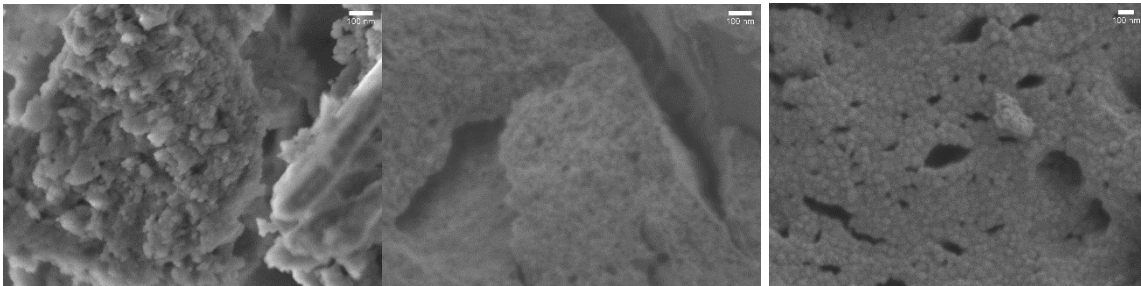
El análisis MEB muestra las morfologías formadas de los materiales sintetizados. La figura 3.15 muestran las micrografías de este análisis. Aquí, podemos apreciar de manera general la formación de materiales porosos compuestos por capas de nanopartículas cuasi-esféricas. Esto puede apreciarse para cada muestra, donde es posible ver las pequeñas esferas de

distinto tamaño el cual depende de la temperatura de calcinación, es decir, las muestras calcinadas a menor temperatura (700 °C) tienen un menor tamaño mientras que las calcinadas a 900 °C presenta un tamaño mayor de partícula. Lo cual es congruente con los resultados obtenidos para la determinación del tamaño de cristalito, por lo que confirma que conforme el incremento en la temperatura de calcinación el tamaño de cristalito también incrementa. Por otro lado, observamos que mientras se incrementa la concentración de Cu, el tamaño de las partículas y la aglomeración de éstas, también se incrementa. Asimismo, se presenta un cambio morfológico [81], conforme el incremento en la concentración de Cu el crecimiento irregular de las partículas es evidente. De modo que, para las muestras con alto contenido en cobre, la aglomeración e irregularidad de las nanopartículas creadas es evidente.

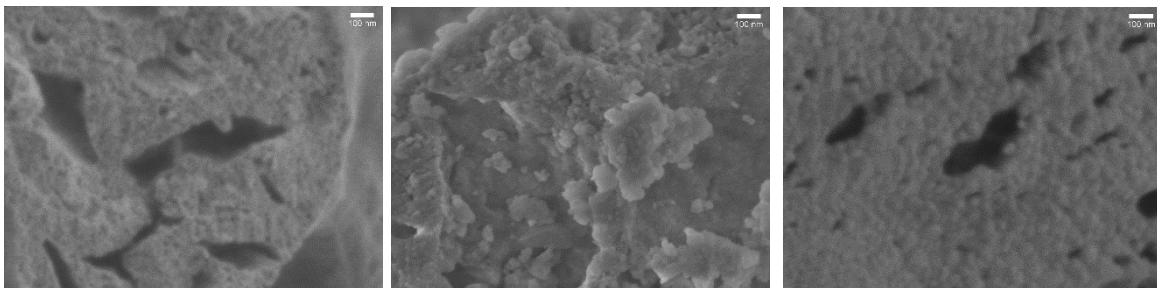
Zn₁Cu₀Al₂O₄ (De 700 °C a 900 °C)



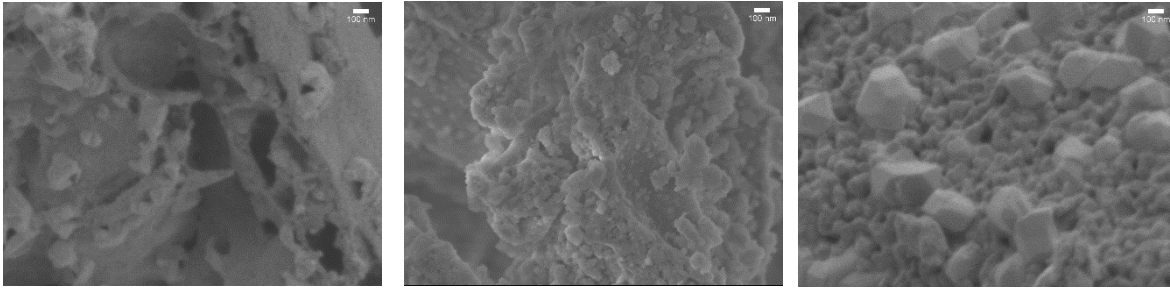
Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al₂O₄ (De 700 °C a 900 °C)



Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al₂O₄ (De 700 °C a 900 °C)



$Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ (De 700 °C a 900 °C)



$Zn_0Cu_1Al_2O_4$ (De 700 °C a 900 °C)

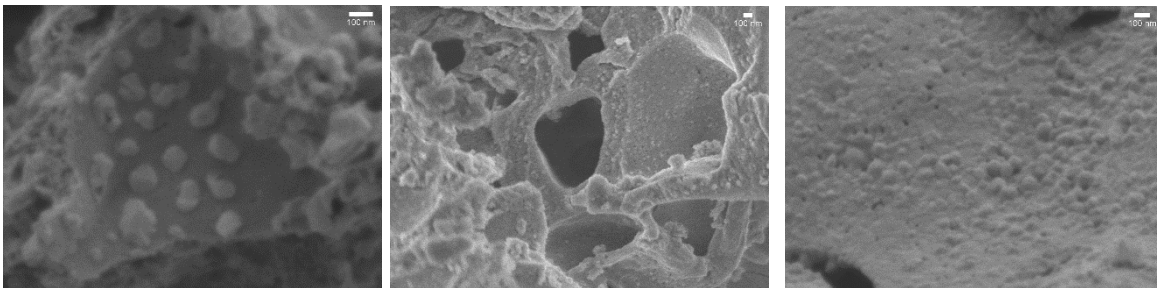


Figura 3.15 Imágenes SEM para todas las muestras calcinadas a todas las temperaturas. De izquierda a derecha se muestran las imágenes a 700 °C, 800 °C y 900 °C.

3.5 Espectroscopía de Energía Dispersiva

A través del método de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés), se identificó la composición química de las soluciones sólidas sintetizadas. La figura 3.16 presenta el mapeo de los elementos de $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0 . Debido al uso del sustrato de silicio como soporte durante los experimentos, los resultados muestran el pico correspondiente a este elemento. De acuerdo con los resultados, cada muestra presenta el correcto contenido de Cu, Zn, Al y O. Así, podemos concluir que existe una buena dispersión de los elementos en todas las muestras. El contenido porcentual de los elementos presentes, así como su distribución es congruente con los cálculos estequiométricos. Los datos teóricos y reales de todas las muestras se presentan en la tabla 3.1. Para cada muestra, se tomaron cinco mediciones y éstas se promediaron. Para estimar la fracción equivalente en todas las muestras se comparan los resultados teóricos y experimentales. Los resultados demuestran que las estequiométricas calculadas y obtenidas son casi idénticas.

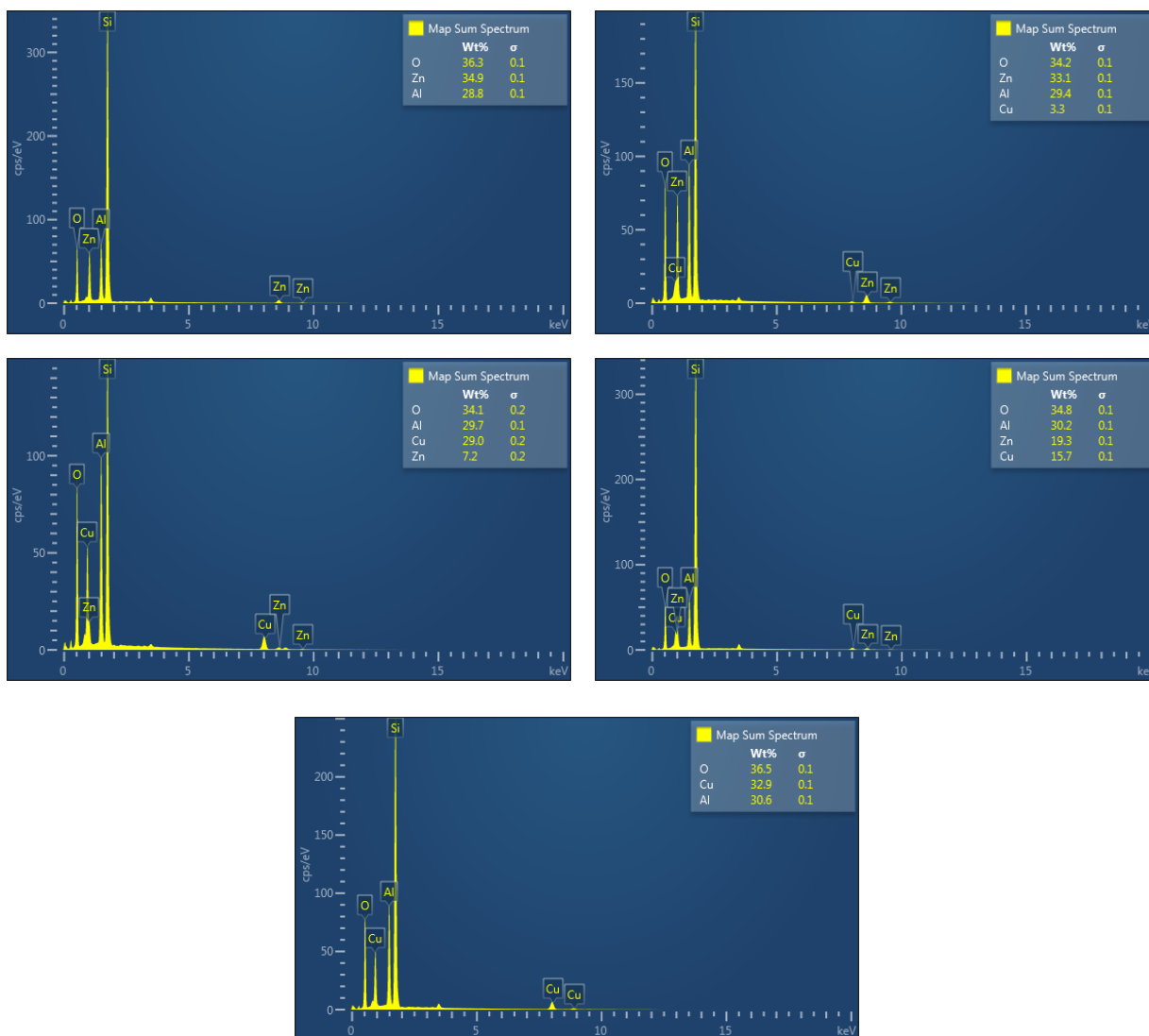


Figura 3.16 Espectros EDS que muestra el análisis elemental para las soluciones solidas de Zn_{1-x}Cu_xAl₂O₄ con x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9 y 1.0.

Tabla 3.1 Tabla comparativa de datos teóricos y experimentales para los materiales compuestos por Zn_{1-x}Cu_xAl₂O₄ con x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9 y 1.0.

Compuesto	Elementos presentes en EDS	Porcentaje en peso (%Wt)	Porcentaje atómico experimental (%at)	Porcentaje atómico teórico
ZnAl ₂ O ₄	Zn	34.2	13.51	14.29
	Al	30.1	28.82	28.58

$Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$	O	35.7	57.67	57.16
	Cu	3.0	1.21	1.43
	Zn	32.3	12.89	12.86
	Al	29.5	28.48	28.58
$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$	O	35.2	57.42	57.16
	Cu	16.2	6.69	7.15
	Zn	19.8	7.91	7.15
	Al	29	28.18	28.58
$Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$	O	34.9	57.21	57.16
	Cu	30.2	12.38	12.86
	Zn	5.1	2.05	1.43
	Al	29.8	28.73	28.58
$CuAl_2O_4$	O	34.9	56.85	57.16
	Cu	33.1	13.24	14.29
	Al	30.5	28.72	28.58
	O	35.5	58.04	57.16

3.6 Área específica BET por fisisorción de gases

La tabla 3.2 muestra los resultados obtenidos del análisis para determinar el área superficial específica de todas las muestras. La muestra $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ a 900 °C presenta la mayor área superficial específica mientras que la muestra $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ a 900 °C presenta la menor. Se han reportado áreas superficiales para $ZnAl_2O_4$ y $CuAl_2O_4$. De acuerdo con la ruta de síntesis y el tamaño de cristalito, es el área obtenida en este trabajo. Mediante el método de combustión [82], se han reportado valores de 10.4 y 0.2 m²/g para aluminatos de zinc y cobre, respectivamente, con un tamaño de cristalito superior a los 100nm. También se han reportado valores para el aluminato de cobre de 94.39, 254.76 y 279.68 m²/g, con el método de co-precipitación, hidrotermal y microondas-hidrotermal, respectivamente [83]. Por otro lado, se han reportado áreas superficiales del orden de 48m²/g para aluminatos de cobre [84], siendo morfologías de nanofibras huecas a quienes se les atribuye el incremento el área superficial para este tipo de aluminatos.

Tabla 3.2 Área específica BET por fisisorción de gases obtenida para todas las muestras.

	$Zn_1Cu_0Al_2O_4$	$Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$	$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$	$Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$	$Zn_0Cu_1Al_2O_4$
700 °C	6.67	17.74	7.18	7.63	7.73
800 °C	13.06	12.99	8.26	10.00	6.57
900 °C	25.63	6.46	5.42	6.50	2.67

3.7 Caracterización Electroquímica

La figura 3.17 muestra las curvas de polarización de todas las muestras. En la figura 3.17a se puede observar que la muestra $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ tiene una mayor densidad de corriente en comparación con las otras muestras, lo cual implica un mayor número de portadores de carga. Además, para determinar la respuesta del fotocatalizador a la luz, en las pruebas de voltamperometría lineal se realizaron pruebas de encendido/apagado utilizando una lámpara UV ($\lambda=365$ nm) como fuente de luz en un rango de 0 a 2 V y a una velocidad de 50 mV/s. En la figura 3.17b se muestra los resultados obtenidos, en donde se tiene que la muestra $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ presenta la mayor densidad de corriente. Además, las muestra $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ y $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ presentan una mayor respuesta sin presencia de luz, y $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ no muestra cambios significativos. Según estos resultados, la muestra $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ tiene la mayor densidad de corriente incluso con la luz apagada, mientras que, de manera general, el resto de las muestras requieren un estímulo lumínico. En el apéndice D, se muestran estos resultados de manera individual para cada fotocatalizador.

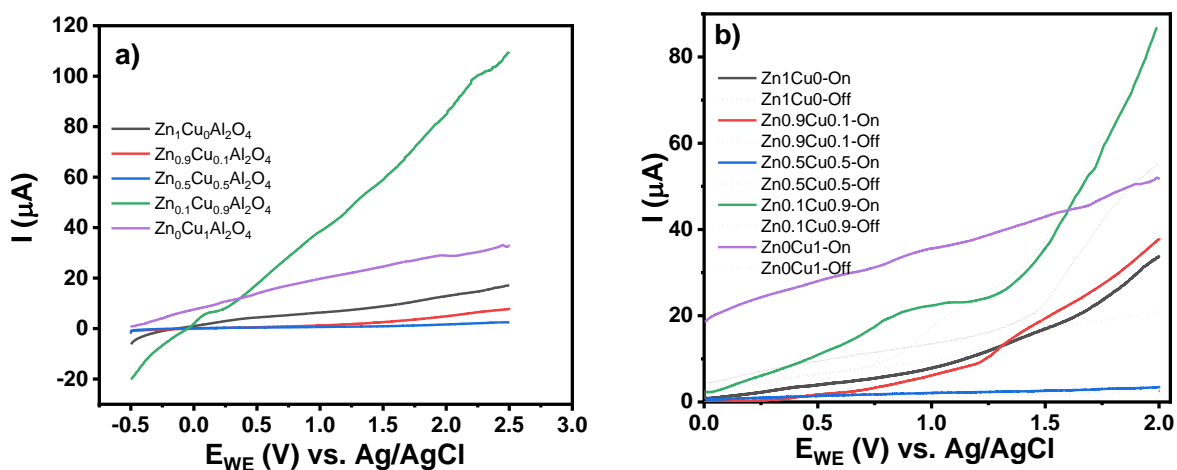


Figura 3.17 Voltamperometría lineal para todas las muestras calcinadas a 800 °C. a) Voltamperometría lineal y b) voltamperometría lineal con y sin luz.

La figura 3.18 muestra los voltamperogramas obtenidos para todas las muestras con sus respectivas temperaturas de calcinación. Para las tres temperaturas se observan picos de oxidación y reducción de los materiales sintetizados. Los picos de oxidación y reducción en los semiconductores están relacionados con las cargas producidas en las bandas de conducción y valencia. Así, de acuerdo con la variación de la temperatura de calcinación para las distintas concentraciones de Zn/Cu, el comportamiento es distinto lo cual infiere que, según estas variables, ciertos materiales pueden presentar una mejor eficiencia para llevar a cabo procesos de oxidación o reducción. En la figura 3.18a se presentan los voltamperogramas cíclicos para las muestras a 700 °C, aquí la muestra $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ presenta

un pico de reducción cuyo incremento en la densidad de corriente comparada con las otras muestras es evidente. Además, la figura C1 (apéndice C) presenta las curvas para las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$, $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ y $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$, donde se pueden observar los respectivos picos de oxidación y reducción para cada una de las muestras. Por otro lado, la figura 3.18b que presenta las muestras calcinadas hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$, muestra un comportamiento similar. La muestra $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ presenta una mayor densidad de corriente en comparación con las demás. Asimismo, la figura C2 (apéndice C) presenta las curvas para todas las muestras. Se puede observar que las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ y $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ presentan picos de oxidación y reducción, mientras que $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ presenta solo un pico de reducción. La figura 3.18c presenta las muestras calcinadas hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ y en la figura C3 (apéndice C) se muestran las curvas de manera más detallada. Para estas muestras se tiene un comportamiento distinto para la muestra sin contenido de Cu, en donde se tiene una respuesta en los procesos de oxidación mientras que en los procesos de reducción no se tiene respuesta alguna. Por otro lado, las muestras con cobre responden a los procesos de reducción. De este modo, es posible determinar que, de acuerdo con la temperatura de calcinación, las muestras con tratamiento térmico de hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ son potenciales fotocatalizadores para llevar a cabo procesos tanto de oxidación y reducción, siendo la muestra $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ la que realice un mejor desempeño en procesos de reducción y $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ quien pueda funcionar mejor en procesos de oxidación de acuerdo con las cargas que producen para llevar a cabo dichos procesos. Este comportamiento es similar para las muestras con tratamiento térmico de hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ y $900\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, de acuerdo con la respuesta obtenida, a una temperatura de calcinación de $800\text{ }^\circ\text{C}$ es la muestra $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ la que podría funcionar mejor para llevar a cabo procesos de reducción como la generación fotocatalítica de hidrógeno, mientras que, a una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$, $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ podría ser más eficiente para llevar a cabo procesos de oxidación.

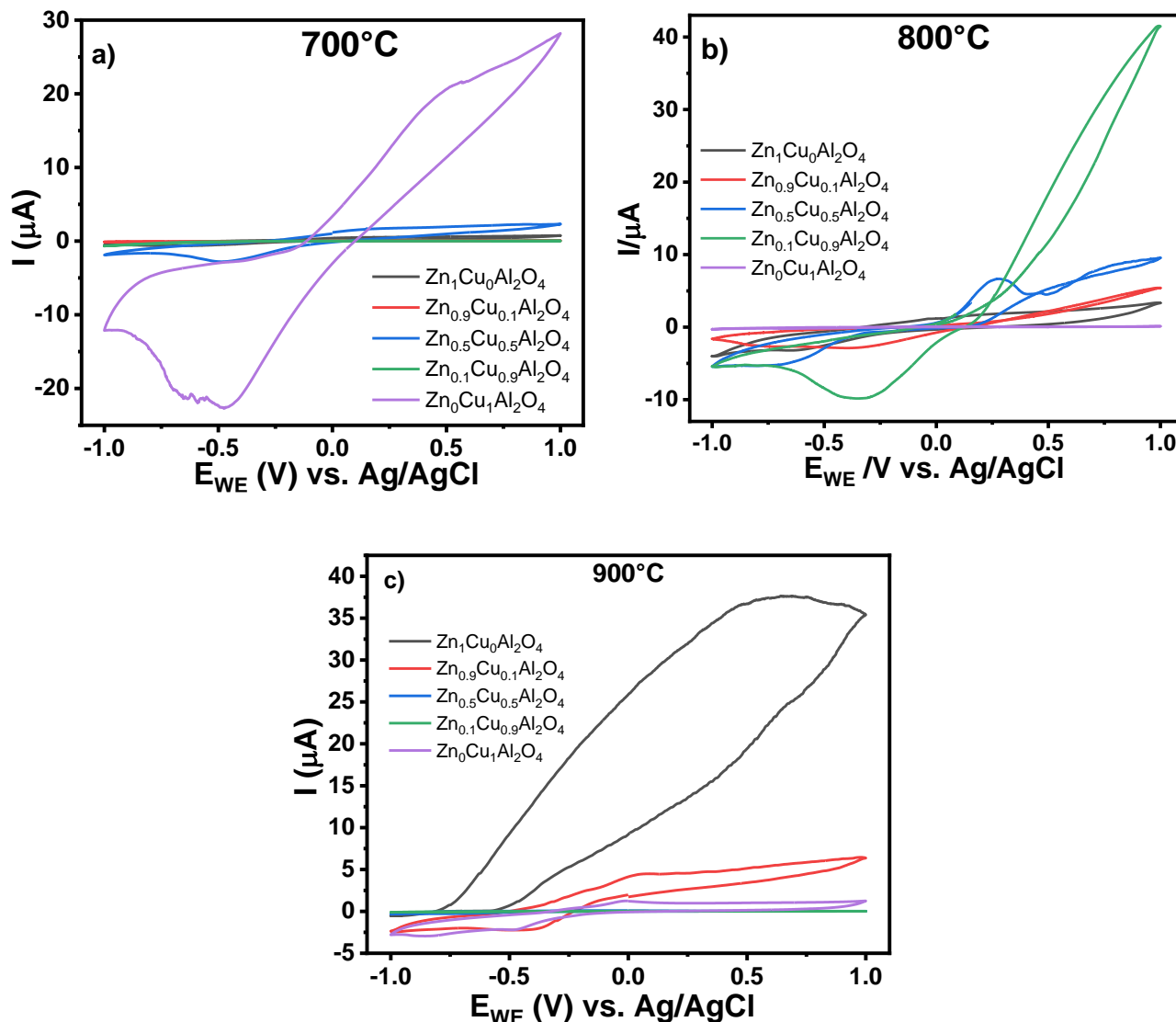


Figura 3.18 Voltamperometría cíclica para todas las muestras con distintas temperaturas de tratamiento térmico a) 700 °C, b) 800 °C y c) 900 °C.

Debido a que los picos de oxidación y reducción en los semiconductores están relacionados con la producción de cargas generadas en las bandas de valencia y conducción, es posible determinar la posición de los potenciales para cada fotocatalizador a través de técnicas electroquímicas considerando los picos más prominentes en las regiones de oxidación y reducción obtenidos en la voltamperometría cíclica. La figura 3.19 muestra la posición de las bandas de conducción y valencia para las muestras calcinadas hasta 800 °C. Las bandas se ubican por encima de los potenciales necesarios para llevar a cabo el proceso de división de la molécula de agua, es decir, la división de la molécula de agua se logra cuando la banda de valencia es más negativa que el potencial de reducción de H_2 (0 V), y la banda de valencia tiene un potencial más positivo que el potencial de oxidación del H_2O (1.23 V). Según estos resultados, todas las muestras son potenciales fotocatalizadores para la generación fotocatalítica de hidrógeno.

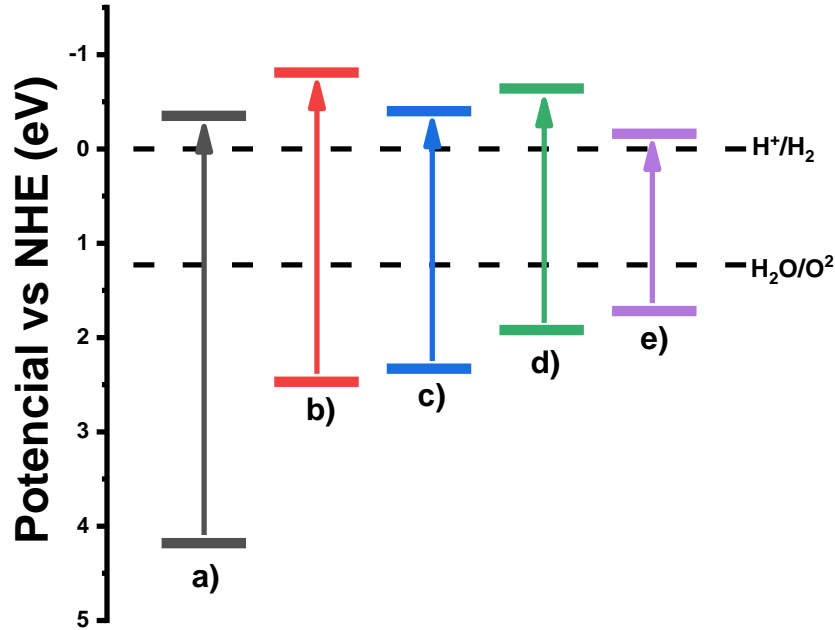


Figura 3.19 Posición de BV y BC a partir de técnicas electroquímicas para las muestras a) $Zn_1Cu_0Al_2O_4$, b) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$, c) $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, d) $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ y e) $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ con tratamiento térmico de 800 °C.

La técnica de cronoamperometría se utilizó para cuantificar la intensidad de la corriente producida al aplicar un determinado potencial en presencia y ausencia de energía luminosa. El potencial se eligió de acuerdo con los voltamperogramas cíclicos al potencial de +1.5 a -1.5 V. La cronoamperometría para la prueba fotoelectroquímica se realizó a potencial de circuito abierto mientras se exponía a la luz ($\lambda=365$ nm) con ciclos de encendido/apagado de 30 s. La respuesta de las muestras a los ciclos de irradiación ON/OFF se muestran en la figura 3.20. El número de electrones fotogenerados está asociado con los cambios en la fotocorriente entre ON/OFF. De acuerdo con esto, las muestras de $Zn_1Cu_0Al_2O_4$, $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ y $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ presentan una menor densidad de corriente y una fluctuación de corriente durante el tiempo de iluminación. Sin embargo, la muestra de $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ muestra una mayor densidad de corriente, así como una mayor estabilidad en todos los ciclos de luz ON/OFF. La muestra $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ presenta la mayor densidad de corriente en comparación con las otras muestras ya que el aluminato de cobre al ser dopado con 0.1 % Zn favorece la separación de los pares electrón-hueco fotoexcitados. Este fenómeno se ha observado en otros tipos de materiales como N/TiO_{2-x} donde se ha informado que el TiO_2 mejora su densidad de corriente cuando se dopa con nitrógeno [66]. Debido a su alta densidad de corriente para la generación de electrones para llevar a cabo procesos de reducción y, a su vez, la producción de hidrógeno fotocatalítico, se sugiere que $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ sea la muestra más prometedora para este propósito.

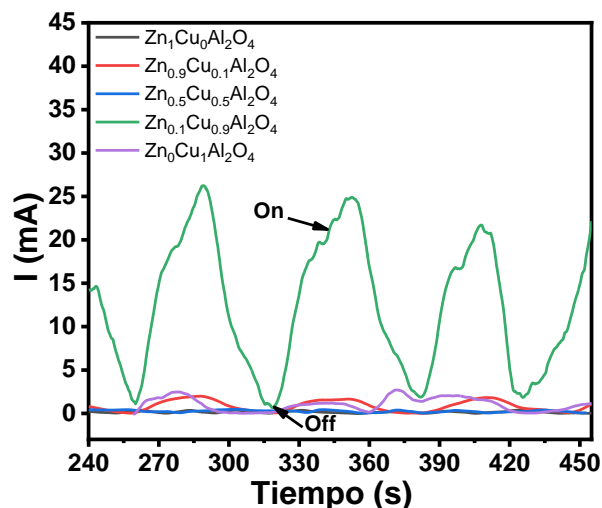


Figura 3.20 Respuesta fotocorriente para las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$, $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ y $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ con tratamiento térmico de $800^\circ C$.

La figura 3.21 presenta los diagramas de Mott-Schottky, los cuales permitieron identificar el tipo de semiconductor de cada muestra. Para la generación de estos diagramas, se utilizó espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Todos los datos se sometieron a un barrido de frecuencia entre 1 Hz y 200 kHz para las mediciones EIS. De acuerdo con los resultados, se tiene que las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ y $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$, presentan una aproximación lineal propia a un comportamiento normal de un semiconductor tipo n. Según lo reportado en la literatura, los aluminatos de zinc son materiales semiconductores de tipo n [67], por lo que el comportamiento obtenido en estas mediciones concuerda con lo reportado en la literatura. Por otro lado, el comportamiento para la muestra $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ es mixto, es decir, presenta comportamiento semiconductor tipo n y tipo p. Mientras que para las muestras $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ y $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ se presenta un comportamiento correspondiente a semiconductores tipo p. Se ha reportado en la literatura que los aluminatos de cobre son semiconductores de tipo p [68]. De acuerdo con lo reportado, el agua se convierte en hidrógeno mediante electrones fotogenerados en semiconductores de tipo p, y el oxígeno mediante agujeros fotogenerados en semiconductores de tipo n [69], además se han reportado semiconductores tipo p en aplicaciones tales como la producción de hidrógeno [70-74]. J. Wang et al [75] informan que, los semiconductores tipo p deberían tener mayor poder reductor que los semiconductores tipo n debido al fenómeno de los procesos de portadores calientes. Este fenómeno considera que los electrones fotogenerados tienen mayor energía y capacidad de reducción. Por lo tanto, se espera que las muestras $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ y $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ tengan un mejor desempeño para la generación de hidrógeno que las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$, y $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$. Además, se muestra que el contenido de Cu permite ajustar el comportamiento semiconductor del tipo n al tipo p a medida que aumenta el Cu, mientras que la solución sólida $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con ($x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9, 1.0$) mantiene la fase de espinela cúbica.

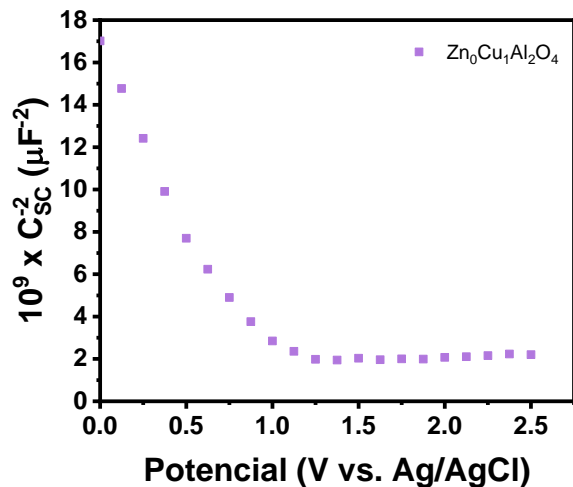
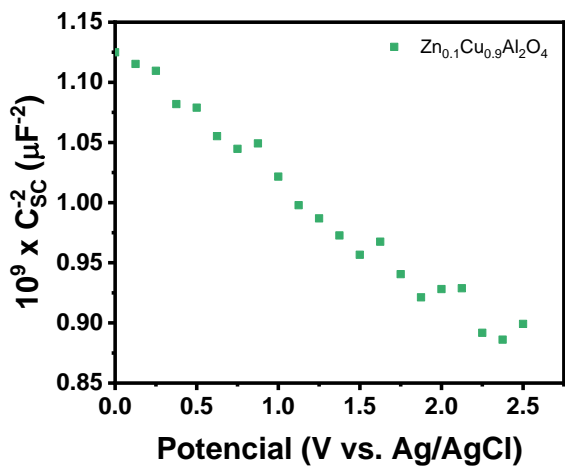
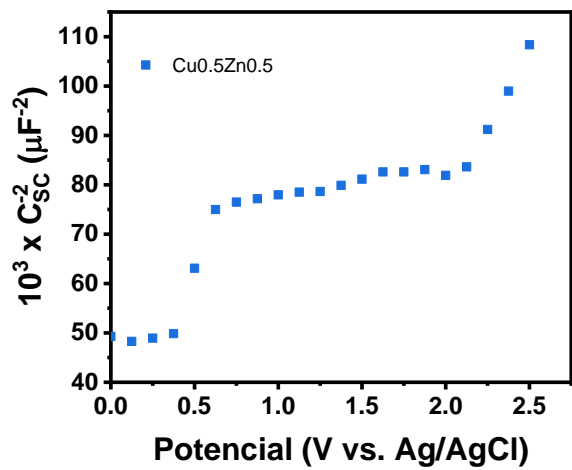
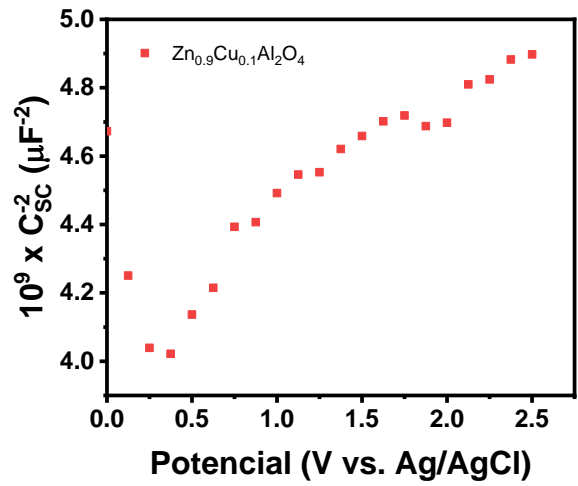
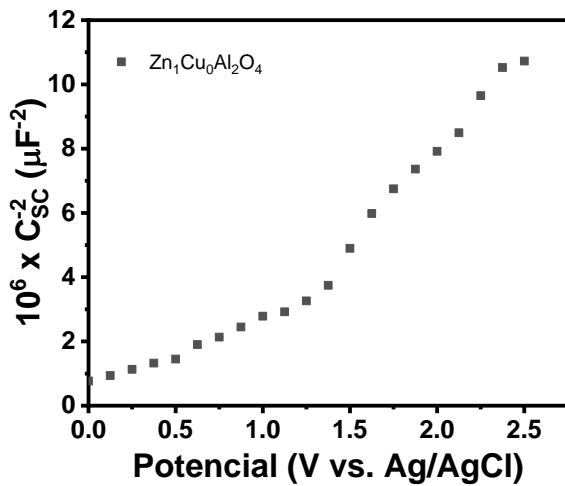


Figura 3.21 Gráficas Mott-Schottky para todas las muestras. Las muestras $\text{Zn}_1\text{Cu}_0\text{Al}_2\text{O}_4$ y $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ son semiconductores tipo n. La muestra $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$, tiene un comportamiento mixto, es decir, es tipo n y tipo p. Y las muestras $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ $\text{Zn}_0\text{Cu}_1\text{Al}_2\text{O}_4$, son semiconductores tipo p.

3.8 Caracterización Fotocatalítica

3.8.1 Producción fotocatalítica de hidrógeno

La figura 3.22 muestra la evolución de hidrógeno utilizando las soluciones sólidas sintetizadas sin la presencia de agentes de sacrificio. Los resultados presentados corresponden a las tres diferentes temperaturas de calcinación para las muestras con distintas concentraciones de Zn y Cu. De manera general, podemos observar que todas las muestras producen hidrógeno.

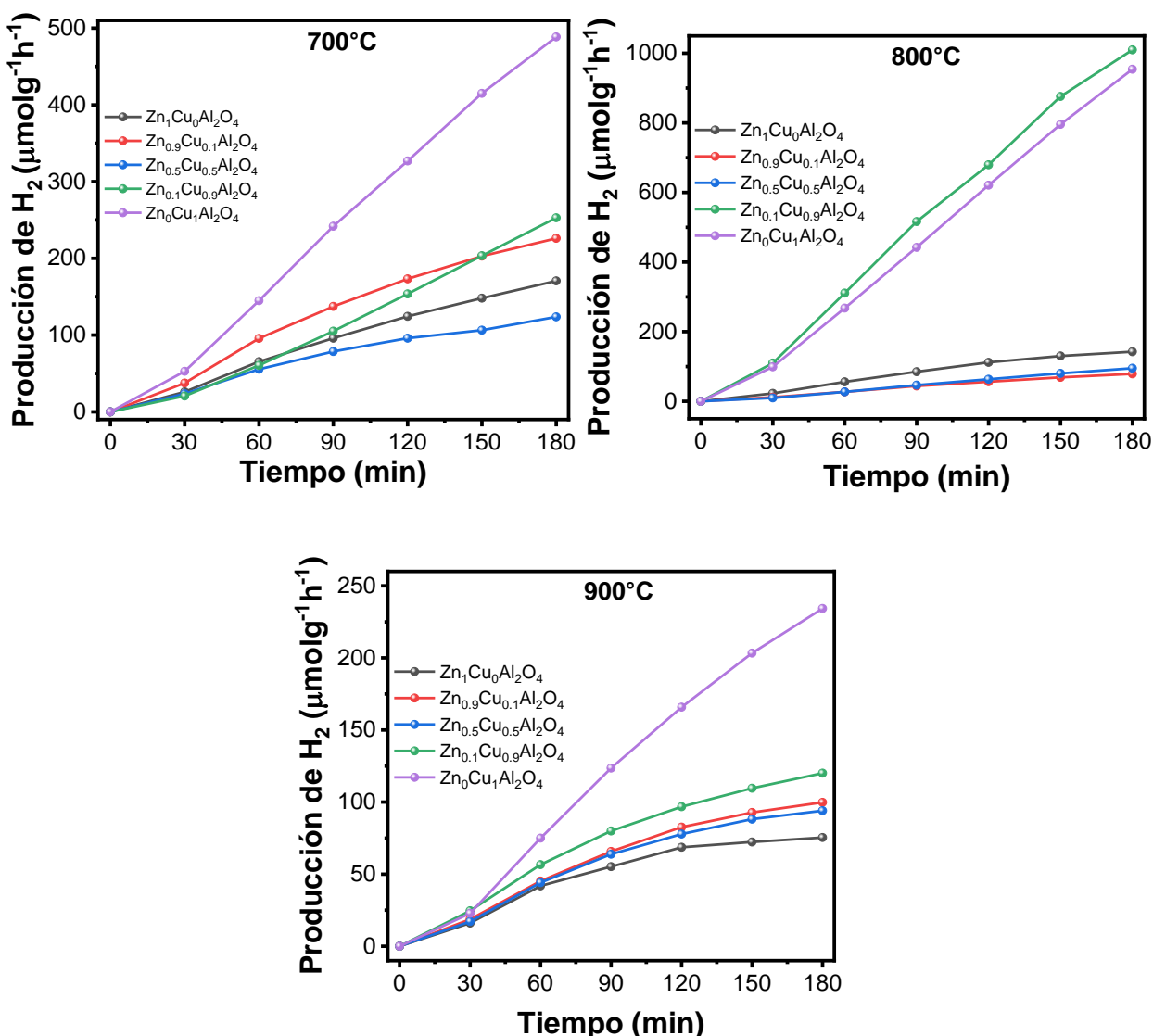


Figura 3.22 Evolución de hidrógeno para todas las muestras sintetizadas y calcinadas a distintas temperaturas.

La tabla 3.3 muestra las tasas de producción de hidrógeno para todas las muestras. Estos resultados concuerdan con lo esperado a partir de los potenciales de oxidación y reducción

representados en la figura 3.13 en donde se esperaba que las muestras $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ y $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ a todas las temperaturas de calcinación, presentan la mejor producción fotocatalítica de hidrógeno.

Tabla 3.3 Tasa de producción fotocatalítica de hidrógeno para todas las muestras sintetizadas.

Muestra	Temperatura de calcinación	Tasa de producción de hidrógeno ($\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$)
$Zn_0Cu_1Al_2O_4$	700°C	57.00
	800°C	50.59
	900°C	32.41
$Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$	700°C	81.24
	800°C	26.03
	900°C	38.14
$Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$	700°C	46.43
	800°C	26.98
	900°C	36.57
$Zn_{0.1}Cu_{0.1}Al_2O_4$	700°C	63.54
	800°C	295.56
	900°C	58.40
$Zn_0Cu_1Al_2O_4$	700°C	139.92
	800°C	264.41
	900°C	58.40

De acuerdo con la estimación de las bandas se concluyó que las muestras presentan la apropiada posición de sus potenciales de oxidación y reducción para la división de la molécula del agua. Y, de acuerdo con las diferentes concentraciones de Zn y Cu en las muestras, así como sus distintas temperaturas de calcinación, es la muestra $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ calcinada a 800 °C la que presenta un mejor rendimiento fotocatalítico para la generación de hidrógeno, dando una tasa de $295.56 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, mientras que la muestra $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$

calcinada hasta 800°C presenta un rendimiento de $23.08 \mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$, siendo el rendimiento más bajo para todas las muestras sintetizadas. Es decir, la mejora en el rendimiento es casi 13 veces mayor para la muestra $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ a 800°C en comparación con $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ a 800°C. Esta mejora en la eficiencia fotocatalítica de la solución sólida podría estar relacionada con la segregación de la fase CuO. Tenemos que, la exposición de un semiconductor a la luz provoca la fotogeneración de electrones y huecos. Y, debido a la apropiada posición de la banda de conducción entre la solución sólida y la fase CuO (figura 3.20), los electrones van de la banda de conducción de CuO a la banda de conducción de $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ -800, y los huecos de la banda de valencia de $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ -800 a la banda de valencia superior de CuO. Esto da como resultado la eficiente separación de las cargas fotogeneradas, reduciendo el proceso de recombinación y, por tanto, aumentando la tasa de generación de hidrógeno. Además, se ha informado el uso del CuO como cocatalizador para la división de la molécula del agua [85, 86]. De modo que se ha mostrado una mejora en la eficiencia de estos procesos dada la reducción de la energía de activación para llevar a cabo reacciones redox. La siguiente ecuación, describe las reacciones involucradas en la formación de los gases de hidrógeno y oxígeno a partir de agua usando $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ -800 como fotocatalizador:



Las portadores de carga fotogenerados usualmente se mueven desde la banda de conducción a la superficie del material fotocatalizador $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ -800 y son capturados por el CuO, de este modo se facilitan las reacciones redox involucradas en el proceso fotocatalítico debido a que los niveles de Fermi del CuO son menores que el $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ -800. Así, podemos atribuir la mejora en la eficiencia de la producción de fotocatalítica de hidrógeno a la presencia de CuO en comparación a una muestra pura. El CuO en la superficie podría promover la fotogeneración de portadores, crear sitios fotocatalíticos y ayudar en la separación de cargas, lo cual, evitaría que los pares de electrones y huecos excitados se recombinen.

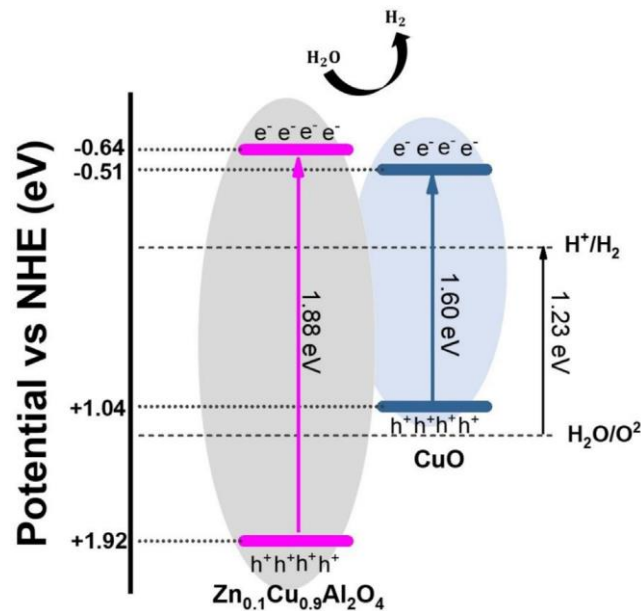


Figura 3.23 Diagrama de niveles de energía con las bandas electrónicas para la producción de hidrógeno utilizando solución sólida $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$.

3.8.2 Fotodegradación de colorantes

La figura 3.24 muestra los resultados obtenidos de la fotodegradación del colorante azul de metileno (MB) usando las muestras sintetizadas a las tres distintas temperaturas de calcinación como fotocatalizadores y la energía solar como fuente de luz. La muestra control también se muestra en la figura, es decir, se muestra la degradación del colorante sin presencia de fotocatalizador. De manera general vemos que existe una fotodegradación del colorante para todas las muestras en un tiempo de 180 min, incluso existe un mayor porcentaje de degradación en comparación con la solución madre sin presencia de fotocatalizador. El mayor porcentaje de degradación lo tiene la muestra $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ -900 (87.73 %), mientras que la muestra $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ -700 es la que presenta un menor porcentaje (66.87 %). La tabla 3.4 presenta los porcentajes de degradación para todas las muestras, así como el de la muestra control. De acuerdo con la literatura, una mayor área superficial podría favorecer la fotodegradación de la molécula de azul de metileno. Debido a que los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en la superficie del material, se esperaría que la muestra con una mayor área favorezca el proceso y se pueda obtener un mayor porcentaje de degradación. Sin embargo, se tiene que la muestra $\text{Zn}_1\text{Cu}_0\text{Al}_2\text{O}_4$ -900 cuya área superficial específica es de $25.63 \text{ m}^2/\text{g}$ arroja un 77.25 % de degradación del colorante. Se tiene que, para un semiconductor con alta eficiencia cuántica, sus cargas fotoinducidas deben de migrar libremente a la superficie de la partícula de tal manera que puedan reaccionar con las especies adsorbidas. Los electrones fotogenerados que son capaces de migrar a la superficie son primordialmente usados para la reducción de O_2 u otra especie

reactiva como el radical superóxido, y los huecos fotogenerados con carga positiva que son capaces de migrar a la superficie de la partícula pueden oxidar las especies orgánicas con bajos potenciales o crear especies altamente reactivas y de corta vida como los radicales ($\cdot\text{OH}$) en la superficie del fotocatalizador. Además, existen factores importantes que implican la mejora en el rendimiento fotocatalítico tales como la creación de impureza, defectos en red y vacancias, ya que éstos pueden servir como trampas de electrones que afectan la velocidad de recombinación debido a que provee un camino alternativo para que se recombinen los electrones fotogenerados con los huecos.

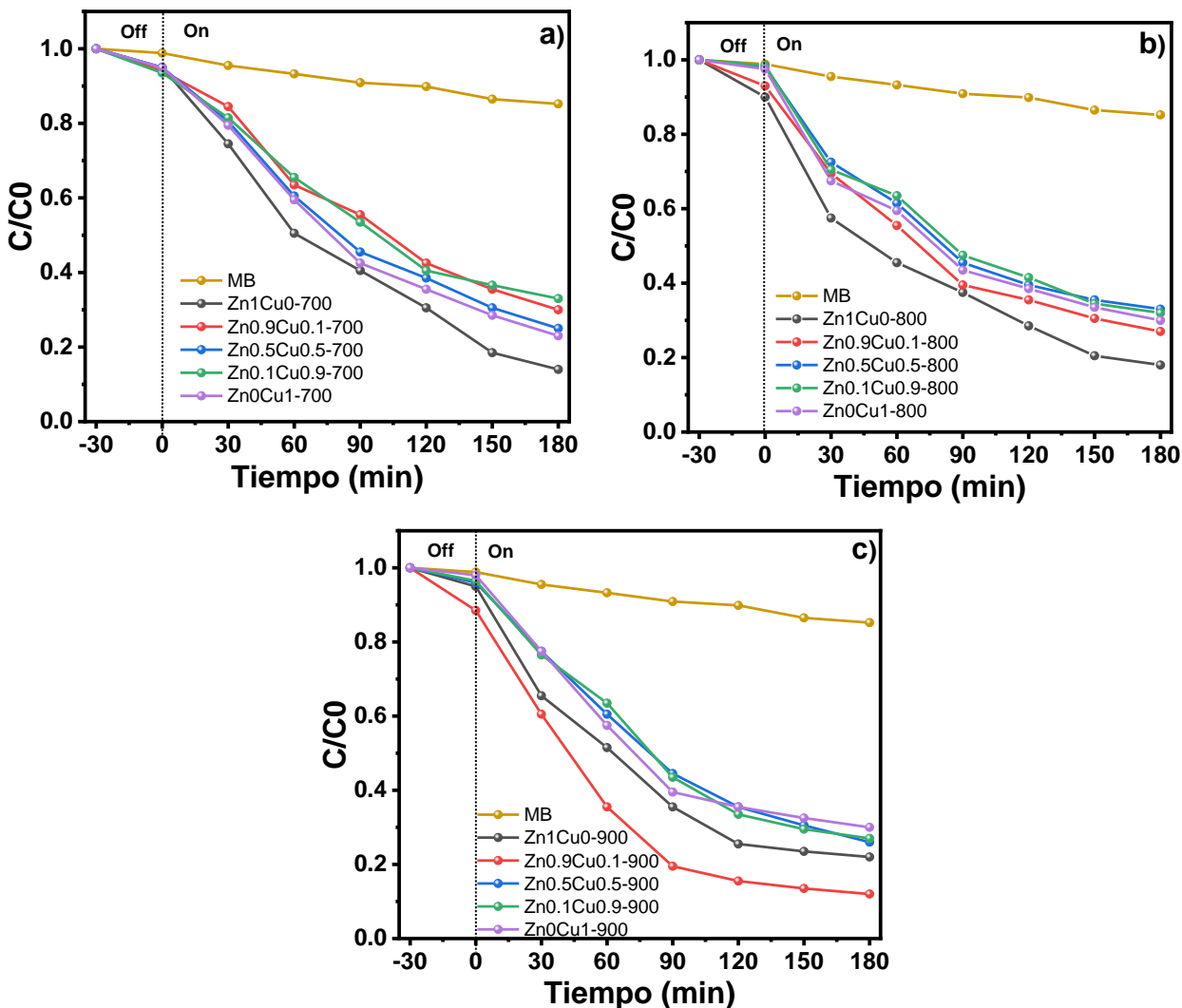


Figura 3.24 Fotodegradación de colorante azul de metileno usando $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0 a distintas temperaturas como fotocatalizador. a) 700°C , b) 800°C y c) 900°C .

Tabla 3.4 Tasa de producción fotocatalítica de hidrógeno para todas las muestras sintetizadas.

Muestra	Temperatura de calcinación	Porcentaje de degradación (%)
MB (Control)	N/A	14.79
Zn₀Cu₁Al₂O₄	700°C	85.62
	800°C	81.21
	900°C	77.25
Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al₂O₄	700°C	69.66
	800°C	72.19
	900°C	87.73
Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al₂O₄	700°C	75.45
	800°C	66.47
	900°C	73.01
Zn_{0.1}Cu_{0.1}Al₂O₄	700°C	66.87
	800°C	68.00
	900°C	73.33
Zn₀Cu₁Al₂O₄	700°C	76.65
	800°C	70.00
	900°C	69.19

Capítulo 4

Conclusiones

A partir de una modificación al método de sol-gel se sintetizaron muestras de $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ con $x = 0.0, 0.1, 0.5, 0.9$ y 1.0 .

De acuerdo con los patrones DRX, se obtuvieron estructuras tipo espinela. Además, se determinó que conforme el incremento en la concentración de cobre en las muestras hubo un corrimiento en el pico principal demostrando así la formación de soluciones sólidas. Así, pasamos de una fase de aluminato de zinc a un aluminato de cobre de forma exitosa. Este desplazamiento se atribuye a la sustitución de los iones de Zn^{2+} por iones de Cu^{2+} en las muestras. Asimismo, la disminución del parámetro de red es debido al incremento de la concentración de Cu en las muestras. La contracción del parámetro de la red se debe a la sustitución de Cu^{2+} por Zn^{2+} dado que los radios iónicos para éstos son muy cercanos. También se observó una fase segregada de CuO para las muestras con mayor contenido de Cu, sin embargo, se determinó que esta segregación no modifica la estructura tipo espinela formada. Por otro lado, se obtuvo la fase pura del aluminato zinc a las tres temperaturas calcinación, siendo a $700\text{ }^\circ\text{C}$ la fase con menor grado de cristalinidad y tamaño de cristal más pequeño, mientras que a $900\text{ }^\circ\text{C}$ se obtiene una alta cristalinidad y un mayor tamaño de cristal. También, en el intento por obtener una fase pura del aluminato de cobre se llevó la muestra hasta una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, pero los resultados arrojaron que la fase pura del aluminato de cobre no se logró debido a la presencia de la fase $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ la cual prevalece desde la ruta de síntesis.

El cálculo del tamaño de cristalito a partir de la ecuación Debye-Scherrer sugiere que conforme se incrementó la temperatura de calcinación, el tamaño de cristal incrementó. Este fenómeno se observó para todas las concentraciones de Zn-Cu. Lo cual, es un resultado esperado ya que, según lo informado en la literatura, a mayor temperatura de tratamiento térmico existe un incremento en el tamaño de cristalito.

Los resultados de la espectroscopía UV-Vis-NIR mostraron un desplazamiento en la región de absorción de luz. De modo que se pasó de una absorción en la región UV a una absorción en toda la región visible e infrarrojo cercano. Este comportamiento se atribuyó a las muestras con cierto contenido de cobre, de modo que permite el aprovechamiento de un mayor espectro de luz. También, en estos resultados se observó el posicionamiento preferencial de los iones de Cu^{2+} en las muestras. De este modo se confirmó lo obtenido en la caracterización estructural sobre la incorporación de los iones de Cu^{2+} en cada una de las muestras.

A partir de los resultados de UV-Vis-NIR se determinaron los valores de banda prohibida para todos los materiales. La estimación se realizó mediante Tauc plot para transiciones

directas. De estos resultados se obtuvo que conforme se incrementó la concentración de cobre en las muestras, el valor disminuyó. Además, con este valor se pudo estimar la posición de las bandas de conducción y valencia para cada material a partir de la teoría de electronegatividad de Mulliken. De esta estimación se determinó la mayoría de las muestras presentan valores más positivos a la banda de valencia y más negativos en la banda de conducción, exceptuando las muestras $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4-700$, $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4-800$, $Zn_0Cu_1Al_2O_4-700$ y $Zn_0Cu_1Al_2O_4-800$ cuyos valores apenas y sobrepasan el potencial en la banda de conducción. Estos valores permiten inferir el potencial uso de estos materiales para llevar a cabo procesos como la división de la molécula del agua para la generación de hidrógeno.

Los espectros FTIR mostraron las bandas características a los enlaces metal-oxígeno cuya asignación corresponde a la estructura tipo espinela. Estas bandas localizadas por debajo de los 800 cm^{-1} , confirmaron lo observado en los difractogramas DRX mostrando la formación de las estructuras tipo espinela y la segregación de la fase CuO para las muestras con un mayor contenido de cobre.

Las micrografías MEB muestran la formación de nanopartículas cuasi-esféricas cuya homogeneidad y aglomeración dependen de la concentración de cobre. Ya que las muestras con menor contenido de cobre presentan una homogeneidad en la formación de las partículas, así como una mayor porosidad. Mientras que conforme se incrementó la concentración de cobre, se presentó una mayor irregularidad de las nanopartículas, así como un menor grado de porosidad. Mostrando también, una mayor aglomeración para las muestras con mayor concentración.

El análisis EDS arrojó una correcta distribución elemental. Además de que, según la comparación teórica y experimental del contenido porcentual de los elementos presentes, existe una congruencia con los cálculos estequiométricos.

Los resultados en BET mostraron áreas superficiales bajas. Ya que, en comparación con lo reportado con la literatura, se han reportado valores superiores según la ruta de síntesis. Sin embargo, la baja área superficial para la muestra con alto contenido en cobre es congruente con los resultados obtenidos del análisis morfológico, en donde se determinó una alta aglomeración y baja porosidad para las muestras sin contenido de zinc, siendo $Zn_0Cu_1Al_2O_4-900$ la que presenta un área superficial específica de $2.67\text{ m}^2/\text{g}$.

Los resultados de la caracterización fotocatalítica muestran que las soluciones sólidas sintetizadas son capaces de producir hidrógeno y degradando la molécula del colorante de azul de metileno. Siendo la muestra $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4-800$ bajo la irradiación de luz UV la que mejor desempeño para la producción de hidrógeno presenta, mientras que la muestra $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4-900$ bajo la energía solar como fuente de irradiación la que presenta un mayor porcentaje de degradación. Estos resultados se atribuyen, en el caso de la producción fotocatalítica de hidrógeno a la presencia de la fase segregada de CuO permitiendo un mejor

aprovechamiento de los pares fotogenerados y disminuyendo los procesos de recombinación. Por otro lado, tenemos que las muestras con mayor contenido de Zn son las que presentan un mejor porcentaje de degradación. Siendo la muestra $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4-700$ la que degradó un 87.73 %. Este porcentaje es mucho mayor a la muestra control, en donde se tiene una degradación del 14.79 %. Esto concluye que, las soluciones sólidas sintetizadas son capaces de fotodegradar la molécula del colorante de azul de metileno debido a las cargas fotogeneradas las cuales son las que intervienen directamente en los procesos de oxidación para esta prueba.

Bibliografía

- [1] S. Mitra, de *Developments in Geochemistry*, Elsevier, 2004, pp. 673-709.
- [2] J. Serratosa, «El desarrollo de la investigación de materiales en España,» *ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura*, nº 727, pp. 687-704, 2007
- [3] A. V. Giraldo, «Los avances de la metalurgia física,» *Dyna*, vol. 70, nº 140, pp. 45-59, 2003
- [4] C. C. R.-G. C. Norma Galego-Fernández, «Polymer Science in Havana University,» *Revista Cubana de Química*, vol. 30, nº 1, pp. 77-89, 20018
- [5] N. Drukker, «Representing Theoretical Physics Research in and on Ceramics, » *Leonardo*, vol. 54, nº 4, pp. 387-392, 2021
- [6] R. T. W. Laurie M. Brown, «Condensed-matter physics, » 31 May 2015. [En línea]. Available: <https://www.britannica.com/science/condensed-matter-physics>. [Último acceso: 12 October 2023]
- [7] J. S. Galsin, *Solid State Physics An Introduction to Theory*, Elsevier, 2019
- [8] N. Jones, «Crystallography: Atomic secrets, » *Nature*, vol. 505, pp. 602-603, 2014.
- [9] E. K. Rideal, «The Physics and Chemistry of Surfaces, » *Nature*, vol. 150, p. 730, 1942
- [10] Wikipedia: Combustible,» 28 febrero 2024. [En línea]. Available: <https://es.wikipedia.org/wiki/Combustible>. [Último acceso: 28 mayo 2024].
- [11] «Enciclopedia de Energía: Biocombustible,» [En línea]. Available: https://energyeducation.ca/Enciclopedia_de_Energia/index.php/Biocombustible#:~:text=Los%20combustibles%20f%C3%B3siles%20proceden%20de,de%20materia%20org%C3%A1nica%20fallecida%20recientemente.. [Último acceso: 27 mayo 2024]
- [12] «Las Naciones Unidas: ¿Qué son las energías renovables?,» [En línea]. Available: <https://www.un.org/es/climatechange/what-is-renewable-energy>. [Último acceso: 26 mayo 2024]
- [13] «Precio del petróleo: El petróleo y el gas natural,» 11 abril 2024. [En línea]. Available: <https://www.petrobras.com.ar/cuales-son-las-desventajas-del-petroleo/>. [Último acceso: 29 mayo 2024].
- [14] D. M. Pasquevich, «La creciente demanda mundial de energía frente a los riesgos ambientales,» 23 09 2016. [En línea]. Available: https://www.cab.cnea.gov.ar/ieds/images/extras/medios/2011/aapc_la_creciente_demanda_energ_frente_riesgos_amb.pdf. [Último acceso: 29 05 2024].

- [15] e. a. Asif Raihan, «The Dynamic Impacts of Economic Growth, Financial Globalization, Fossil Fuel, Renewable Energy, and Urbanization on Load Capacity Factor in Mexico, » *Sustainability*, vol. 15, n° 18, p. 13462, 2023
- [16] T. Güney, «Renewable energy, non-renewable energy and sustainable development, » *Development & World Ecology*, vol. 26, n° 5, pp. 389-397, 2019
- [17] L. Shinn, «Renewable Energy: The Clean Facts, » 01 Junio 2022. [En línea]. Available: <https://www.nrdc.org/stories/renewable-energy-clean-facts>. [Último acceso: 20 mayo 2024]
- [18] P. Bojek, «IEA 50: Renewables,» 11 Julio 2023. [En línea]. Available: <https://www.iea.org/energy-system/renewables>. [Último acceso: 25 mayo 2024]
- [19] «National Geographic: Solar Energy,» [En línea]. Available: <https://education.nationalgeographic.org/resource/solar-energy/>. [Último acceso: 2024 junio 05]
- [20] «National Geographic: Wind Energy,» [En línea]. Available: <https://education.nationalgeographic.org/resource/wind-energy/>. [Último acceso: 2024 junio 05].
- [21] «National Geographic: Hydroelectric Energy,» [En línea]. Available: <https://education.nationalgeographic.org/resource/hydroelectric-energy/>. [Último acceso: 2024 junio 05].
- [22] M. G. S. Juárez, «Generalidades del hidrógeno y el estatus nacional e internacional,» *Revista del fideicomiso para el ahorro de energía eléctrica*, vol. 101, n° 33, pp. 9-10, 2022.
- [23] D. R. PAlo, «Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production, » *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 3992-4021, 2007
- [24] G. C. S. C. S. Freni, «Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions, » *Journal of Power Sources*, vol. 87, pp. 28-38, 2000.
- [25] H. K. M. E. T. U. A. I. D. Adnan Midilli, «A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and Opportunities, » *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 25385-25412, 2021.
- [26] E. B. S.Z. Baykara, «An overall assessment of hydrogen production by solar water thermolysis, » *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 14, n° 12, pp. 881-891, 1989
- [27] N. O. Mustafa Balat, «New and Renewable Hydrogen Production Processes, » *Energy Sources*, vol. 27, n° 13, pp. 1285-1298, 2005
- [28] «LA ELECTRÓLISIS DEL AGUA: UNA FORMA SOSTENIBLE DE PRODUCIR HIDRÓGENO VERDE,» 18 mayo 2021. [En línea]. Available:

<https://cicenergigune.com/es/blog/electrolisis-agua-sostenible-producir-hidrogeno-verde>.
[Último acceso: 25 mayo 2024].

[29] K. V. Gómez, Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea, Barcelona, 2013

[30] J. C. C. J. E. R. J. E. V. M. A. Z. Andrea Bedoya, «Producción biológica de hidrógeno: una aproximación al estado del arte,» Dyna rev. fac. nac. minas, vol. 75, nº 154, p. 2008, 137-157

[31] L. M. Corredor-Rojas, «Revisión de los materiales fotocatalíticos para la producción de hidrógeno a partir de H₂S,» Ing. Univ., vol. 15, nº 1, pp. 171-195, 2011.

[32] M. H. E. R. R. B. A. S. N. K. M. L. O. S. B. B. G. P. Jacob J. Lamb, «Traditional Routes for Hydrogen Production and Carbon Conversion, » de Hydrogen, Biomass and Bioenergy, 2020, pp. 21-53

[33] T. I. M. R. M. S. R. T. N. M. S. Muhammad Bilal Tahir, «Chapter 5: Nanomaterials for photocatalysis, » de Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications, Elsevier, 2020, pp. 65-76

[34] S. Teichner, «The origins of photocatalysis, » Journal Porous Mater, vol. 15, pp. 311-314, 2008

[35] K. H. A. Fujishima, «Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, » Nature, vol. 238, pp. 37-38, 1972.

[36] T. G. G.N. Schrauzer, «Photocatalytic reactions: Photolysis of water and photoreduction of nitrogen on titanium dioxide, » J. Am. Chem. Soc., vol. 99, pp. 7189-7193, 1977.

[37] N. S. S. F. A. M. H. M. F. Reem M. Elsapagh, «The role of nanocatalysts in green hydrogen production and water splitting, » International Journal of Hydrogen Energy, vol. 67, pp. 62-82, 2024

[38] R. R. P. J. T. S. D. T. J. M. Wooseok Yang, «Strategies for enhancing the photocurrent, photovoltage, and stability of photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting, » Chemical Society Reviews, vol. 48, pp. 4979-5015, 2019

[39] M. P. S. Arun Madan, The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors, San Diego California: Academic Press, 1988.

[40] H. P. W. F. G. D. W. S. W. S. L. J. Z. S. X. T. K. P. D. Xiaoqian Wei, «Recent advances in the design of semiconductor hollow microspheres for enhanced photocatalytic water splitting, » International Journal of Hydrogen Energy, vol. 46, pp. 27974-27996, 2021

[41] L. Gutiérrez-Victoriano, Síntesis y caracterización de quantum dots de CdSe, La Rioja, Logroño, 2017

- [42] L. P. Viñas, «Dispositivos Optoelectrónicos: Semiconductores,» Barcelona, 2012
- [43] Y. Y. Q. M. B. C. H. Z. Qipeng Lu, «2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions, » *Advanced Materials*, vol. 28, 2015
- [44] A. N. y. O. Kleppa, «The thermodynamics of cation distribution in simple spinels,» *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 29, nº 11, p. 2701 a 2714, 1967
- [45] I. S. A. I. S. Mosfata Y. Nassar, «A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl₂O₄) nanoparticles using sol-gel auto combustion method and their photocatalytic properties, » *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 131, pp. 329-334, 2014
- [46] G. L. H. L. Q. J. F. Z. X. L. Qiang Gu, «Synthesis of MgO–MgAl₂O₄ refractory aggregates for application in MgO–C slide plate, » *Ceramics International*, vol. 45, pp. 24768-24776, 2019
- [47] J. U. B. R. D. A. C. P. T. K. Chitrarasu, «Structural evolution and electrical properties of the biphasic compound α -Al₂O₃:MgAl₂O₄, » *Materials Research Bulletin*, vol. 90, pp. 244-252, 2017
- [48] M. L. R. P. P. M. P. L. M. D. S. Sagnik Das, «Screen-printed MgAl₂O₄ semi-thick film based highly sensitive and stable capacitive humidity sensor, » *Ceramics International*, vol. 47, pp. 33515-33524, 2021
- [49] Y. W. Jian Qiao, «Mechanical and dielectric properties of porous magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel ceramics fabricated by direct foaming-gelcasting » *Ceramics International*, vol. 46, pp. 1442-1447, 2020.
- [50] J. I. C. J.-W. C. S.-M. J. P.-S. L. D.-Y. H. Haoxiang Zhang, «A highly porous MgAl₂O₄ spinel-supported Mn₃O₄ as a reusable catalyst for glycolysis of postconsumer PET waste, » *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 115, pp. 252-262, 2022.
- [51] H. M. T. Wiss, «Heavy ion induced damage in MgAl₂O₄, an inert matrix candidate for the transmutation of minor actinides, » *Radiation Measurements*, vol. 31, pp. 517-514, 1999.
- [52] S. M. R. M. D. K. M. Pragyam Mohanty, «Low cost synthesis route of spinel ZnAl₂O₄,» *Materials today: proceedings*, vol. 35, pp. 130-132, 2021.
- [53] B. S. S. G. T. P. C. M. C. E. E. P. J. P. S. C. Otero Areán, «Preparation and characterization of spinel-type high surface area Al₂O₃-ZnAl₂O₄ mixed metal oxides by an alkoxide route, » *Microporous Materials*, vol. 8, pp. 187-192, 1997
- [54] N. T. S. C. R. S. D. L. B. P. V. V. S. a. M. W. H. Dixit, «Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA: ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄, » *New Journal of Physics*, vol. 13, p. 063002, 2011.

- [55] F. D. M. F. Masoud Salavati-Niasari, «Synthesis and characterization of spinel-type CuAl₂O₄ nanocrystalline by modified sol-gel method, » *Jornal Sol-Gel Science Technology*, vol. 2009, pp. 48-52, 2009
- [56] L. J. S. X. N. G. W. C. G. X. Jiang Yanyan, «CuAl₂O₄ powder synthesis by sol-gel method and its photodegradation property under visible light irradiation, » *Journal Sol-Gel Science Technology*, vol. 42, pp. 41-45, 2007
- [57] P. K. R. A. S. N. B. Kalia R, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 875, p. 159905, 2021
- [58] D.-T. L. A. E. M. y. C. G.-S. Mumanga Takawira J, «MAI₂O₄ (M^{1/4}Ba, Mg) photocatalytic activity dependence on annealing atmosphere, » *Applied Optics*, vol. 59, pp. 246-252, 2020.
- [59] H. Z. Z. X. S. X. P. X. W. L. Geng Y, «Facile preparation of novel CdxZn_{2-x}GeO₄ solid solutions with efficient photocatalytic hydrogen evolution, » *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 830, p. 154391, 2020
- [60] S. N. B. R. D. A. B. A. T. M. Benlembarek M, «Synthesis, physical and electrochemical properties of the spinel CoFe₂O₄: application to the photocatalytic hydrogen production, » *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 47, pp. 9239-9247, 2022
- [61] M.-T. M. M.-Z. M. C.-M. V. L.-O. A. M. G. E. S.-D. M. Rodríguez-Rodríguez AA, «Spinel-type ferrite nanoparticles: synthesis by the oil-in-water microemulsion reaction method and photocatalytic water-splitting evaluation, » *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 12421-12429, 2019
- [62] A. B. y. M. H. H. Mahmoud, «CoAl₂O₄-g-C₃N₄ Nanocomposite Photocatalysts for Powerful Visible-Light-Driven Hydrogen Production, » *ACS Omega*, vol. 6, pp. 10428-10436, 2021.
- [63] S. L. P.-A. L. M. T.-M. I. J.-R. L. A. D.-T. Christian Gómez-Solís, «Photocatalytic activity of MAI₂O₄ (M = Mg, Sr and Ba) for hydrogen production, » *Fuel*, vol. 188, pp. 197-204, 2017.
- [64] L. A. D.-T. C. G.-S. Takawira J. Mumanga, «Nd³⁺ doped BaAl₂O₄ for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue, » *Materials Letters*, vol. 292, p. 129664, 2021.
- [65] P. A. C. R. T. R. S. S. Worachita Wongtawee, «Photocatalytic activity under visible light illumination of organic dyes over g-C₃N₄/MgAl₂O₄ nanocomposite, » *Journal of the Indian Chemical Society*, vol. 99, n^o 8, p. 100628, 2022
- [66] S. T. H. S. A. Bushra Ismail, «Adsorption of methylene blue onto spinel magnesium aluminate nanoparticles: Adsorption isotherms, kinetic and thermodynamic studies, » *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, pp. 395-402, 2013
- [67] R. J. Atikur Rahman, «Study of photocatalyst magnesium aluminate spinel nanoparticles, » *J Nanostruct Chem*, vol. 5, pp. 147-151, 2015.

- [68] A. K. Shanmugam Sumathi, «Structural, optical and photocatalytic activity of cerium doped zinc aluminate, » *Solid State A Sciences*, vol. 65, pp. 52-60, 2017
- [69] F. G. M. K. L. X. F. C. W. G. Z. G. J. Z. S. M. W. Y. Y. Z. Shu Fen Wang, «Synthesis and photoluminescence characteristics of Dy³⁺-doped ZnAl₂O₄ nanocrystals via a combustion process, » *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 394, pp. 255-258, 2005
- [70] L. Z. N. Z. T. S. Zhuohon Cong, «Synthesis and visible-light photocatalytic property of spinel CuAl₂O₄ for vehicle emissions, » *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, pp. 64123-64136, 2023
- [71] M. H. A. T. Ebrahim Abbasi Asl, «Sono-solvothermal fabrication of flowerlike Bi₇O₉I₃-MgAl₂O₄ p-n nano- heterostructure photocatalyst with enhanced solar-light-driven degradation of methylene blue, » *Solar Energy*, vol. 184, pp. 426-439, 2019
- [72] L. L. H. y. J. K. West, «The Sol-Gel Process, » *Chemical Reviews*, vol. 90, n° 1, pp. 33-72, 1990.
- [73] J. Tauc, «OPTICAL PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF AMORPHOUS Ge and Si, » *Mat. Res. Bull.*, vol. 3, n° 1, pp. 37-68, 1968.
- [74] W. P. J. C. P. Simonová, «Crystallite size of pure tin oxide ceramics and its growth during sintering determined from XRD line broadening-a methodological case study and a practitioners' guide, » *Ceramic International*, vol. 47, p. 35333, 2021
- [75] M. G. G. V. M. D. R. A. a. A. D. Anne Le Nestour, «Defects in Divided Zinc-Copper Aluminate Spinel: Structural Features and Optical Absorption Properties, » *Inorganic Chemistry*, vol. 46, n° 10, pp. 4067-4078, 2007
- [76] J. T.-T. C. K. Thanit Tangcharoen, «Effect of calcination temperature on structural and optical properties of MAI₂O₄ (M = Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles, » *Journal of Advanced Ceramics*, vol. 8, n° 3, 2019.
- [77] C. M. S. K. E. K. F. G. I. K. B. Z. M. F. Y. L. M. A. G. R. P. M. B. Franziska Conrad, «Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of nanostructured copper substituted ZnM₂O₄ (M = Al, Ga) spinels as precursors for thermally stable Cu catalysts, » *Nanoscale*, vol. 4, pp. 2018-2028, 2012.
- [78] V. A. R. R. G. Buvaneswari, «Comparison of color and optical absorbance properties of divalent ion substituted Cu and Zn aluminate spinel oxides synthesized by combustion method towards pigment application, » *Dyes and Pigments*, vol. 123, pp. 413-419, 2015.
- [79] S. Q. X. H. G. F. R. Z. X. W. S. W. Z. G. H. X. Yajie Liu, «Synthesis and structural characterization of CuAl₂O₄ spinel with an unusual cation distribution, » *Journal of Materials and Applications*, vol. 7, n° 2, pp. 82-89, 2018

- [80] M. S.-N. Fatemeh Davar, «Synthesis and characterization of spinel-type zinc aluminate nanoparticles by a modified sol-gel method using new precursor, » *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, n° 5, pp. 2487-2492, 2011
- [81] S. S. & A. H. K. Mohammad Aghaei, «Sono-coprecipitation synthesis of ZnO/CuO nanophotocatalyst for removal of parathion from wastewater, » *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp. 11541-11553, 2020
- [82] Z. W. Y. X. R. W. S. J. Y. C. S. F. Mei Han, «Physical properties of MgAl₂O₄, CoAl₂O₄, NiAl₂O₄, CuAl₂O₄, and ZnAl₂O₄ spinels synthesized by a solution combustion method, » *Materials Chemistry and Physics*, vol. 215, pp. 251-258, 2018
- [83] S. B. J. M. S. M. M. B. L. S. F. P. É. M. d. M. F. E. I. M. Edson Luiz Foletto, «Synthesis of ZnAl₂O₄ nanoparticles by different routes and the effect of its pore size on the photocatalytic process, » *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 163, pp. 29-33, 2012
- [84] C. S. X. L. J. X. S. Y. Y. L. Jian Zhang, «Electrospun CuAl₂O₄ hollow nanofibers as visible light photocatalyst with enhanced activity and excellent stability under acid and alkali conditions, » *CrystEngComm*, vol. 20, pp. 312-322, 2017
- [85] B. D. P. V. N. T. N. T. Mai XT, «Effect of CuO loading on the photocatalytic activity of SrTiO₃ for hydrogen evolution, » *INORGA*, vol. 10, p. 130, 2022
- [86] C. C. J. L. C. C. D. Lim YF, «Sol-gel deposited Cu₂O and CuO thin films for photocatalytic water splitting, » *Phys Chem Chem Phys*, vol. 16, pp. 25928-25934, 2014.
- [87] M. J. Molaei, «Recent advances in hydrogen production through photocatalytic water splitting: A review, » *Fuel*, vol. 365, p. 131159, 2024
- [88] W. Z. a. Y. C. Jiazhe Wu, «Definition of photocatalysis: Current understanding, » *Jiazhe Wu1*, vol. 2022, p. 100580, 2021.
- [89] H. B. B. y. G. L. Aristizabal, «Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático,» 2007.

APÉNDICES

Apéndice A: Primeras rutas de síntesis

Las primeras pruebas para $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ se realizaron a una temperatura de calcinación de 700 °C durante 6h y a 1000 °C durante 2h. Esto se realizó con la finalidad de determinar la formación de las fases de los materiales a esas dos diferentes temperaturas, por lo que, se observa una alta cristalinidad para ambas muestras a las dos temperaturas. Además, de que a 700 °C no se observa alguna fase residual.

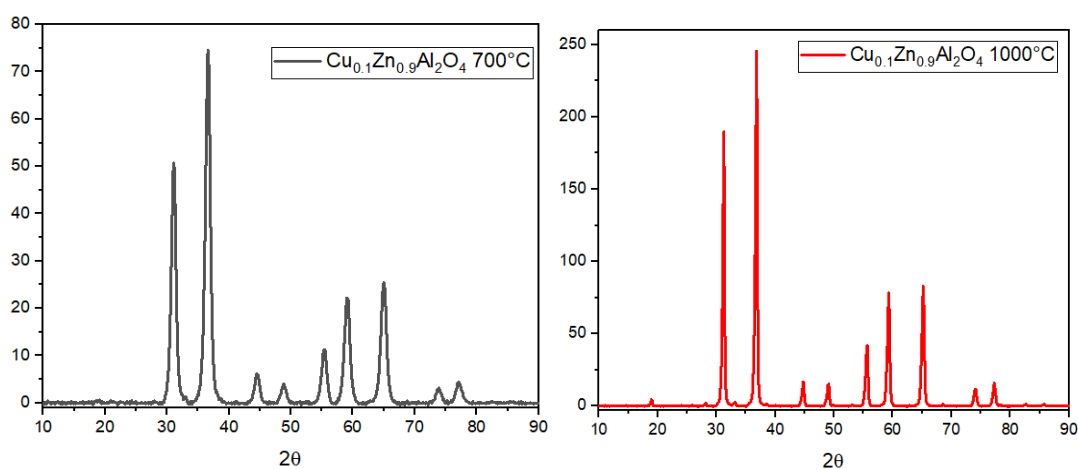


Figura A.1 Primeras pruebas para sintetizar la muestra $\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ a distintas temperaturas de calcinación.

Las primeras pruebas para $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ presentan diferentes variaciones debido a que la ruta que se siguió no fue la misma. M3 corresponde a la primer muestra en donde se observó un precipitado, pero debido a que se obtuvo poca muestra de esta prueba, no se realizaron caracterizaciones adicionales. M4 corresponde a la muestra polimerizada y M5, es la prueba en donde se añadieron los precursores en solución. Todas las muestras fueron calcinadas hasta 700 °C.

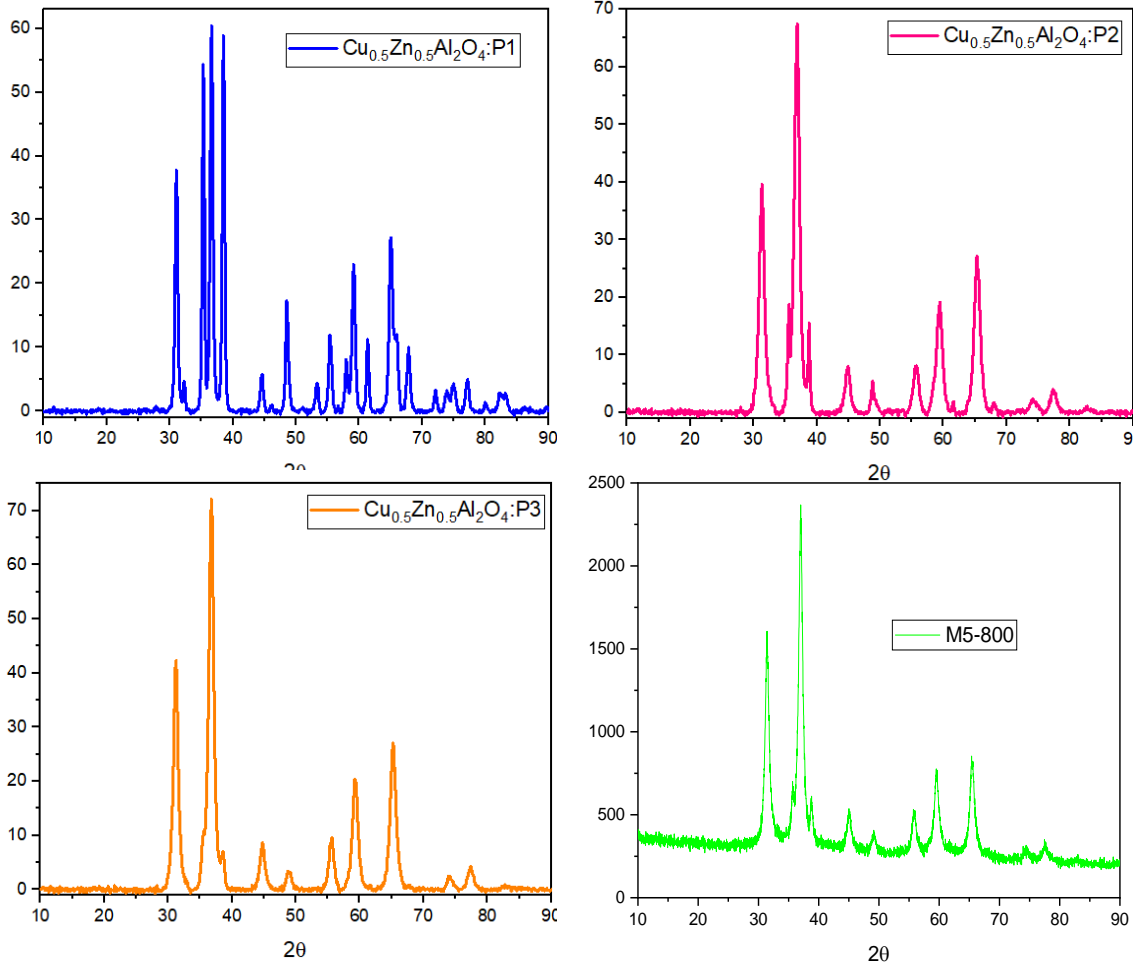


Figura A.2 Primeras pruebas para sintetizar la muestra $\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ calcinadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Además, para M4 se tienen las tres distintas temperaturas de calcinación, con la finalidad de observar la segregación de gases en cada una de ellas.

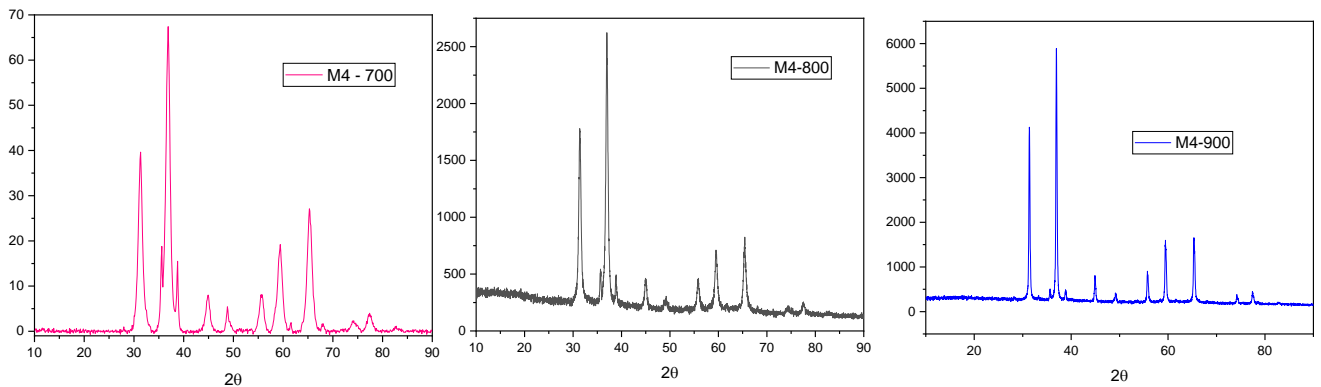


Figura A.3 Comportamiento de la muestra M4 con distintas temperaturas de calcinación.

La primer prueba para $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ presentó un precipitado el cual fue posible llevar a calcar hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6h. Como resultado, se muestra un patrón de difracción en donde se observan fases agregada.

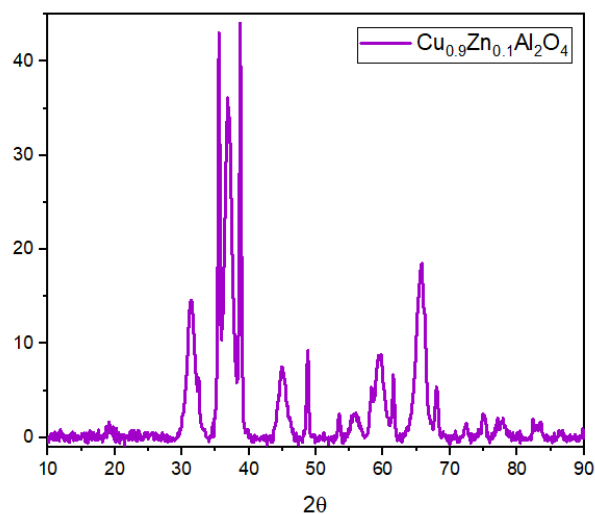


Figura A.4 Primer prueba de síntesis de muestra $\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_2\text{O}_4$ calcinada a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Apéndice B: Preparación de electrodos de trabajo

El electrodo de trabajo se forma a partir de pastillas compuestas del material fotocatalizador sintetizado. Las pastillas tienen un diámetro de 6 mm y un grosor que varía de 2 a 3 mm dependiendo de la muestra. Esta pastilla es recubierta por un polímero que funge como una barrera aislante. Cabe resaltar que, entre la pastilla y el recubrimiento, se coloca un cable cuyo extremo hace contacto con el material semiconductor y éste es recubierto, y el otro extremo se mantiene libre para realizar la conexión durante el experimento.

A continuación, se describe el proceso detallado para la fabricación de los electrodos de trabajo.

Fabricación de pastillas

El proceso de fabricación de las pastillas se describe de la siguiente manera:

- Se pesan 100mg de polvo fotocatalizador en la báscula (figura B.1).
- Con ayuda de una prensa hidráulica (figura B.1a) se formarán pastillas. Para ellos se utiliza un broquel (figura B.2). La manera en armar el broquel mostrado en la figura B.2 es en el siguiente orden: 1 → 2 → 3 → 4 → 5 → 6.
- Se coloca el broquel armado en la prensa, cuidando minuciosamente se encuentre alineado con la prensa. Para esto nos apoyamos de las barras (7), las cuales permiten una mejor alineación.
- Una vez alineado, se prensa hasta 0.2 psi.
- El tiempo de prensado depende del material, para estos fotocatalizadores se realizaron en 30min aproximadamente.
- Una vez pasado el tiempo, retiramos con ayuda de (8). Es importante cuidar que la pastilla no caiga de manera abrupta, debido a que puede romperse, esto depende de cada material.
- Las pastillas se muestran en la figura B.3.



Figura B.1 Prensa hidráulica.



Figura B.2 Broquel para fabricación de pastillas.



Figura B.3 Pastillas formadas a partir de fotocatalizadores sintetizados.

Una vez que las pastillas se han formado, se recubren con ayuda de un polímero que se forma a partir de material para uñas de acrílico: monómero y acrílico en polvo. El polímero creado es una pasta flexible que permite amoldarse antes de su secado. Es importante que antes de recubrir la pastilla con el polímero, se debe crear una conexión con la pastilla. Para ello, es necesario adherir un cable a la pastilla y posteriormente cubrir con el polímero. La figura B.4 muestra los materiales necesario para la creación del polímero y el cable utilizado para crear la conexión con la pastilla. Como molde, fue usado un trozo de un tubo eppendorf de 2mL, en donde se cortó de manera transversal aproximadamente 8mm de grosor.



Figura B.4 Acrílico en polvo y monómero.

Finalmente se obtiene un electrodo de 8 mm de diámetro y 4 mm de grosor. El cual es utilizado para realizar la caracterización electroquímica siendo este electrodo el de trabajo. La figura B.5 muestra los electrodos resultantes del método descrito anteriormente. En donde se tienen, de izquierda a derecha, las muestras de $Zn_1Cu_0Al_2O_4$, $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$, $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$, $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$ y $Zn_0Cu_1Al_2O_4$.

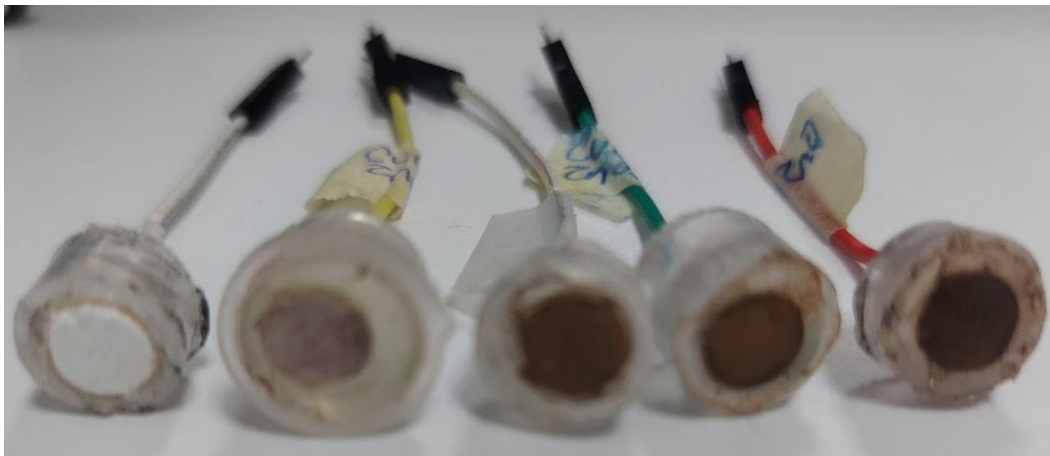


Figura B.5 Electrodo de trabajo creados para pruebas electroquímicas.

Apéndice C: Voltamperometría Cíclica

C.1 $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ a 700 °C

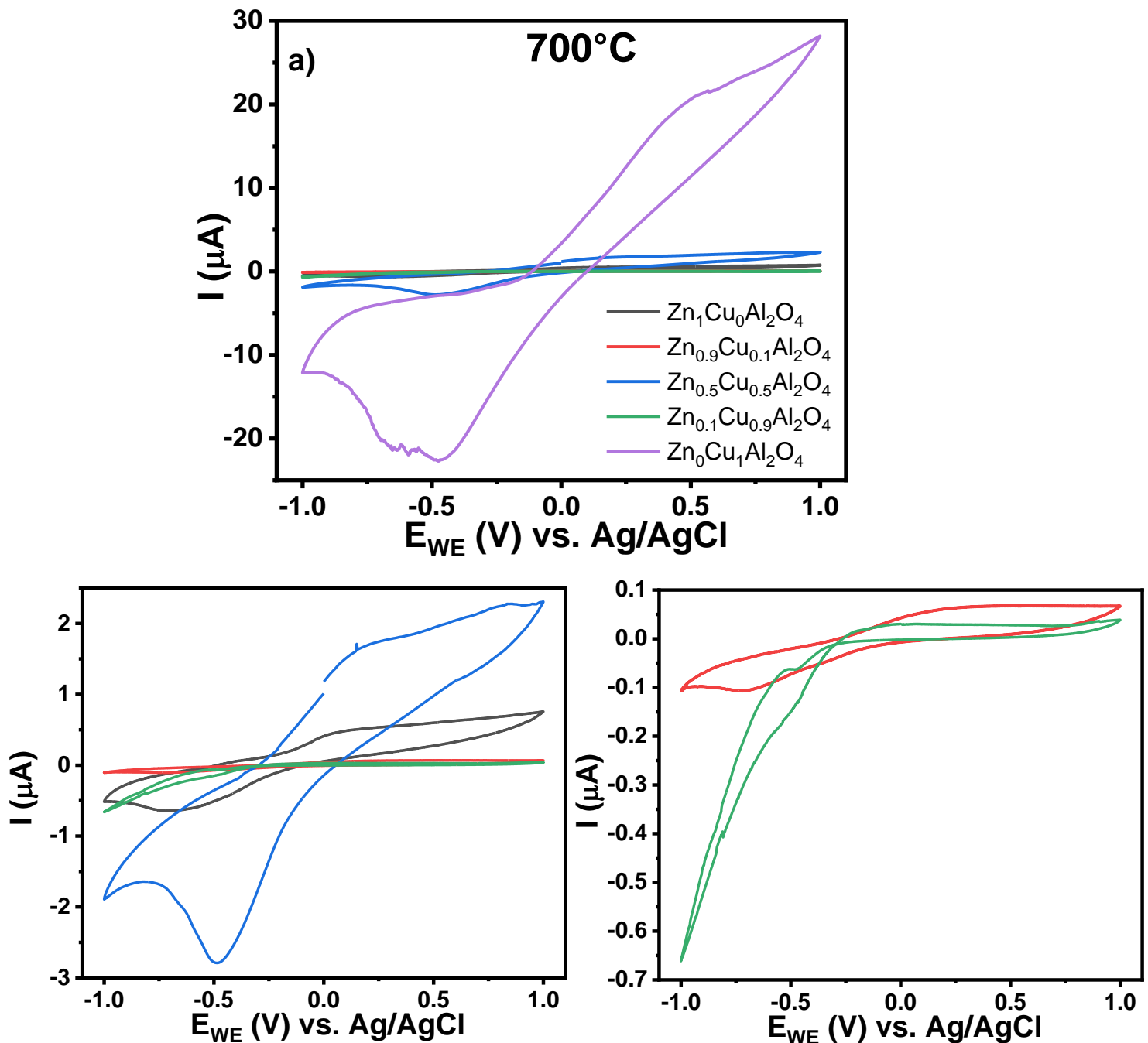


Figura C.1 Voltamperometría cíclica para muestras calcinadas hasta 700 °C. a) VC para todas las muestras, b) ZOOM para todas las muestras, excepto $Zn_0Cu_1Al_2O_4$ y c) ZOOM para muestras $Zn_{0.9}Cu_{0.1}Al_2O_4$ y $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$.

C.2 $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ a 800 °C

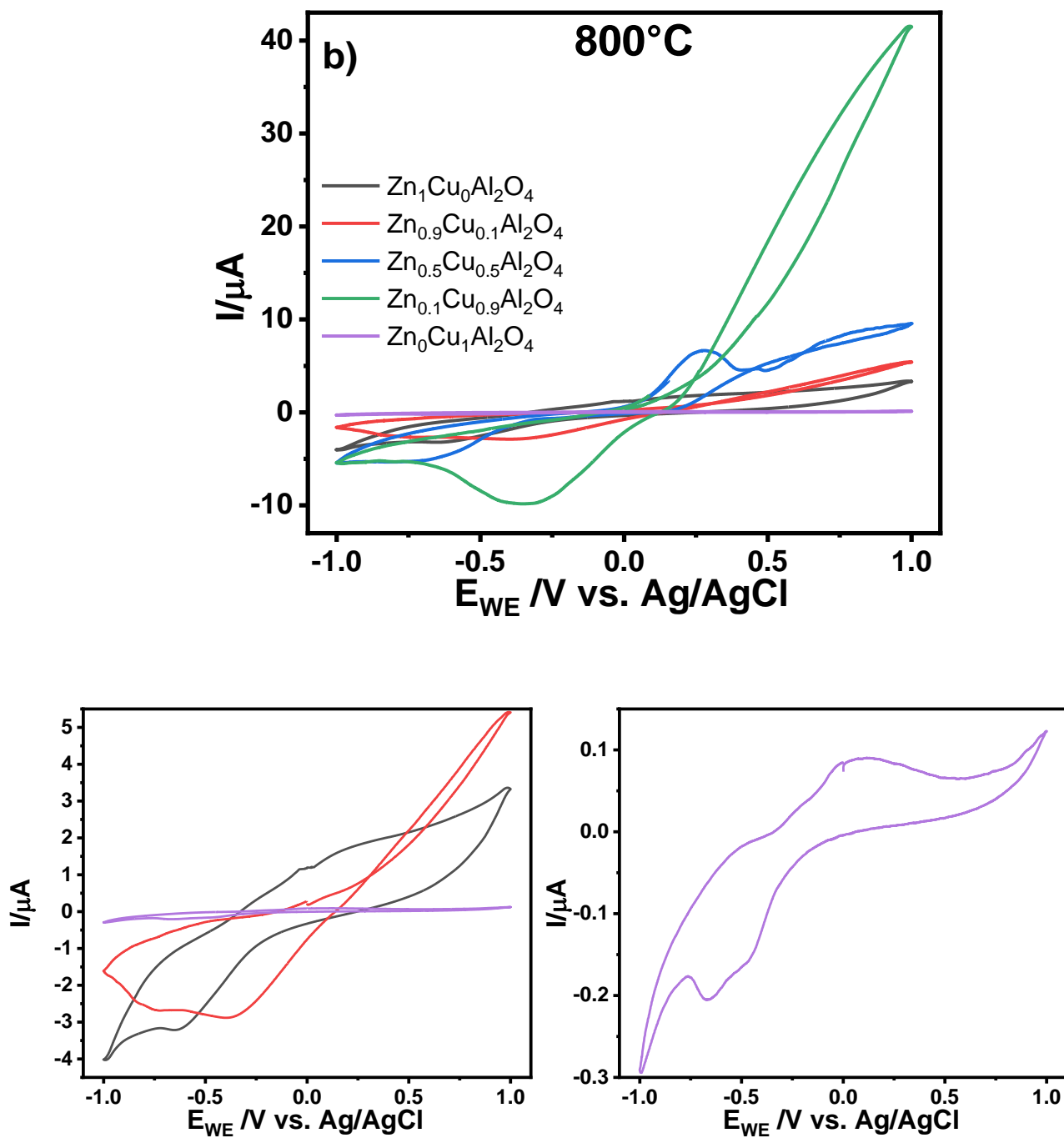


Figura C.2 Voltamperometría cíclica para muestras calcinadas hasta 800 °C. a) VC para todas las muestras, b) ZOOM para todas las muestras, excepto $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ y $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$, yc) ZOOM para muestra $Zn_0Cu_1Al_2O_4$.

C.3 $Zn_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ a 900 °C

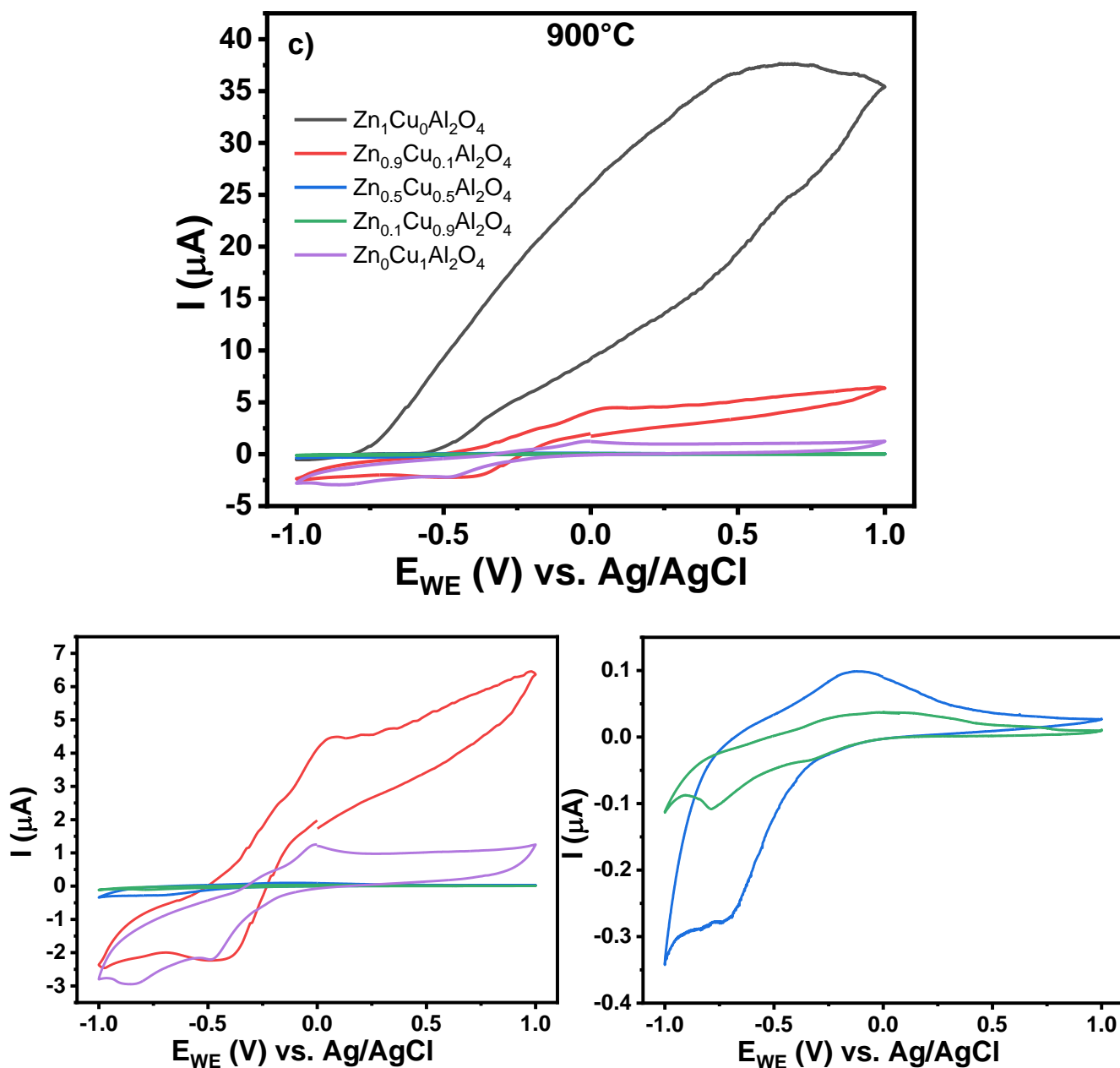


Figura C.3 Voltamperometría cíclica para muestras calcinadas hasta 900 °C. a) VC para todas las muestras, b) ZOOM para todas las muestras, excepto $Zn_1Cu_0Al_2O_4$ y c) ZOOM para muestras $Zn_{0.5}Cu_{0.5}Al_2O_4$ y $Zn_{0.1}Cu_{0.9}Al_2O_4$.

Apéndice D: Voltamperometría Lineal

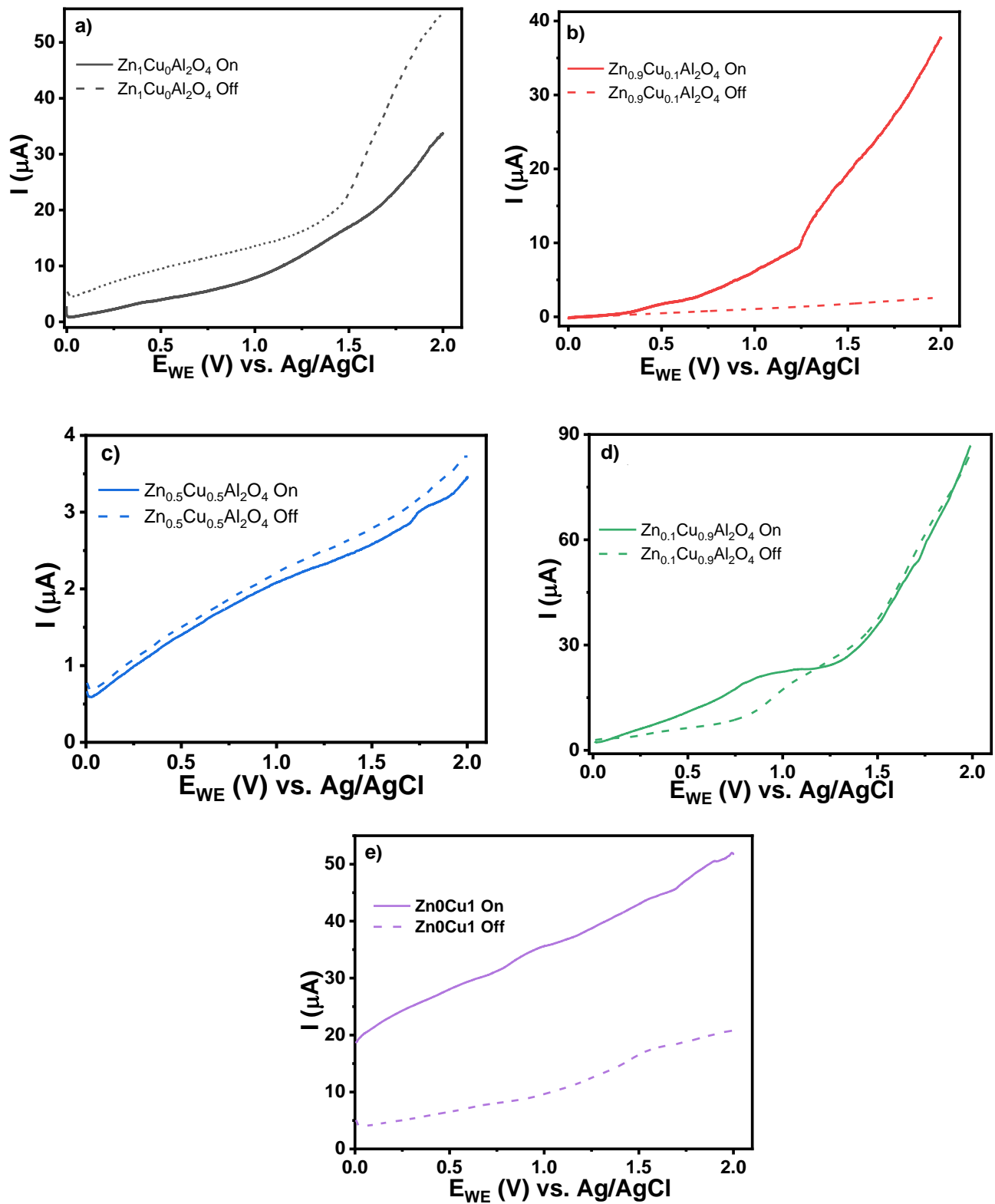


Figura D.1 Voltamperometría lineal con y sin respuesta de luz.