



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ESTUDIO DE LAS FASES CRISTALOGRAFICAS DE LA
FERRITA DE ESTRONCIO COMO FOTOCATALIZADORES EN
LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

**TESIS
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES**

Presenta:

Jaime Antonio Jiménez Miramontes

ASESOR:

Virginia H. Collins Martínez

CHIHUAHUA, CHIH.

Enero, 2018

RESUMEN

El estudio de materiales cuyas propiedades ópticas y fotocatalíticas sean las adecuadas para funcionar bajo la luz solar, es una de las tareas más importantes por abarcar cuando se habla de la producción de hidrógeno a partir del fenómeno de disociación de la molécula de agua. En esta investigación 3 fases de la ferrita de estroncio: espinela, hexagonal y ortorrómbica (SrFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$) se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron para la producción de H_2 a través de la separación de la molécula del agua. Estos materiales presentan cualidades prometedoras para esta aplicación, como ser baratos, amigables con el ambiente, y presentar valores de energía de banda prohibida en el espectro visible ($1.5\sim 2$ eV). Existen muy pocos reportes acerca del uso de estas fases como fotocatalizadores, los cuales están enfocados exclusivamente a la degradación de compuestos orgánicos; por lo que se pretende dar una nueva aplicación a estos materiales al ser evaluado su desempeño en la producción de hidrógeno. Las diferentes fases fueron sintetizadas a partir de nitratos por el método de Pechini modificado a altas temperaturas. La caracterización de los materiales consistió en la utilización de la técnica Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Área superficial BET y Espectroscopia UV-Vis. Los difractogramas indican la presencia de fases puras y con la ayuda de la ecuación de Scherrer se obtuvo un tamaño de cristal, el cual fue de aproximadamente 15 nm para la espinela y de 30 nm para la hexagonal y ortorrómbica. El área superficial alcanzada fue de 18, 14 y 4 m^2/g , respectivamente. La actividad fotocatalítica fue evaluada con la técnica de cromatografía de gases midiendo la evolución del hidrógeno en un tiempo de 8 horas, siendo la fase espinela la de mejor desempeño con una producción de 730 $\text{H}_2/\text{g}\cdot\text{h}$, respectivamente.

ABSTRACT

The study of materials whose optical and photocatalytic properties are suitable to work under sunlight, is one of the most important tasks to cover in the production of hydrogen from the phenomenon of dissociation of the water molecule. In this investigation, three phases of the strontium ferrite: spinel, hexagonal and orthorhombic (SrFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$) were synthesized, characterized and photocatalytically evaluated towards H_2 production through water splitting. These materials show promising qualities for this application, such being inexpensive, environmentally friendly and present band gap energy values in the visible spectrum (1.5~2 eV). There are very few reports about the use of these phases as photocatalysts, which are focused exclusively on the degradation of organic compounds; so it is intended to give a new application to these materials evaluating their performance in the production of hydrogen. The different phases were synthesized from nitrates by the modified Pechini's method at high temperatures. The characterization of the materials consisted in the use of the technique X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), BET surface area and UV-Vis spectroscopy. The diffractograms indicate the presence of pure phases and with the help of the Scherrer equation a crystal size was obtained, which was approximately 15 nm for the spinel and 30 nm for the hexagonal and orthorhombic. The surface area reached was 18, 14 and 4 m^2/g , respectively. The photocatalytic activity was evaluated with the gas chromatography technique measuring the evolution of the hydrogen in a time of 8 hours, with the spinel phase having the best performance with a production of 730 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}\cdot\text{h}$, respectively.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	vii
AGRADECIMIENTOS	viii
RECONOCIMIENTOS	ix
INTRODUCCIÓN	10
1.1 Antecedentes.....	14
1.2 Justificación.....	17
1.3 Hipótesis.....	18
1.4 Objetivo general	18
1.5 Objetivos específicos	19
MARCO TEÓRICO	20
2.1 Fotocatálisis	20
2.2 Fotocatálisis Heterogénea	20
2.3 Fotocatalizador	21
2.4 Watter splitting	25
2.5 Ferrita de estroncio	28
2.6 Método de Pechini modificado	29
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
3.1 Proceso de Síntesis	31
3.2 Caracterización	33
3.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1 Análisis termogravimétrico	36
4.2 Difracción Rayos X	39
4.3 Microscopia Electrónica de Barrido.....	42
4.4 Área superficial.....	44
4.5 Espectroscopia UV-Vis	46
4.6 Evaluación fotocatalítica.....	48
CONCLUSIONES	53
TRABAJO A FUTURO	54
REFERENCIAS	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ferritas metálicas con sus respectivos band gaps.	16
Figura 2. Solapamiento de los niveles de energías para formar las bandas energéticas en los materiales.	22
Figura 3. Estructura de bandas para los 3 tipos de materiales: Metales, semiconductores y aislantes.....	23
Figura 4. Representación del fenómeno de la fotocatalisis en un fotocatalizador.	24
Figura 5. Niveles de potencial redox de algunos semiconductores más conocidos.	25
Figura 6. Potencial Redox necesario para poder realizar la separación de la molécula del agua.....	26
Figura 7. Formación de la red polimérica en el método Pechini modificado.	30
Figura 8. Esquema de la formación de los citratos metálicos en la red polimérica	31
Figura 9. Diagrama del reactor y la lámpara de Hg 250 W.	35
Figura 10. Termogramas de cada fase donde se muestra el comportamiento de la pérdida del peso con el aumento de la temperatura.	37
Figura 11. Termogramas obtenidos de las fases precursoras hematita y SrO.	38
Figura 12. Difractogramas de las fases sintetizadas indexadas con las fichas ICDD.	39
Figura 13. Difractogramas obtenidos de las fases precursoras comparados con las fichas ICDD.....	40
Figura 14. Micrografías tomadas con el MEB de Emisión de Campo JEM-2200FS, donde a) y b) es la fase SrFe_2O_4 , c) y d) es $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y e) y f) es $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$	43
Figura 15. Isotermas obtenidas en el análisis BET en cada fase.	44
Figura 16. Band gap calculado de las fases en base al método Kubelka Munk.	46
Figura 17. Band Gap calculado de las fases precursoras.	47
Figura 18. Espectro de emisión de la lámpara utilizada en la evaluación.	49
Figura 19. Evaluaciones de las fases en la producción de hidrogeno en $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ en 8 horas.	50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Relaciones estequiométricas de las fases	33
Tabla 2. Tamaño de Cristal.....	41
Tabla 3. Área superficial BET	45
Tabla 4. Band gaps de las fases comparados con lo reportado en otros estudios.	48
Tabla 5. Desempeño de las fases con respecto al tiempo de evaluación y su área superficial.....	51
Tabla 6. Comparación de las fases obtenidas en este trabajo con algunos materiales más conocidos para la obtención de hidrógeno a través de la separación del agua.....	52

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por las bendiciones y oportunidades que me regala para que el día de hoy pueda yo alcanzar este logro tan importante y tan gratificante para mí. Por la fuerza y voluntad que puso en mi corazón para no rendirme y siempre luchar en este ámbito que he escogido, y principalmente enseñarme que Fe y Ciencia van de la mano, y una comienza donde la otra termina. Además, por todas las personas que puso en mi camino para que hoy pueda alcanzar este triunfo, no sería igual sin ustedes.

Agradecido con mis padres, porque siempre me han dado su apoyo y amor incondicional, mostrándome que uno puede hacer hasta lo imposible por sus hijos y que lo más importante es nunca rendirse hasta alcanzar lo que uno quiere, donde las fuerzas necesarias siempre serán el amor y la felicidad que tus seres queridos te puedan dar. Con mi hermano por su cariño, apoyo y palabras de aliento.

Agradezco a mi novia Andrea Gallegos Olmeda, por su amor incondicional, apoyo, comprensión y principalmente por estar ahí en los momentos más difíciles. Por esas palabras que dan fuerzas y llenan de luz mi vida. Sin duda este es un logro que sin tu amor y apoyo no tendría el mismo valor.

Mi profunda gratitud con la Dra. Virginia H. Collins Martínez por su apoyo, cariño y enseñanza desde el propedéutico como hasta el final de la maestría. Por tantas oportunidades y por su confianza en cada momento.

Al equipo de trabajo y amigos: Jorge, Miguel, Jesús, Dr Alejandro, Cristina, les agradezco por su apoyo y amistad.

Por último, a mis hermanos de comunidad que han estado conmigo desde el principio, les agradezco por su cariño y apoyo.

RECONOCIMIENTOS

En este trabajo quiero agradecer a la institución CONACYT por la beca #432799 otorgada para los estudios de la Maestría.

Al Centro de Investigación de Materiales Avanzados S. C. por las instalaciones y equipos prestados para que este proyecto se pudiera realizar y obtener frutos.

También quiero hacer una breve mención y agradecer profundamente a los técnicos que estuvieron brindándome su apoyo y su tiempo en estos dos años de investigación: Ernesto Guerrero Lestarjette, Karla Campos Venegas, Wilber Antúnez Flores, Luis de la Torre Sáenz, Jesús Salinas Gutiérrez y Miguel Meléndez Zaragoza.

Al comité tutorial evaluador: Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal y Dr. Alejandro López Ortiz por su tiempo y su apoyo, principalmente por sus palabras para crecer en este ámbito científico.

INTRODUCCIÓN

Existe una gran necesidad de encontrar fuentes energéticas que sean principalmente amigables con el ambiente pero que puedan satisfacer la gran demanda energética cubierta actualmente por los combustibles fósiles. Se han realizado extensas investigaciones acerca de cómo sustituir esta desmedida utilización de combustibles fósiles, ya que ésta práctica a pesar de que satisface las necesidades energéticas además de ser una de las maneras más sencillas y económica de lograrla, trae consigo una serie de consecuencias catastróficas que son fácilmente perceptibles; aumentos alarmantes de CO₂ en el aire producidos por fábricas, automóviles, etc. así como muchos otros contaminantes que dañan la salud. El notable cambio climático, entre muchas otras preocupaciones, es una de las principales razones por las que se busca dar una solución que, aunque se sabe no será rápida, es urgentemente necesario alcanzarla.

Una de las soluciones más prometedoras es utilizar la energía que podemos obtener de manera natural, como son la energía eólica (proveniente del viento), energía geotérmica (el calor de la Tierra), energía hidráulica o hidroeléctrica (los ríos y corrientes de agua dulce), entre muchas otras, pero sin duda alguna, la energía proveniente del Sol es de las más atractivas. La tierra absorbe 3,850,000 EJ (exajoules) de radiación solar en un año y comparando con los 474 EJ de energía que se consumen por año, se podría afirmar que, utilizando eficientemente esa energía solar, se tendría suficiente energía limpia y renovable para ser aprovechada indefinidamente. En teoría, es posible utilizar esta gran cantidad de energía solar para producir algún

combustible que pueda sustituir los combustibles fósiles, tal es el caso del hidrógeno puesto que no se producen gases invernadero en su combustión además de que contiene mayor energía por unidad de masa que otro combustible. Por ejemplo, un kilogramo de hidrógeno puede liberar 3 veces más energía que un kilogramo de gasolina o gas natural [1]. Los átomos de este elemento químico se componen de tan sólo un protón y un electrón y son los más abundantes: cerca del 90% de todos los átomos que existen en el Universo son de hidrógeno.

En nuestro planeta, el hidrógeno en su forma elemental no es tan abundante: aproximadamente el 15% de todos los átomos son de hidrógeno y juntos constituyen apenas el 0.9% de la masa total del planeta. La mayoría de los átomos de hidrógeno que existen en la Tierra están en las moléculas de agua. Pese a su relativa escasez en este planeta, el hidrógeno forma parte de un mayor número de compuestos químicos que ningún otro elemento.

En estado elemental, el hidrógeno es un gas formado por moléculas diatómicas, que sólo alcanzan a ser una millonésima parte de la atmósfera; por ser tan ligeras, la gravedad de la Tierra no alcanza a retenerlas. La reacción elemental entre el hidrógeno (H_2) y el oxígeno (O_2) produce moléculas de agua y desprende una importante cantidad de energía. Esto sucede porque los enlaces de la molécula de agua son más fuertes que los enlaces en las moléculas de H_2 y O_2 .



La separación del agua, mejor conocida como "water splitting", es un proceso muy investigado y utilizado para la producción de hidrógeno.

Como se mencionó anteriormente, la energía solar puede ser utilizada para separar el agua por medio de tres métodos. El primero es utilizando la energía solar a través de concentradores y/o catalizadores que pueden descomponer térmicamente el agua, aunque esto requiere altas temperaturas y materiales estables a las mismas. La segunda es un método muy utilizado, donde se emplean dispositivos fotovoltaicos para electrolizar el agua, lo que implica necesitar corriente, electrolitos y sistemas fotovoltaicos que llegan a ser considerablemente costosos. El tercer método es la fotólisis del agua, donde se disocia la molécula del agua por el efecto energético de la luz [2].

Dentro del primer método se encuentra la separación fotocatalítica del agua, mejor conocido como "water splitting", uno de los principales candidatos para la producción limpia de hidrógeno solar. Las principales ventajas son: una considerable eficiencia para transformar energía solar a H_2 , bajo costo de proceso ya que hay gran cantidad de catalizadores para seleccionar que son baratos y una fácil separación de H_2 y O_2 . En 1972, Fujishima y Honda, realizaron un estudio fotoelectroquímico donde lograron la separación del agua utilizando TiO_2 como fotocatalizador [3], atrayendo la atención de muchos científicos que han desarrollado numerosas investigaciones para la producción de hidrógeno. El proceso fotocatalítico de la separación de la molécula del agua involucra la interacción de la luz con un semiconductor, siendo el ya mencionado TiO_2 el semiconductor más utilizado y estudiado en la actualidad, lo que da pie a nuevas investigaciones donde se mejore el proceso, así como encontrar diferentes materiales que puedan ser más eficientes. Las características que hacen del TiO_2 el fotocatalizador más empleado son: el bajo costo, la buena fotoactividad, su alta

disponibilidad, estabilidad química y térmica, nula toxicidad y alto potencial oxidativo. No obstante, el TiO_2 es fotoactivo solo bajo irradiación de luz UV debido al valor de banda prohibida de 3.2 eV [4]. Lo antes mencionado nos indica las propiedades necesarias que los fotocatalizadores deben cumplir para poder competir en este proceso, además de una característica en particular: encontrar materiales que sean fotoactivos bajo la luz solar.

Uno de los principales objetivos en el proceso de la fotocatalisis es aprovechar la luz solar, como se mencionó al comienzo del capítulo. El espectro solar es aproximadamente 5 % de luz Ultravioleta y 46% corresponde a la región de la luz visible por lo que para que un fotocatalizador sea activo y eficiente bajo la luz solar, su banda prohibida debe estar en el rango de 1.1-3.0 eV (1100 nm a 400 nm, respectivamente). Uno de los candidatos más prometedores como fotocatalizadores son los sistemas de ferritas por ser amistosas con el ambiente además de generalmente presentar un rango de banda prohibida adecuadamente bajo para ser fotocatalíticamente activo bajo la luz visible. En este tipo de materiales, las ferritas metálicas tipo espínela (MFe_2O_4) tienen la capacidad de absorber mayor luz visible que otros catalizadores parecidos debido a sus propiedades estructurales estables y únicas. Estas ferritas son muy importantes en el área tecnológica debido a sus propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y catalíticas. Se han utilizado como imanes permanentes, medios de almacenamiento de información, de telecomunicación y como dispositivos magnéticos ópticos [5-7]

Este trabajo se enfocó en la síntesis de nanopartículas del sistema de ferrita de estroncio por el método Pechini modificado, cuyas fases estudiadas fueron SrFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ con el objetivo de determinar su eficiencia como fotocatalizadores en la evolución de hidrógeno, bajo irradiación de luz visible a partir de un proceso fotocatalítico de la separación en la molécula del agua.

1.1 Antecedentes

Las ferritas de metal, cuya fórmula general es MFe_2O_4 , son dieléctricas de alta resistividad con gran interés por sus aplicaciones en tecnologías de manejo de alta frecuencia, debido a su baja conductividad, así como a su baja pérdida de corriente, comparada con las películas de aleaciones metálicas y sus altas magnetizaciones de saturación y temperaturas de Curie. El crecimiento acertado de las ferritas en forma de películas delgadas es un paso importante hacia la futura incorporación como inductores y filtros, por ejemplo, en circuitos integrados que operan en las frecuencias de microondas.

En las ferritas como sólidos sinterizados, es de resaltar que los diámetros de poro obtenidos mayoritariamente son muy pequeños y tomando en cuenta su alta resistencia a elevadas temperaturas, conducen a considerar estos materiales como compuestos de calidad catalítica excepcional, especialmente frente a reacciones de oxidación (combustión), por lo que se prevé una significativa aplicación en el campo de las celdas de combustible. Existen ferritas blandas (cúbicas) y duras (hexagonales) [8]. Los ejemplos más comunes de ferritas

blandas son: CuFe_2O_4 , BaFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 y CaFe_2O_4 , donde se han investigado las ferritas de Ba, Ca y Sr en reacciones catalíticas para degradar contaminantes [9] y las ferritas de Zn, Co, Ba para la separación foto electroquímica del agua [10].

Algunas ferritas han sido utilizadas como fotocatalizadores para la producción de H_2 , tal es el caso de Kim et al. [11], que sintetizaron la heterounión de $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ como un fotocatalizador activo bajo luz visible, atribuyendo la actividad de estos materiales a la facilidad que tiene el excitón de alcanzar la interface para luego dissociarse y minimizar la recombinación. Para esta misma aplicación, Lv et al. [12] utilizaron nanorods floreados de la ferrita ZnFe_2O_4 encontrando una notable fotosensibilidad en suspensión acuosa utilizando metanol como agente de sacrificio. Otro estudio, realizado por Rekhila et al. [13], menciona la utilización de NiFe_2O_4 por ser activo bajo la luz visible, además de que encontraron que la conducción de este material a 300 K se lleva a cabo por medio del salto de electrones. Recientemente, Ortega et al. [14] prepararon la ferrita CoFe_2O_4 por diferentes técnicas de síntesis (coprecipitación y molienda mecánica), encontrando que el método de molienda permite mayor actividad fotocatalítica en la ferrita; esto se le atribuyo a las vacancias generadas durante el proceso de molienda al que el material estuvo expuesto.

Las ferritas se producen a menudo en forma de polvo, con el cual se pueden producir piezas de gran resistencia y dureza, previamente moldeadas por presión y luego calentadas, sin llegar a la temperatura de fusión, dentro de un proceso conocido como sinterización. Mediante este procedimiento se fabrican núcleos para transformadores,

inductores/bobinas y otros elementos eléctricos o electrónicos. Estos materiales tienen varias aplicaciones, debido a las propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y catalíticas que pueden presentar, siendo el área tecnológica donde principalmente son utilizados como imanes permanentes, medios de almacenamiento de datos y dispositivos magnéticos ópticos para telecomunicaciones.

Además de las características fotocatalíticas potenciales que podrían alcanzar, las ferritas son totalmente amigables con el ambiente, lo que las hace uno de los principales candidatos para trabajar como fotocatalizadores. También presentan la ventaja de tener buenas propiedades ópticas como energías de band gap relativamente bajas siendo activos bajo luz visible (figura 1) así como la capacidad de ajustar band gaps de otros materiales al ser utilizadas como soportes y/o dopajes [15,16], otra muy buena característica es que la mayoría son materiales ferromagnéticos que pueden ser fácilmente separados después de una reacción fotocatalítica.

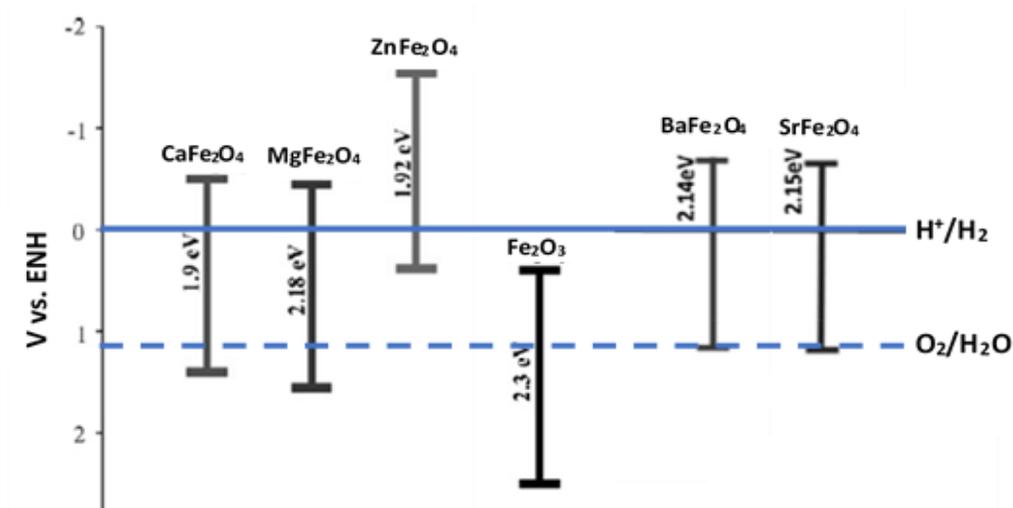


Figura 1. Ferritas metálicas con sus respectivos band gaps.

De acuerdo a lo anterior, los sistemas de ferritas son candidatos a ser utilizadas como fotocatalizadores activos bajo luz visible, por lo que se decidió hacer el estudio de la ferrita de estroncio (SrFe_2O_4) y algunas de sus fases. Este sistema Sr-Fe presenta propiedades ópticas que pueden ser adecuadas para ser utilizadas como fotocatalizadores activos a la luz visible como ha sido reportado [5,6] aunque no se encontraron trabajos específicos donde se haya utilizado para la producción de H_2 . Existen escasos estudios de la aplicación de la fase SrFe_2O_4 en procesos oxidativos de contaminantes orgánicos [5,7,9,17] pero como fotocatalizadores no, por lo que el estudio realizado en este proyecto pueda dar información nueva acerca de la aplicación de este material como fotocatalizador en la producción fotocatalítica de H_2 .

1.2 Justificación

La fotocatálisis del agua, sin duda, es una de las vías más prometedoras para la obtención de energías renovables que puedan sustituir de manera adecuada y eficaz la alta necesidad de consumir combustibles fósiles que traen consigo la consecuencia de productos contaminantes para el ambiente. La producción de hidrógeno a partir de la separación del agua también tiene sus ventajas y desventajas, ya que los métodos utilizados pueden variar desde ser muy sencillos, pero con altos costos, así como procesos muy sofisticados que necesiten utilizar equipo especializado. Uno de los principales factores que tiene un gran impacto, es la utilización y obtención del fotocatalizador, donde eficientes materiales terminan siendo de muy alto costo, como lo es el dopar con Platino. Por esta razón se requiere realizar mayor

investigación sobre materiales con potencial de aplicación como fotocatalizadores, tales como el estudio de las ferritas de estroncio, un material de muy bajo costo cuyos métodos de obtención son muy baratos y fáciles de realizar. Las ferritas de estroncio presentan propiedades que las hacen apropiadas para ser utilizadas como fotocatalizadores en la separación de la molécula del agua; los valores de su banda prohibida varían entre 1.8 y 2.2 eV, además de ser materiales cerámicos totalmente amigables con el ambiente. A pesar de estas características, a la fecha no se han encontrado reportes del uso de estos materiales con fines fotocatalíticos en la producción de hidrógeno, por lo que permite que esta investigación sea innovadora dando pie a otros estudios que puedan ser realizados en este tema.

1.3 Hipótesis

Es posible sintetizar las ferritas de estroncio SrFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ puras y nanocristalinas a partir del método Pechini modificado y que presenten propiedades idóneas para ser utilizadas como fotocatalizadores en la producción de hidrógeno a partir de la separación de la molécula del agua bajo luz visible.

1.4 Objetivo general

Obtener las fases de la ferrita de estroncio (SrFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$) por el método de síntesis Pechini modificado y estudiar su

desempeño como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno a partir de la separación de la molécula del agua bajo luz visible.

1.5 Objetivos específicos

- Sintetizar las fases de la ferrita de estroncio por el método Pechini modificado y encontrar las condiciones óptimas para obtenerlas nanocristalinas y puras.
- Caracterizar y estudiar las propiedades de las fases de la ferrita de estroncio.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de SrFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ para la producción de hidrógeno utilizando luz visible.
- Correlacionar las propiedades estructurales, texturales y ópticas con el desempeño fotocatalítico para producir hidrógeno.

MARCO TEÓRICO

2.1 *Fotocatálisis*

Se define fotocatalisis a la aceleración de una reacción mediante la presencia de un catalizador y su interacción con la radiación electromagnética de la luz. En este proceso ocurre una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de la radiación por una especie fotosensible, el fotocatalizador, por lo que se puede afirmar que tanto la longitud de onda de la luz empleada, así como el catalizador a usar son elementos necesarios que juegan un papel muy importante. El proceso de la fotocatalisis se puede realizar de manera homogénea y heterogénea, donde una de las principales diferencias es la fase en la que se encuentran los reactivos y el fotocatalizador, es decir, en la fotocatalisis homogénea se encuentran en la misma fase (líquido-líquido, por ejemplo) y en la heterogénea están en diferentes fases (sólido-líquido) siendo esta última el proceso de fotocatalisis utilizado en esta investigación.

2.2 *Fotocatálisis Heterogénea*

El proceso fotocatalítico realizado de manera heterogénea se puede llevar a cabo en diferentes medios, es decir, en fases gaseosas, fases líquidas de orgánicos puros o en soluciones acuosas donde la fase del fotocatalizador es diferente a la del reactivo. Un trabajo realizado en

1999 por Jean-Marie Hermann [18] menciona que en una catálisis heterogénea clásica ocurren 5 pasos diferentes:

1. La transferencia de los reactantes a la superficie del catalizador
2. La adsorción de al menos uno de los reactantes
3. Reacción en la fase adsorbida
4. Desorción del o los productos
5. La remoción de los productos en la región de la interfase

siendo el paso 3 el más importante ya que es donde la reacción fotocatalítica ocurre. El modo de activación de una reacción catalítica es por medio de energía térmica, la cual es reemplazada en la fotocatalisis por la activación fotónica y es aquí donde el fotocatalizador juega un papel muy importante, ya que depende de las propiedades ópticas de este para que pueda o no ocurrir la fotocatalisis.

2.3 *Fotocatalizador*

Como se mencionó anteriormente la fotocatalisis es un fenómeno por el cual la luz interacciona con un semiconductor y aprovechando esta energía se realiza una reacción química. En este proceso se tienen 3 elementos muy importantes: en primera instancia el fotón emitido por una fuente de luz con una longitud de onda específica, la superficie del semiconductor adecuado para interactuar con el fotón y un fuerte agente oxidante que en su mayoría es el oxígeno. Pero para entender este fenómeno es necesario definir lo que es un fotocatalizador y las propiedades que debe cumplir para que este proceso se lleve a cabo.

El fotocatalizador es un material semiconductor que modifica la velocidad de una reacción por medio de la absorción de la luz debido a que el material tiene propiedades electrónicas que lo hacen interactuar con el fotón dando inicio a una serie de eventos que permiten la fotocatalisis. La mecánica cuántica se ha encargado de estudiar los materiales solidos encontrando que estos tienen estructuras de bandas descritas de manera más simples como conjuntos de niveles muy cercanos entre sí que son o pueden ser ocupados por portadores de cargas. Estos niveles están asociados con el acomodo de los átomos en la red cristalina de los materiales debido a sus enlaces químicos por lo que cuando existe un gran número de átomos ocurren solapamientos de los niveles generando las bandas. La distancia entre estos niveles es muy pequeña, de cierta manera tan pequeña que se consideran como una sola banda. En la figura 2 se puede entender de manera más clara lo que es una banda y un nivel de energía que, aunque estos van de la mano es necesario tener en cuenta que son diferentes para cada material.

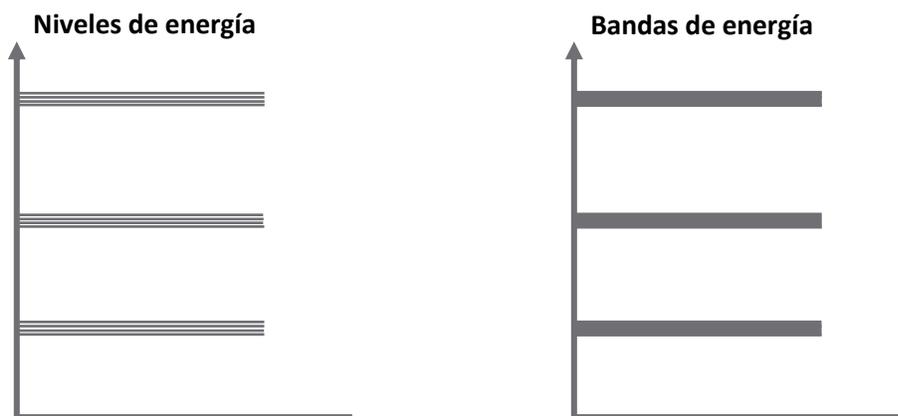


Figura 2. Solapamiento de los niveles de energías para formar las bandas energéticas en los materiales.

Existen 3 tipos de materiales: metales, semiconductores y aislantes. Cada uno de ellos se ve regido por esta teoría de las bandas diferenciándose entre sí por la localización de la última banda ocupada por electrones, mejor conocida como la banda de valencia (BV). El siguiente estado o banda que puede ser ocupada se le conoce como la banda de conducción (BC). Entre estas dos bandas de energía existe una zona en la que los electrones no pueden encontrarse por falta de estados de energía, se le conoce como banda prohibida o band gap (Bg) y de este dependerán las características electrónicas del material. En la figura 3 se encuentran las estructuras de bandas para los metales, semiconductores y los aislantes, donde se puede apreciar como el acomodo de estas influye directamente en las propiedades del material para que este sea conductor como los metales o de necesitar la aplicación de energía externa para conducir como el semiconductor o la razón del porque los materiales aislantes no conducen. El valor del band gap esta dado en electrón-Volts (eV) y si este valor es mayor a 4 eV el material es denominado aislante, cuando este es cero es un metal y en cualquier otro caso el material es conocido como semiconductor.

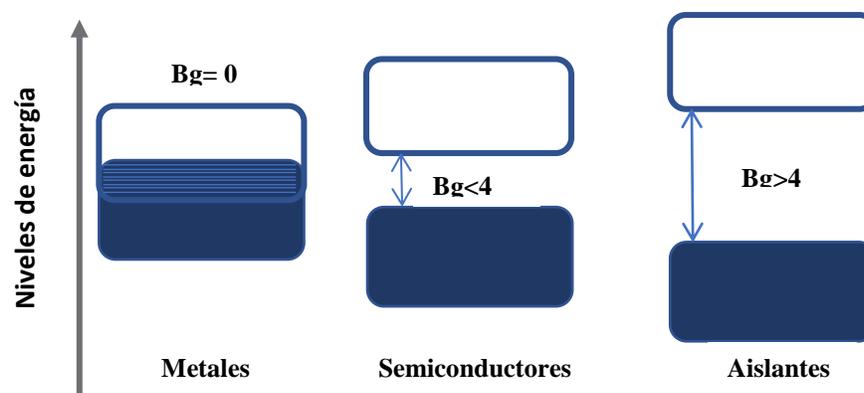


Figura 3. Estructura de bandas para los 3 tipos de materiales: Metales, semiconductores y aislantes.

Conforme a lo antes mencionado, para que se dé el proceso de la fotocatalisis la energía de la luz irradiada debe tener un valor igual o mayor al band gap del semiconductor para poder generar electrones y huecos en BC y BV, respectivamente. Esta irradiación provoca que un electrón de la BV sea excitado y promovido a la BC (Figura 4), dando como resultado la formación de un par electrón (e^-)-hueco (h^+). El electrón es una partícula cargada negativamente y el hueco es un estado electrónico positivo vacante dejado por el electrón en BV que se comporta como una cuasi partícula. Este par portador conocido también como excitón migra a la superficie del semiconductor y reacciona con las moléculas, reduciéndolas u oxidándolas dependiendo del potencial. Los electrones en estado excitado dentro de la banda de conducción y los huecos dentro de la banda de valencia también pueden recombinarse y disipar la energía inicial en forma de luz o calor como se mostró en la figura anterior [4].

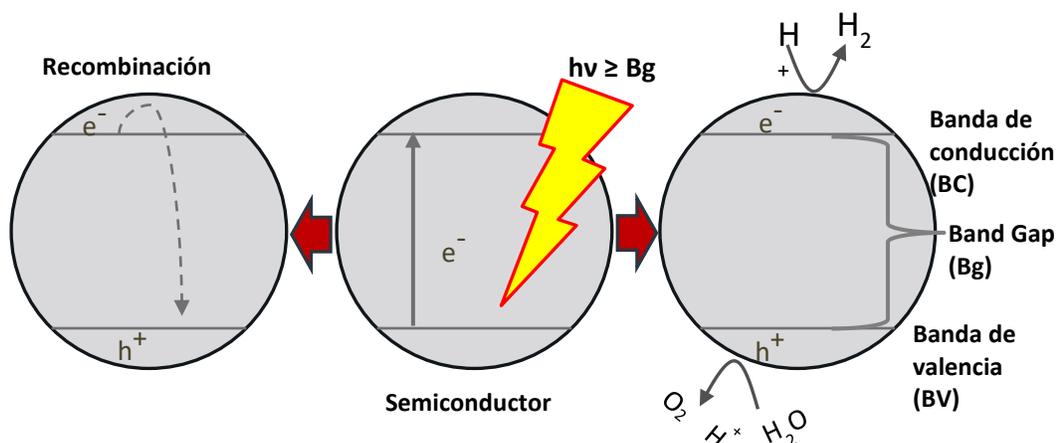


Figura 4. Representación del fenómeno de la fotocatalisis en un fotocatalizador.

Las bandas de los semiconductores tienen el potencial para oxidar o reducir y son obtenidos con respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH). En la figura 5 se muestran algunos de los semiconductores más conocidos que han sido utilizados como fotocatalizadores donde se observan las bandas de conducción y de valencia obtenidas con respecto del ENH. Los materiales cuya BC se encuentra encima de la línea de H^+/H_2 son capaces de reducir el agua, mientras que los materiales cuya BV se encuentra ubicada debajo de la línea O_2/H_2O pueden realizar una oxidación a esta.

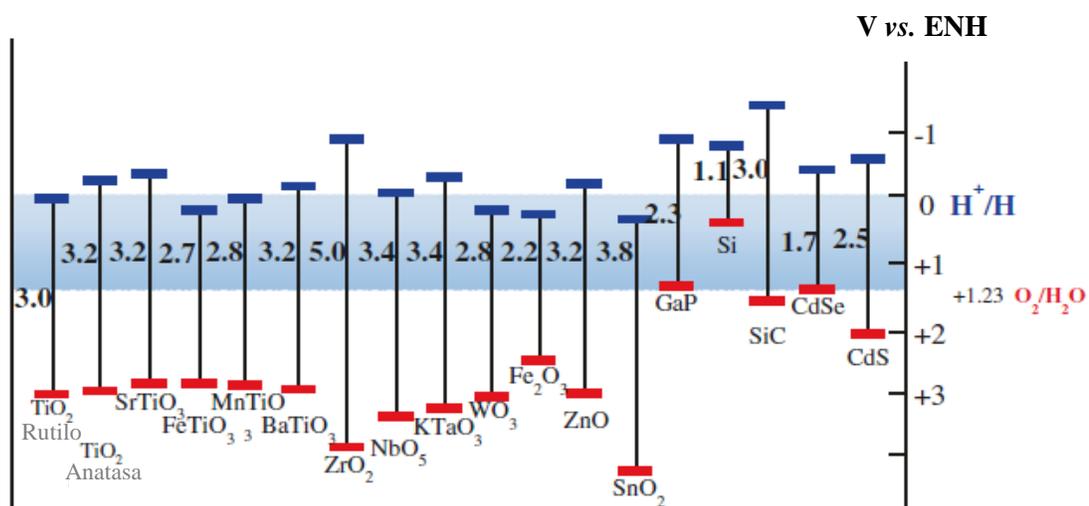


Figura 5. Niveles de potencial redox de algunos semiconductores más conocidos.

2.4 Water splitting

En el proceso de separación del agua los electrones reducen la molécula del agua para formar hidrógeno y los huecos la oxidan para formar oxígeno. Por lo tanto, para que ocurra la separación, es necesario

que el nivel de BC del fotocatalizador sea más negativo que el potencial redox de H^+/H_2 y el nivel de BV más positivo que el potencial redox de O_2/H_2O , por lo que el band gap de un fotocatalizador a utilizar debe ser igual o mayor a 1.23 eV como se muestra en la Figura 6, equivalente a una energía libre de Gibbs de 237 kJ mol^{-1} . Por si sola, esta reacción es termodinámicamente muy difícil de alcanzar, por lo que la búsqueda de un material fotocatalítico con un band gap adecuado para este proceso ha sido un tema de bastante estudio, reportándose materiales semiconductores con band gaps altos ($\sim 3.0 \text{ eV}$) [19] los cuales no son activos bajo la luz solar.

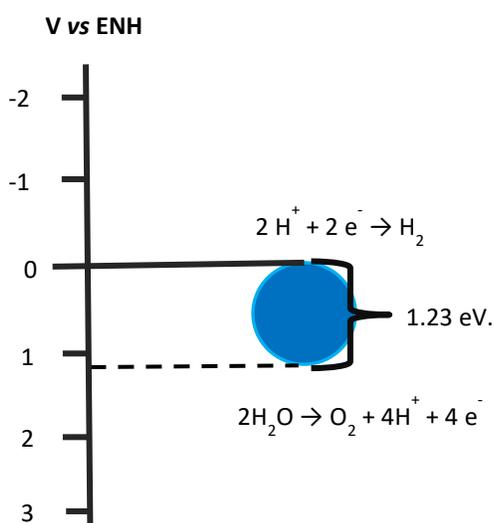


Figura 6. Potencial Redox necesario para poder realizar la separación de la molécula del agua.

La mayoría de los fotocatalizadores con buena respuesta a la luz visible no son buenos en la producción de hidrógeno ya que su banda de conducción está muy por debajo de la reducción del agua, por lo que se ha optado por investigar fotocatalizadores que tienen muy buena respuesta a la luz ultravioleta y cuyo band gap está en ese rango. Los materiales que más se han investigado con buenos resultados, son los

grupos de fotocatalizadores basados en SrTiO_3 , TiO_2 , Zn/In/S , Ta/O , Cd/S/Zn , K/Ti/O , y Ga/Zn/O [19], donde cada grupo tiene sus fortalezas y debilidades. Se han estudiado principalmente por su desempeño, su costo e impacto a la salud y ambiental.

Hasta la fecha se han desarrollado fotocatalizadores activos a la luz visible a partir de óxidos, sulfuros y oxinitruros tales como $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$, BaFe_2O_4 , $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$, TaO-N , $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, $\text{TiO}_{2-x}\text{C}_x$, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$, TiO_2 codopado con Fe-Cr, etc. [20]. Pero sigue existiendo una necesidad de fotocatalizadores eficientes, que presenten resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad, elevada área activa, band gap dentro del espectro visible y que sean amigables con el ambiente. Para mejorar el rendimiento de algunos fotocatalizadores se ha optado por la utilización de metales como dopajes, tales como el platino, plata y oro, [21,22] lo que permite disminuir la recombinación del par electrón-hueco obteniendo buenos resultados en la actividad fotocatalítica, pero agregando un costo elevado al procedimiento lo cual no es rentable.

Para que un fotocatalizador sea activo y eficiente bajo la luz solar, su band gap debe estar en el rango de 1.1-3.0 eV (1100 nm a 400 nm, respectivamente) teniéndose en cuenta que para que ocurra una separación de la molécula del agua es necesario cumplir con el sobre potencial de 1.23 eV por lo que la BC y BV del material deben estar bien posicionadas con respecto al potencial redox de H^+/H_2 y que el band gap este entre 1.6 eV y 2.5 eV de acuerdo a lo reportado [2,5].

2.5 Ferrita de estroncio

Uno de los candidatos más prometedores como fotocatalizadores para la separación de la molécula del agua son los sistemas de ferritas metálicas por ser amistosas con el ambiente además de generalmente presentar un rango de band gap adecuadamente bajo para ser fotocatalíticamente activo bajo la luz visible. Los sistemas de ferrita de estroncio han sido estudiados escasamente para este proceso, teniendo más presencia como fotocatalizadores en la degradación de contaminantes [5,7,9,17] por las propiedades ópticas que presentan. Estas ferritas se pueden encontrar en diferentes sistemas cristalinos como el sistema tetraédrico, hexagonal y ortorrómbico. Los productos reportados en una reacción entre nitratos de estroncio y de hierro son: $\text{SrFeO}_{2.86}$, $\text{SrFeO}_{2.97}$, SrFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ [23], donde la ferrita SrFe_2O_4 ($\text{SrO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, espinela), $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ ($7\text{SrO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$, ortorrómbica) y $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, hexaferrita) son las más estables presentando propiedades ópticas muy interesantes, como valores de banda prohibida de 1.8 – 2.1 eV cuyos potenciales se sitúan adecuadamente para la separación de la molécula del agua [5,6].

Las fases de las ferritas de estroncio se pueden obtener por diversos métodos de síntesis para cerámicos tales como: La precipitación controlada, Combustión, SSR (reacción en estado sólido), sol-gel, molienda por bola, hidrotérmico y Pechini [24–26]. En un fotocatalizador el área superficial (correspondiente a los sitios activos) y la cristalinidad (correspondiente a la densidad de defectos de superficie) tendrán influencia en la actividad fotocatalítica que

desempeñará en la reacción y se verán afectadas por el método utilizado [27]. Otro punto importante es el tamaño de la partícula que se verá influido por la temperatura utilizada, ya que reduciendo este tamaño se puede obtener alta actividad por que la distancia de difusión de los pares electrón-huecos generados se disminuye [19] y con altas temperaturas este tamaño aumentará. Cada método presenta sus ventajas y desventajas con respecto de uno a otro, teniendo un gran impacto en sus características por lo que es necesario utilizar el método más adecuado.

Un método muy adecuado para obtener nanopartículas y películas delgadas de óxidos, es el procedimiento Pechini modificado [28] ya que es un método barato y fácil de realizar, además de que se obtienen buenos resultados de síntesis [25].

2.6 Método de Pechini modificado

El método Pechini, conocido como método citrato o Pechini modificado, es un proceso de síntesis para oxidar materiales a partir de la mezcla de una solución acuosa contenedora de los cationes, en proporciones estequiométricas, en otra solución de un ácido α -hidro carboxílico como el ácido cítrico y alcohol polihidroxílico como el etilenglicol frecuentemente en una proporción de 1:1. Se homogeniza esta solución en agitación constante para después evaporizar obteniéndose un polímero rígido cruzado que impide la segregación de los cationes. El ácido cítrico tiene la habilidad de quelar los iones metálicos distribuyéndolos homogéneamente, y al agregar el etilenglicol

da lugar a una poliesterificación formando una red polimérica. En la figura 7 se muestra el mecanismo de reacción de este método de síntesis, donde ocurre la dispersión de los cationes en la red del Etilenglicol y luego son quelados por el Ácido cítrico formando el polímero. Por tratamiento térmico, este polímero se convierte en un polvo homogéneo oxidado obteniendo el material deseado [29].

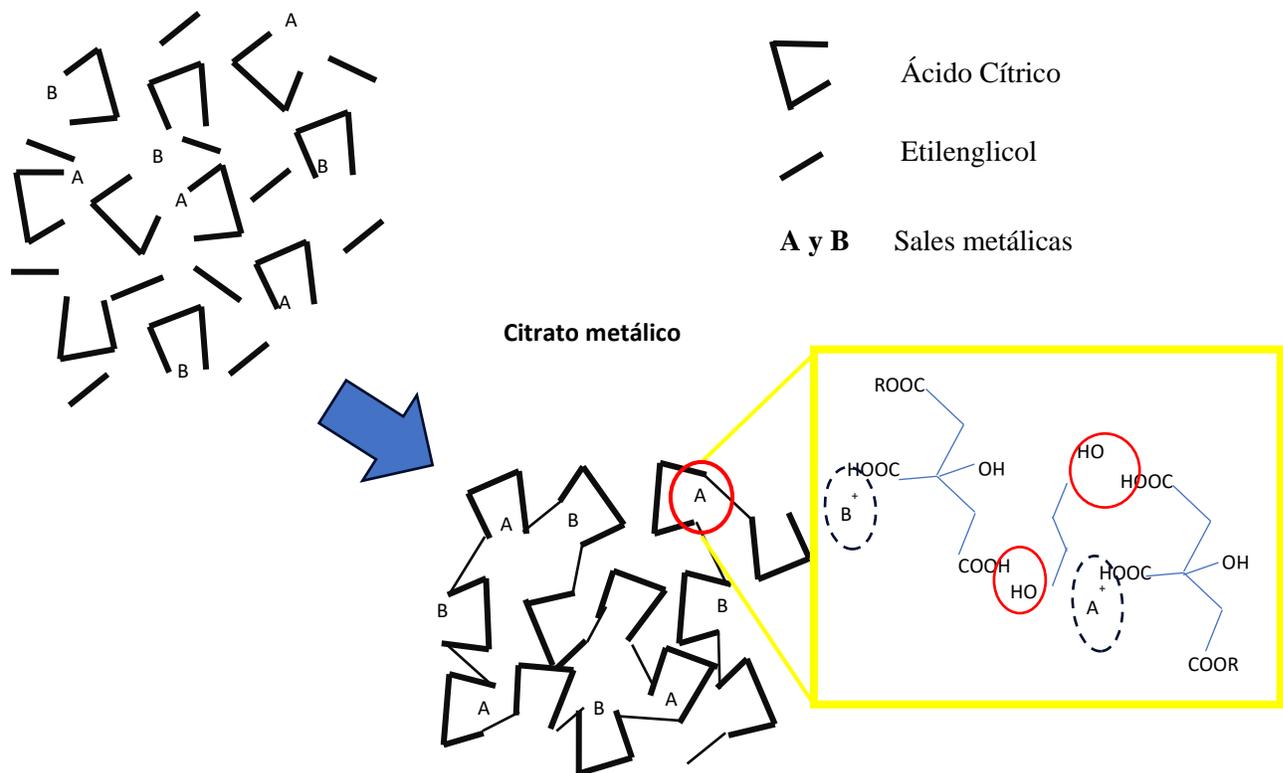


Figura 7. Formación de la red polimérica en el método Pechini modificado.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Proceso de Síntesis

La síntesis de las fases consistió en la mezcla de los precursores $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ *Sigma-Aldrich*® en diferentes cantidades estequiométricas dependiendo de la fase a alcanzar. La síntesis utilizada fue el Método Pechini modificado, utilizándose como agente quelante el ácido cítrico y etilenglicol (*Sigma-Aldrich*®) para la red polimérica.

El primer objetivo de la síntesis es formar el citrato metálico del hierro y del estroncio (figura 8) por lo que es importante tener una

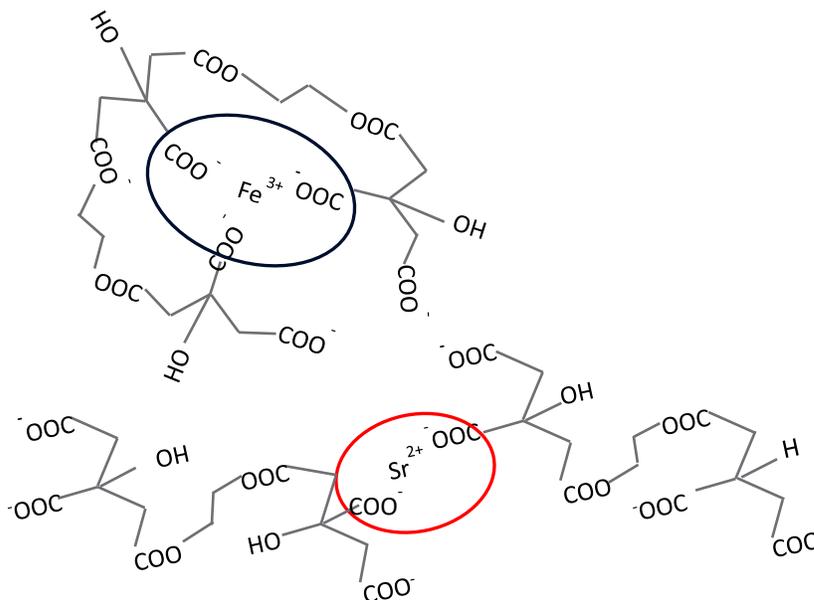


Figura 8. Esquema de la formación de los citratos metálicos en la red polimérica

relación adecuada entre el estroncio y el hierro (que entre ellos se encuentran en relación estequiométrica) y el ácido cítrico y el etilenglicol, por lo que se realizaron cálculos correspondientes para saber la cantidad necesaria de cada precursor para obtener 1 gramo de material teniendo en cuenta que, por cada una molécula de ácido cítrico, un metal ocupara un sitio de ésta, por lo que da una relación 1:1 entre los metales y el ácido cítrico, siendo la misma relación para el ácido cítrico-etilenglicol. Para la síntesis de la fase $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ se utilizó una relación de 3:1 de ácido cítrico- etilenglicol ya que el átomo del Estroncio es 47% más grande que el Hierro por lo que se dificulta que quede dentro de la red, y con esa relación se favorece el acomodo del estroncio.

Con la finalidad de evaluar las fases precursoras del sistema Sr-Fe se sintetizaron la fase Fe_2O_3 (hematita) y el óxido SrO (óxido de estroncio) con el objetivo de verificar su desempeño individual en el mismo proceso fotocatalítico que las ferritas de este trabajo. La síntesis de la hematita fue similar a lo realizado para las diferentes fases y para el SrO se utilizó un proceso diferente ya que bajo el Pechini modificado era difícil su obtención, puesto que se obtienen productos indeseados como SrCO_3 y $\text{Sr}(\text{OH})_2$. En la tabla 1 se muestran las proporciones utilizadas para formar las fases.

Primero se calentó la cantidad calculada de etilenglicol a 70 °C hasta notar evaporación, luego se agregó la cantidad necesaria de ácido cítrico. Se mantuvo en agitación constante hasta alcanzar una solución tipo gel translucido y se deja enfriar por 20 min a temperatura ambiente. Después se agregó la cantidad necesaria del precursor de estroncio

seguido del precursor de hierro. Se mantuvo en agitación y temperatura de 80°C hasta que se obtuvo una especie de gel. Se dejó secando hasta que se endureció formando una resina polimérica con los iones metálicos. Se realizó un análisis termogravimétrico de la resina orgánica para descomponerla térmicamente y obtener los óxidos deseados. Se realizó el mismo procedimiento para la síntesis de cada fase y la hematita. El SrO fue sintetizado mediante la descomposición de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Tabla 1. Relaciones estequiométricas de las fases

Fase	Relación Cationes (Sr:Fe)	Relación Ac:Cationes (Sr=2+;Fe=3+)	Realación Ac:EG
SrFe_2O_4	1:2	8:3	1:1
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	1:12	38:13	1:1
$\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$	7:10	44:17	3:1
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0:2	6:2	1:1

3.2 Caracterización

El valor de la temperatura de calcinación para obtener cada ferrita de estroncio fue obtenido por la descomposición térmica de la resina mediante análisis termogravimétrico, utilizando 15 mg de las fases en un crisol de platino con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 980 °C en flujo de aire mediante la utilización de un TGA Q500 de TA Instruments. La caracterización del material consistió en: la determinación de la estructura cristalina a

través del análisis de difracción de Rayos X por medio de un difractómetro de rayos X Panalytical XpertPRO con radiación de cobre (αCu) a un paso de $0.0167^\circ/\text{s}$ en un rango de $20-80^\circ$; en el estudio de la morfología y tamaño de partícula, se realizó un análisis por microscopia electrónica de barrido de Emisión de Campo, en un equipo JEM-2200FS, donde se prepararon 3 rejillas portamuestras de cobre recubiertas con carbón y con una solución diluida de cada ferrita con isopropanol con la finalidad de disminuir el efecto de carga causado por el magnetismo de las muestras. La magnificación utilizada fue de 75K-100K nm a 4-5 KV; para el análisis del área superficial se empleó el método de adsorción de nitrógeno a su temperatura de condensación (77.35°K) tomándose 11 puntos de la adsorción en un rango de 0.05 hasta 0.3 de presión relativa (p/p_0) basado en el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) en un equipo analizador superficial Autosorb-1, marca Quantachrome. Para limpiar la superficie se trató la muestra a 250°C por un mínimo de 3 horas con vacío; En la determinación del valor de la energía de band gap se obtuvieron los espectros de absorción por reflectancia difusa de los polvos empleando un espectrofotómetro UV Visible Evolution 220 Thermo con esfera de integración en un rango de 100 a 1200 nm. Para las fases precursoras se realizó la caracterización por medio de las técnicas ya mencionadas, con la excepción de la técnica de microscopia.

3.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La evaluación de las fases como fotocatalizadores se realizó midiendo la evolución de hidrógeno con la técnica de cromatografía de gases en un Cromatógrafo Clarus 500 Perkin Elmer con un detector TCD (Detector de Conductividad Térmica) utilizando un método de medición específico para medir hidrógeno utilizando nitrógeno como gas portador. El sistema utilizado para llevar a cabo la separación de la molécula del agua consistió en un reactor con tubo de cuarzo de 20 cm de largo y 4 cm de diámetro con tapas de aluminio en los extremos y una toma de muestra NPT en uno de ellos. El reactor es sellado por medio de unas varillas de acero que presionan unas membranas en los extremos del tubo permitiendo un sellado parcialmente libre de fugas. Dentro del reactor se coloca un agitador magnético, 200 ml de agua destilada con 2% de metanol como agente de sacrificio y 0.2 gramos de muestra para cada evaluación. En la figura 9 se encuentra el diagrama del sistema fotocatalítico, el cual consiste en la irradiación del reactor por una lámpara de vapor de mercurio con potencia de 250 watts que emite luz

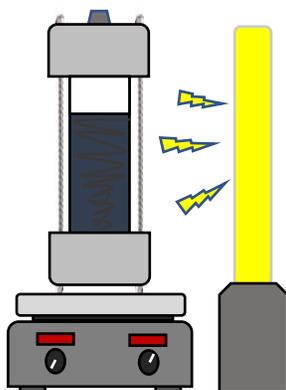


Figura 9. Diagrama del reactor y la lámpara de Hg 250 W.

en el rango visible, manteniendo dentro una agitación constante por un tiempo de 8 horas y muestreando cada hora con una jeringa de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 *Análisis termogravimétrico*

El material obtenido es una mezcla de los iones metálicos de estroncio y de hierro con algunos compuestos orgánicos por lo que se le realiza un análisis termogravimétrico para conocer la temperatura indicada para eliminar el agua y descomponer los orgánicos presentes, para de esta manera obtener las fases oxidadas esperadas. En la figura 10 se presenta los termogramas de cada fase donde se muestran las pérdidas en peso que van entre 80-90 % del peso inicial debido a la oxidación de los orgánicos presentes en temperaturas alrededor de 400-600 °C.

De acuerdo a los datos que arrojan los termogramas se realizó la calcinación de los materiales en esas temperaturas, encontrándose fases impuras, amorfas e incluso fases no deseadas, debido principalmente a la velocidad de formación de la fase cristalina a obtener. Se probaron diferentes temperaturas para encontrar las condiciones óptimas para la obtención de las fases, además apoyándose

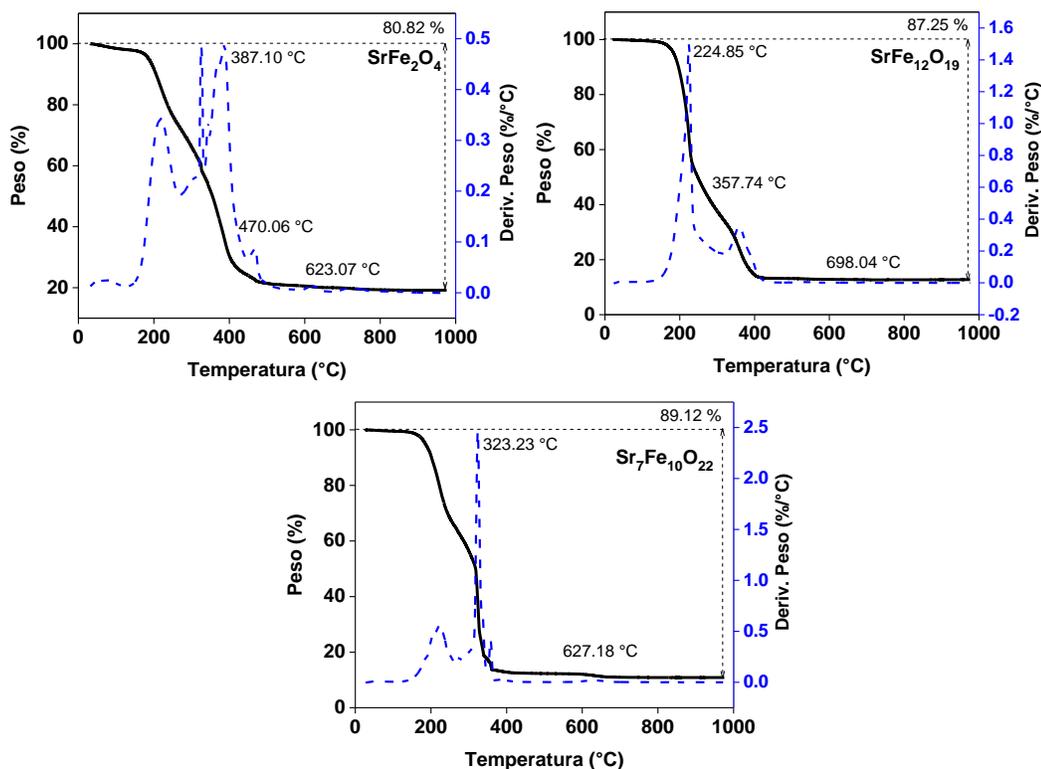


Figura 10. Termogramas de cada fase donde se muestra el comportamiento de la pérdida del peso con el aumento de la temperatura.

en la información que reporta la literatura, la cual indica que las temperaturas necesarias para obtener las fases oxidadas libres de orgánicos son muy altas [23], del orden de 700-1200 °C. Encontrándose que las temperaturas de calcinación para alcanzar las fases fueron de 400°C por 2 horas y 700°C igualmente por 2 horas para la SrFe₂O₄; de 700°C y 900°C para la Sr₇Fe₁₀O₂₂, en un intervalo de 2 horas en cada temperatura para un tiempo total de 4 horas. Mientras que, la temperatura empleada en la muestra SrFe₁₂O₁₉ fue de 900°C por 2 horas, tiempo suficiente para alcanzar la fase cristalina. La razón de porque se utilizan dos diferentes temperaturas, es tratar que el crecimiento del tamaño de partícula sea lento, lo cual puede favorecer

en la obtención de materiales nanométricos. La alta temperatura tiene la finalidad de alcanzar la cristalización de las fases deseadas.

En la figura 11 se presentan los termogramas obtenidos de los precursores para obtener la hematita y SrO. En la parte izquierda de esta figura se encuentra la fase hematita, donde se observa una pérdida en peso de 44 % pasando los 400 °C y la de la derecha se presenta el SrO observándose una pérdida de 50% a temperaturas mayores de 900 °C. De acuerdo a estos datos arrojadas por los termogramas, se utilizaron las temperaturas de 400°C por 3 horas para obtener la hematita y de 900°C por 3 horas para la obtención del SrO, estos resultados están en acuerdo con lo reportado en la literatura [30–32].

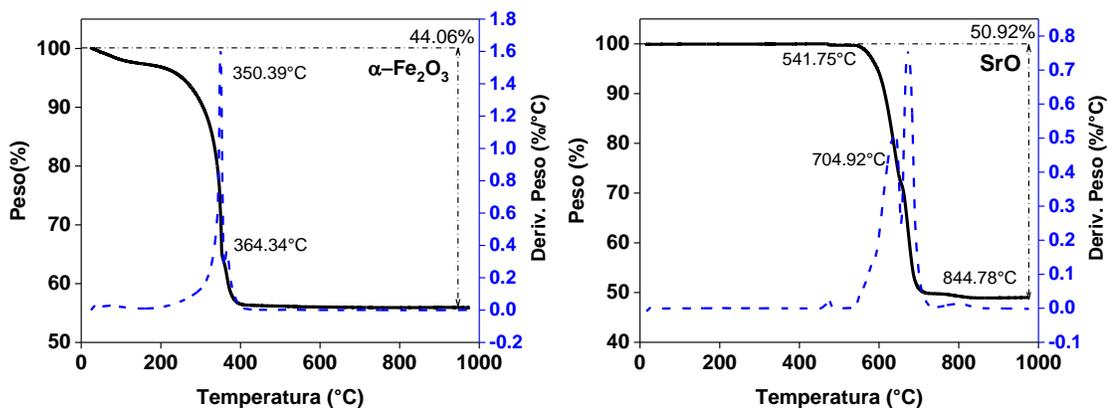


Figura 11. Termogramas obtenidos de las fases precursoras hematita y SrO.

4.2 Difracción Rayos X

Los difractogramas obtenidos de cada material fueron indexados con la base de datos ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) utilizando el programa MATCH. En la figura 12 se presentan los patrones de difracción de las 3 fases de la ferrita de estroncio en estudio. En esta figura se muestra la comparación de los difractogramas obtenidos con las fichas ICDD de las fases de estroncio deseadas, donde cada uno de las señales coinciden con la ficha correspondiente, pudiéndose decir que las fases fueron alcanzadas y están libres de impurezas. Además, de estos difractogramas se puede ver claramente el efecto que tiene la

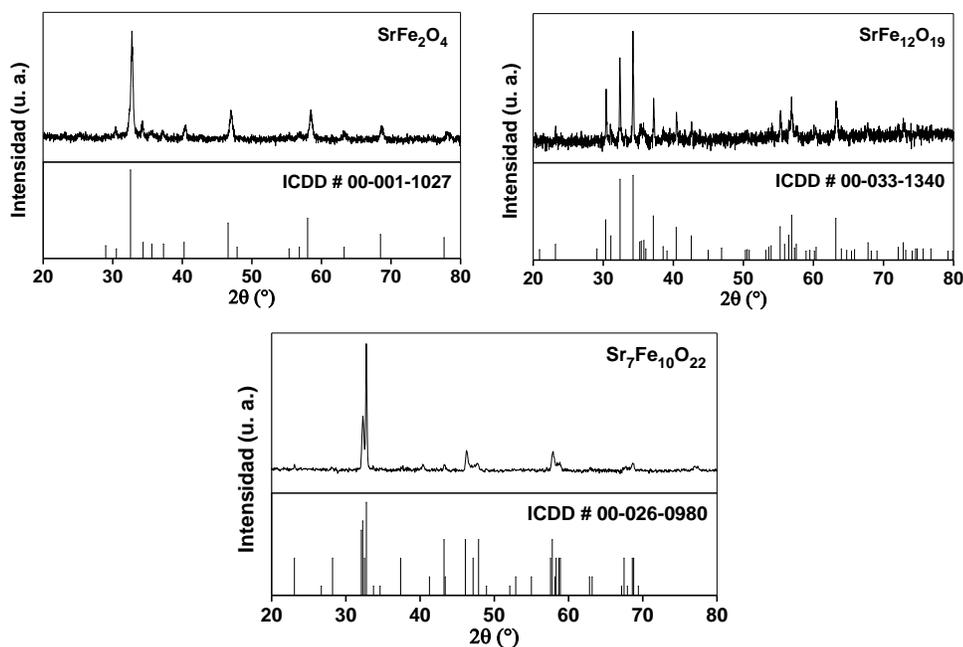


Figura 12. Difractogramas de las fases sintetizadas indexadas con las fichas ICDD.

temperatura de calcinación en el material, donde en la fase espinela se observan picos más anchos y con menor intensidad en comparación a

las otras dos fases. Esto puede indicar la presencia de tamaños pequeños de cristal. Lo contrario en la fase hexagonal y ortorrómbica, que se observan picos muy intensos y afilados, indicando la posible formación de tamaño de cristal más grande en comparación con la espinela.

Los patrones de difracción de las fases por separado se muestran en la figura 13. En el difractograma de la hematita (izquierda) se puede observar que se obtuvo la fase deseada libre de alguna impureza, además los picos son anchos en comparación a los que presenta el difractograma del SrO, lo que puede indicar la presencia de cristales de tamaño pequeño. Lo contrario en el difractograma de SrO, donde los picos obtenidos son muy afilados e intensos, como en las ferritas cuyas temperaturas de calcinación fueron también muy altas, indicándonos la presencia de tamaños grandes de cristalitos. Además, en este difractograma se puede apreciar la presencia de trazas del precursor $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ como impurezas y que ésta no desaparece al aumentar la

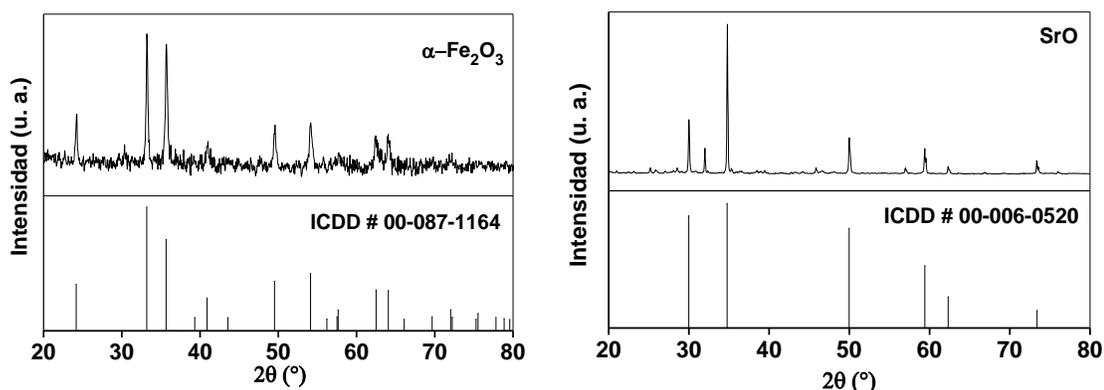


Figura 13. Difractogramas obtenidos de las fases precursoras comparados con las fichas ICDD.

temperatura y el tiempo, pero tomando en cuenta que esto no afecta el objetivo del trabajo se decidió continuar con la caracterización del óxido obtenido.

A partir de los difractogramas obtenidos de cada fase se calculó el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación proveniente de la lámpara de Cobre del difractómetro (0.154 nm α Cu), β es el ancho a la altura media del pico (FWHM) en radianes, θ es el ángulo del pico con mayor intensidad en radianes y dividido entre 2, y la D es el tamaño de cristalito calculado en nanómetros. En la tabla 2 se muestra el tamaño aproximado obtenido por la ecuación (2) en cada fase, donde se aprecia que el tamaño en la espinela es pequeño en comparación con las otras dos fases.

Tabla 2. Tamaño de Cristal

Fase	D (nm)
SrFe ₂ O ₄	15
SrFe ₁₂ O ₁₉	30
Sr ₇ Fe ₁₀ O ₂₂	30
α -Fe ₂ O ₃	36
SrO	66

Del análisis de la tabla 2 puede decirse que las diferencias en el tamaño de cristal de la espinela con respecto a la hexagonal y ortorrómbica era de esperarse ya que la temperatura utilizada en estas dos últimas fue considerablemente mayor que la de la espinela, lo que

hace que favorezca el crecimiento de los cristales en estas fases obteniéndose tamaños de casi el doble. En las fases independientes los tamaños eran de esperarse, ya que el tamaño de cristal del SrO es casi el doble al compararlo con el tamaño obtenido en la hematita.

4.3 Microscopia Electrónica de Barrido

En la figura 14 se presentan las imágenes por microscopia electrónica de barrido de emisión de campo de las 3 fases de la ferrita de estroncio en estudio. En esta figura se realizó un análisis del tamaño y forma de partícula de cada fase, donde es muy notable la evidencia de un proceso de sinterización asociado a los tiempos y altas temperaturas utilizadas para la cristalización de las muestras. El sinterizado presente no permite observar una morfología definida de partícula en las fases espinela y hexagonal, cuando en la ferrita ortogonal se aprecian tamaños grandes de partículas en forma de hojuela debido al sinterizado. En la figura 14 a) y b) se observa la morfología de las partículas de la fase SrFe_2O_4 , la cual se considera de forma poligonal irregular, con formación de aglomerados fusionados debido a la sinterización, no obstante, se pueden apreciar partículas sueltas con un tamaño promedio de partícula de 40 nm. En la figura 14 c) y d) se tienen las imágenes de la fase hexagonal donde claramente se puede observar partículas con un tamaño mayor que aquellas de la fase espinela, las cuales en promedio presentan un tamaño aproximado de 70 nm. También, en estas figuras, se puede apreciar la formación de aglomerados de mayor tamaño que alcanzan casi los 300 nm. En la fase

ortorrómbica, figura 14 e) y f), se observan partículas en forma de placas con tamaños entre 150 a 600 nm. Como se mencionó anteriormente, estos resultados eran de esperarse debido a las temperaturas utilizadas para la obtención de las fases, aunque se obtuvieron tamaños nanométricos de partícula, el sinterizado presente puede afectar el desempeño de los materiales.

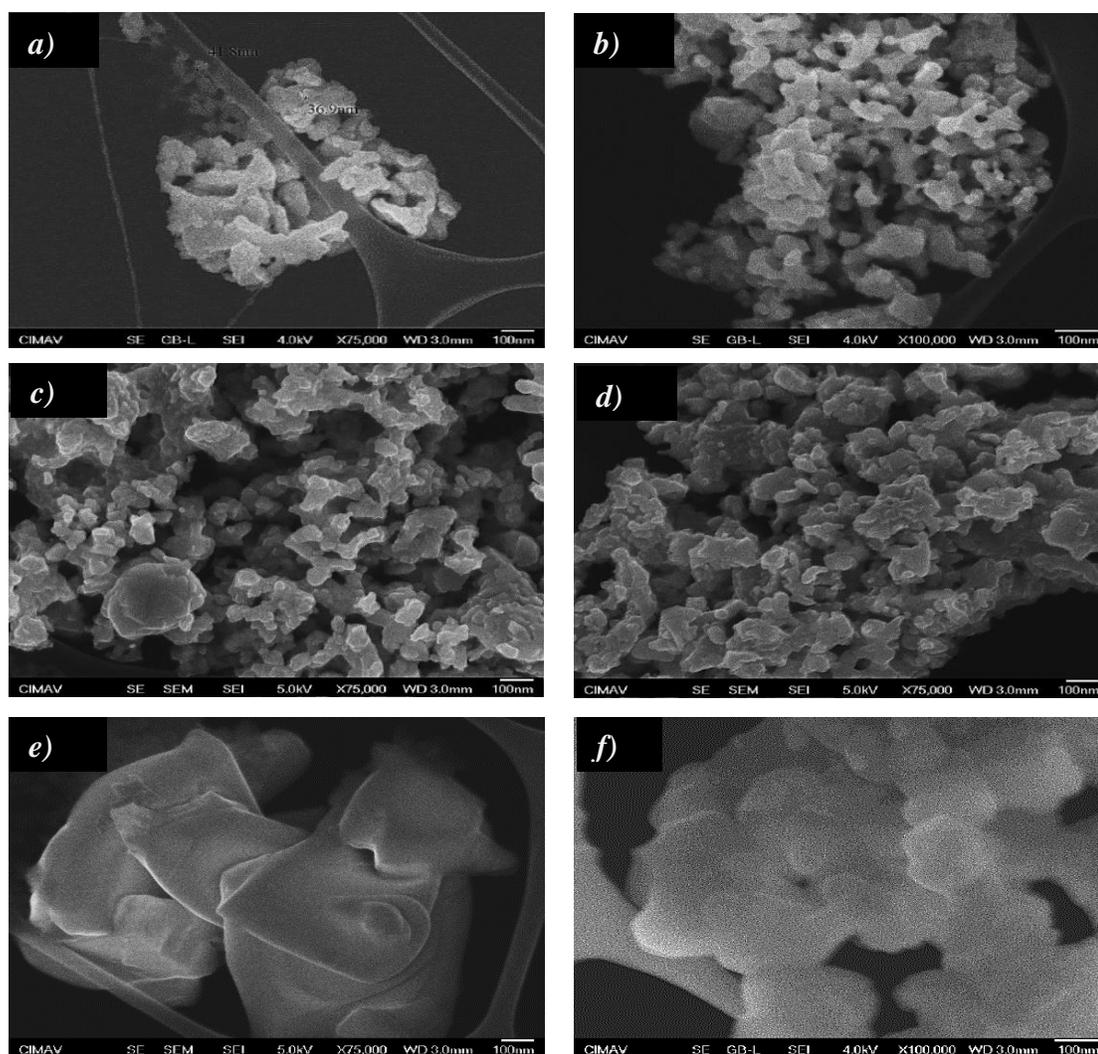


Figura 14. Micrografías tomadas con el MEB de Emisión de Campo JEM-2200FS, donde a) y b) es la fase SrFe_2O_4 , c) y d) es $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y e) y f) es $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$

4.4 Área superficial

En la figura 15 se muestran las isotermas obtenidas por la fisisorción de N_2 en cada una de las fases de los materiales estudiados. Estas isotermas correspondientes a un tipo 3 y la pequeña o nula presencia de histéresis en las isotermas es debida a los espacios intersticiales entre las partículas indicando que todos los óxidos sintetizados son materiales no porosos.

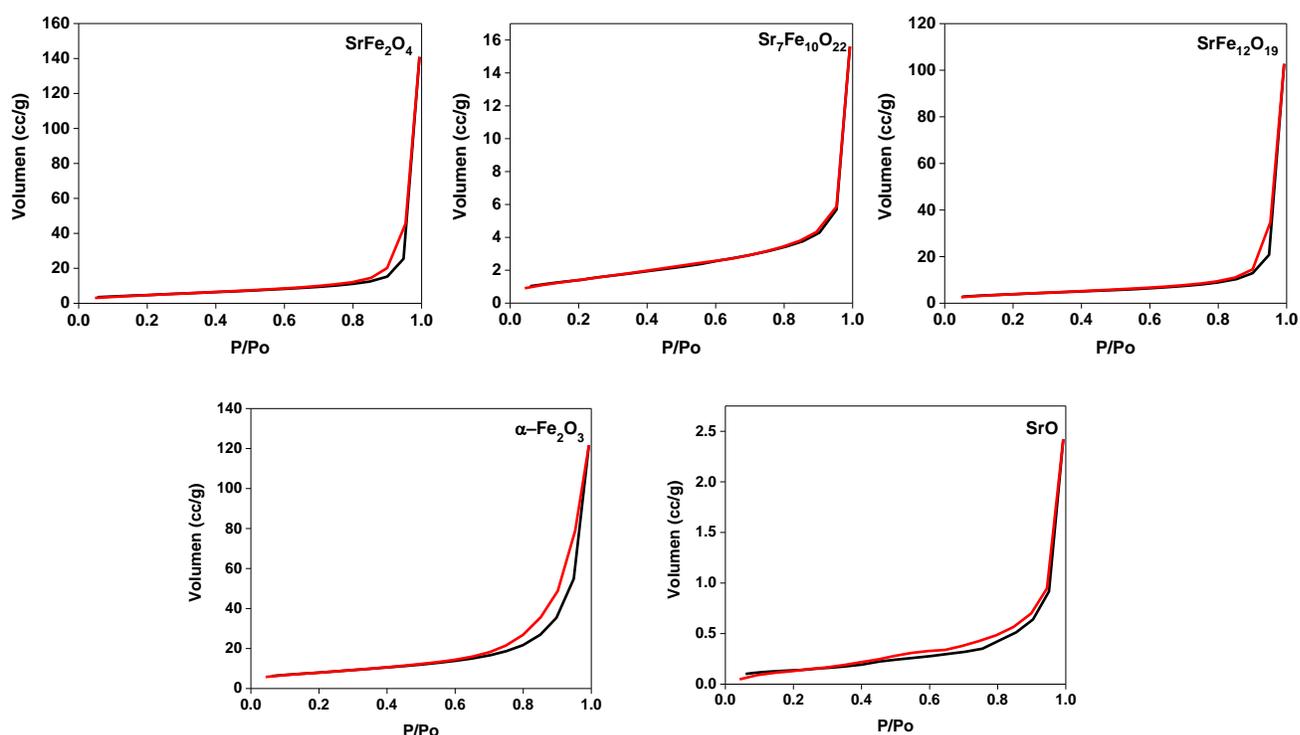


Figura 15. Isotermas obtenidas en el análisis BET en cada fase.

Para el análisis del área superficial se utilizó el método BET y las isotermas de adsorción/desorción obtenidas [33]. En la tabla 3 se presenta el área superficial obtenida de las isotermas de adsorción de las fases de la ferrita, cuyos valores se encuentran entre 4 y 20 m^2/g ;

estas áreas relativamente pequeñas se explican por el alto grado de sinterización en los polvos debido a las temperaturas de calcinación utilizadas.

Tabla 3. Área superficial BET

Fase	A (m ² /g)
SrFe ₂ O ₄	18
SrFe ₁₂ O ₁₉	14
Sr ₇ Fe ₁₀ O ₂₂	4
α-Fe ₂ O ₃	29
SrO	1

En esta tabla, también se encuentran los valores obtenidos para las fases precursoras, obteniendo un área de 30 m²/g en la hematita, siendo el área más alta obtenida, la cual puede ser atribuida a la temperatura utilizada, siendo lo contrario para el SrO obteniendo un área de tan solo 1 m²/g.

El área superficial se encuentra íntimamente asociada al tamaño de partícula que presenta el material, por lo que es de esperarse que el área obtenida se encuentra en esos valores pequeños y que sea solo efecto del tamaño de partícula, ya que a menor tamaño mayor área superficial.

4.5 Espectroscopia UV-Vis

Se realizó un análisis de espectroscopia UV-Vis en los polvos para determinar en qué parte del espectro de la luz absorben los materiales. A partir de los espectros de reflectancia difusa se realizó la determinación del band gap de cada material utilizando el método de Kubelka Munk y los gráficos de Tauc. Partiendo de la reflectancia R obtenida de cada fase y sustituida en la ecuación (3) de Kubelka Munk [34], se obtiene $f(R)$, posteriormente se multiplica por la energía ($h\nu$) y este producto ser elevado al cuadrado o a la un medio, según sea el tipo de transición de la banda prohibida del semiconductor (directa o indirecta respectivamente) y así obtener los gráficos Tauc, los cuales se presentan en la figura 16.

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

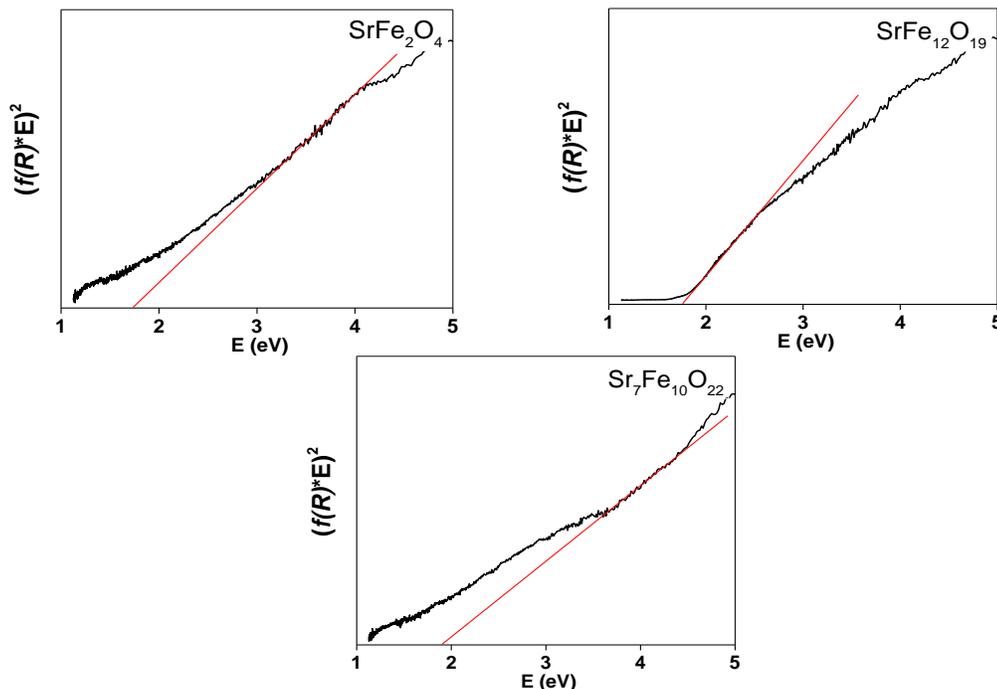


Figura 16. Band gap calculado de las fases en base al método Kubelka Munk.

En el eje "y" de estos gráficos se encuentra $(f(R)*hv)^n$ donde n es 2 en semiconductores con band gap directo como es el caso de estos materiales [5, 6, 32, 35]. En los gráficos se traza una línea tangente al punto con mayor pendiente del grafico prolongándose al eje "x" estimando el band gap en eV. Se realizó el mismo procedimiento para las tres fases, obteniendo un band gap aproximado de 1.77 eV en la fase $SrFe_2O_4$, 1.88 eV en $Sr_7Fe_{10}O_{22}$ y 1.74 eV en $SrFe_{12}O_{19}$.

En la figura 17 se encuentran los band gaps obtenidos de las fases precursoras, siendo de 2.08 eV en la hematita y de 6.1 eV en el SrO. Estos dos últimos resultados son muy interesantes, ya que el SrO tiene un valor excesivamente alto, indicando que no es un candidato para funcionar como fotocatalizador ya que la energía necesaria a aplicar sería muy alta, por lo que no se evaluó su desempeño en el proceso fotocatalítico del agua, siendo lo contrario en el caso de las ferritas de estroncio y la fase hematita, que si cuenta con el valor de band gap adecuado.

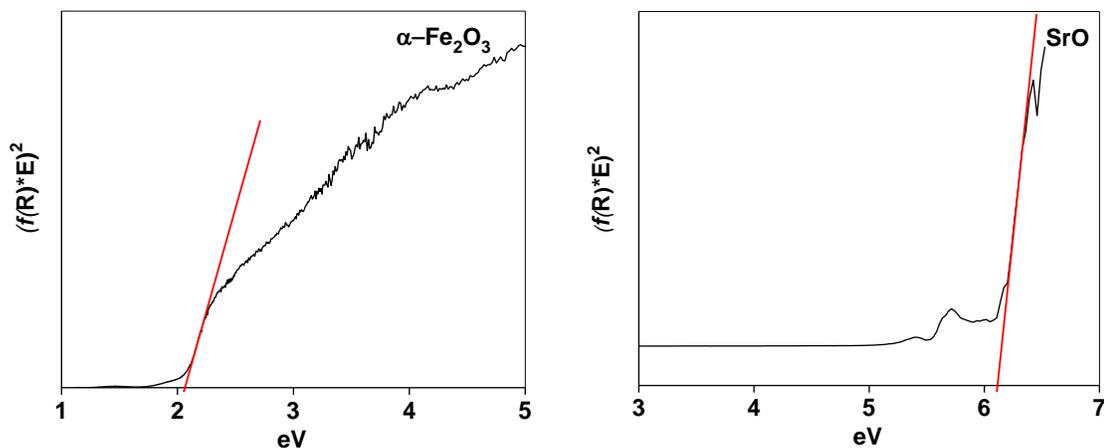


Figura 17. Band Gap calculado de las fases precursoras.

En la tabla 4 se muestra una comparación del valor de band gap de cada material con respecto a los valores reportados en la literatura, donde se observa que existe una pequeña diferencia entre 0.1 y 0.33 eV en los materiales sintetizados que pueden ser debida al tamaño de las partículas obtenidos, así como también a cambios en la estructura y defectos provocadas por el método de síntesis, tal y como lo reporta Mohanta y colaboradores.

Tabla 4. Band gaps de las fases comparados con lo reportado en otros estudios.

Fase	Obtenido (eV)	Reportado (eV)
SrFe ₂ O ₄	1.77	2.10 [5]
SrFe ₁₂ O ₁₉	1.74	1.88 [6]
Sr ₇ Fe ₁₀ O ₂₂	1.82	1.88 [6]
α -Fe ₂ O ₃	2.08	2.20 [32]
SrO	6.1	5.3-6.3 [35]

4.6 Evaluación fotocatalítica

La caracterización de la lámpara de mercurio utilizada para realizar la evaluación fotocatalítica de los materiales se presenta en la figura 18. Del análisis de este espectro se puede ver que la emisión de luz se encuentra en el rango visible con longitudes de onda que van de 400 a 700 nm, con mayor intensidad entre 550 y 650 nm. Lo que nos confirma que los materiales son irradiados dentro del espectro visible.

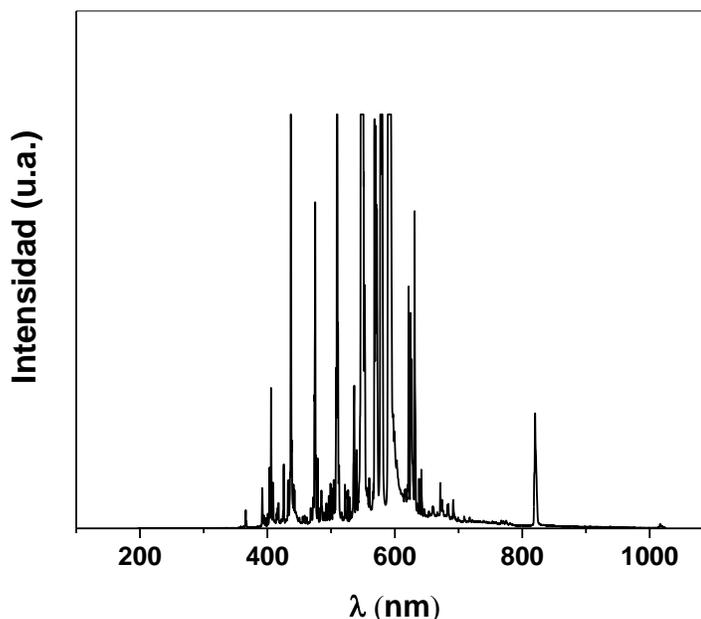


Figura 18. Espectro de emisión de la lámpara utilizada en la evaluación.

La evolución de hidrógeno debida a la separación de la molécula del agua vía fotocátalisis y que se realiza dentro del reactor fue medida cada hora por un tiempo total de 8 horas, el comportamiento que sigue cada fase se presenta en las gráficas de la figura 19, donde se observa la tendencia y el desempeño de cada una de las fases de la ferrita de estroncio y la hematita, alcanzando una producción de $5837 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ por la fase SrFe_2O_4 , $2740 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ en $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$, $34 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ en $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y $110 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En la tabla 5 se presenta el desempeño fotocatalítico de las 3 fases de ferrita de estroncio y la hematita para la generación de hidrógeno por masa y área superficial de catalizador, además con respecto a la producción por hora.

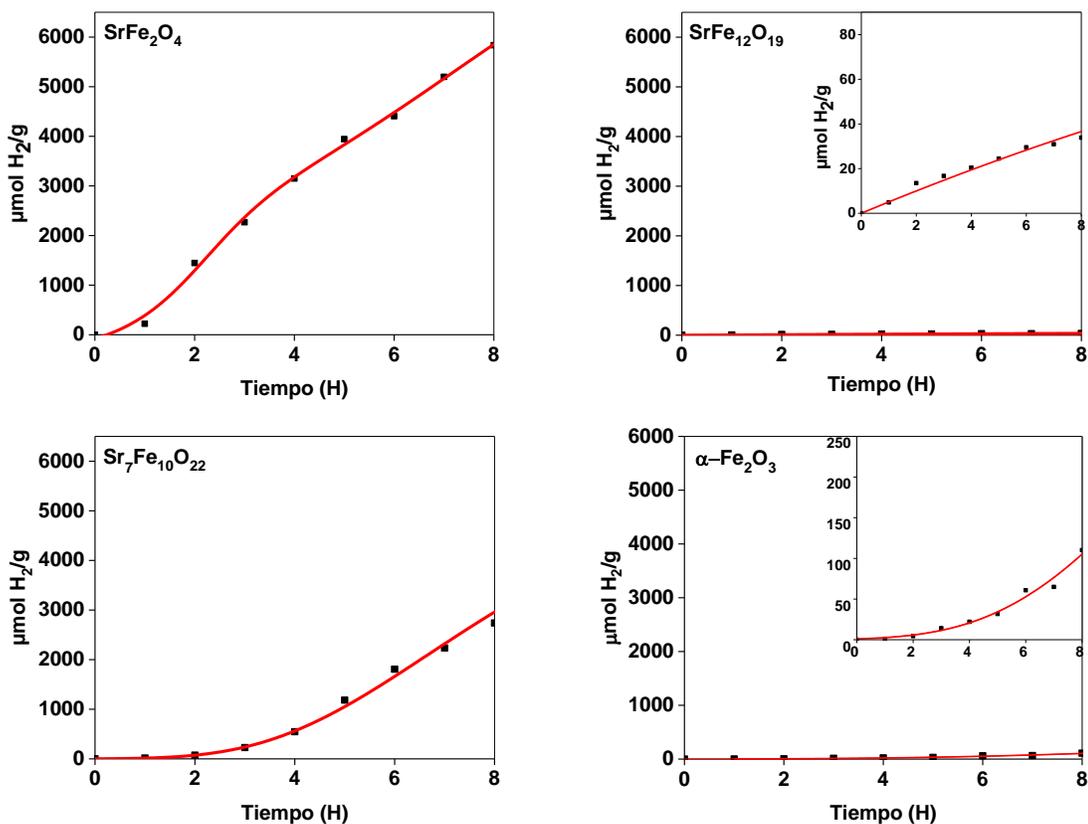


Figura 19. Evaluaciones de las fases en la producción de hidrogeno en $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ en 8 horas.

El análisis de los resultados presentados en esta tabla, donde es muy notable el bajo desempeño que presenta la ferrita hexagonal con respecto a las otras dos fases, que puede ser explicado por el potencial de su banda de conducción [6], que no obstante que el valor de la banda prohibida se encuentra en el intervalo del espectro visible, no cumple con los niveles de potencial necesarios para la separación de la molécula del agua. Además, también esta reportado que el potencial de la banda de conducción de las fases espinela y ortorrómbica se encuentra por encima del potencial del H_2 [5,6], cumpliendo con un requisito fundamental para realizar la separación de la molécula del agua. Asimismo la fase precursora, hematita, presenta una baja producción

de hidrógeno, que también era de esperarse ya que esta reportado que, al igual que la fase hexagonal, el potencial de reducción de la hematita está por debajo del necesario para lograr la separación de la molécula del agua [36].

Tabla 5. Desempeño de las fases con respecto al tiempo de evaluación y su área superficial.

Fase	$\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ en 8 hrs	$\mu\text{mol H}_2/\text{m}^2$	$\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$
SrFe_2O_4	5837	324	730
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	34	2	4
$\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$	2740	685	343
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	110	4	14

Del mismo análisis de la tabla 5, al compararse el desempeño de las otras dos fases en la evolución de hidrógeno por hora, con respecto a la masa del fotocatalizador, la espinela muestra la mayor producción, alcanzando $730 \mu\text{mol H}_2/\text{g}\cdot\text{h}$, más del doble que la fase ortogonal. Mientras que, al comparar la producción con respecto al área superficial de cada material, la fase $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ tiene una mayor generación logrando $685 \mu\text{mol H}_2/\text{m}^2$, más del doble de la producción de hidrógeno obtenido por la fase espinela. Teniendo en cuenta esto, se podría suponer que, obteniendo la fase ortorrómbica con tamaños de partículas más pequeños, se alcanzarían áreas superficiales más grandes y por ende desempeños superiores a los ya obtenidos.

Como se mencionó en los antecedentes, no se cuentan con trabajos donde se haya reportado el desempeño de estas fases para esta aplicación, por lo que se comparó con algunos trabajos que reportan el desempeño fotocatalítico hacia la producción de hidrógeno de fotocatalizadores más conocidos y que fueron evaluados bajo condiciones similares. En la tabla 6 se presenta la comparación en producción de $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, tanto de la producción reportada en la literatura como la alcanzada por los materiales en estudio.

En esta tabla se puede observar que el desempeño de las fases espinela y ortorrómbica permite considerarlos como candidatos potenciales a seguir estudiando y optimizando para esta aplicación.

Tabla 6. Comparación de las fases obtenidas en este trabajo con algunos materiales más conocidos para la obtención de hidrógeno a través de la separación del agua.

Fase	$\mu\text{mol H}_2/\text{g}\cdot\text{h}$	Fuente de luz (W)	Referencia
SrFe_2O_4	730	250 Hg	Este trabajo
$\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$	343	250 Hg	Este trabajo
TiO_2	68	400 Hg	[37]
$\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ (Ti/Zn = 10)	203	400 Hg	[37]
0.1 wt% Pt/ $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$	1789	400 Hg	[37]
Ni-N- TiO_2	490	400 Hg	[22]
CoFe_2O_4	436	250 Hg	[14]

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron las fases de la ferrita de estroncio por el método Pechini modificado obteniéndose fases puras de SrFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ libres de impurezas de otras fases cristalinas.
- Las tres fases de la ferrita de estroncio son nanocristalinas, con partículas de aprox. 40 nm para la espinela y de ~70 nm para hexagonal. Mientras que el tamaño de partícula de la fase ortorrómbica presenta una distribución muy amplia que va de ~150 a ~600nm.
- Los materiales sintetizados son no porosos y mostraron la presencia de aglomeraciones sinterizadas y por consecuencia áreas menores a 20 m²/g.
- Las fases SrFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ presentan un band gap de 1.77, 1.74 y 1.82 eV respectivamente, adecuado para el proceso de la separación fotocatalítica de la molécula del agua bajo luz visible.
- El SrO no presenta propiedades ópticas adecuadas para considerarse un fotocatalizador.
- El desempeño para la generación de hidrógeno por hora y masa de catalizador de las ferritas es de 730 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ para la fase espinela, 343 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ por la ortorrómbica y de 4 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ en la fase hexagonal. Mientras que la hematita alcanzó una actividad de 14 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

TRABAJO A FUTURO

- Optimizar los parámetros del método Pechini para mejorar propiedades texturales tales como: pH, agentes quelante y polimerizante.
- Buscar métodos de síntesis alternos que favorezcan el incremento de áreas superficiales.
- Determinar los potenciales de las bandas de conducción y valencia (flat band) y evaluar el efecto en estas del tamaño de cristal y de partícula.
- Evaluar las propiedades ópticas (Coeficiente de absorción, dispersión y función fase) para el diseño de fotoreactores.

REFERENCIAS

- [1] Rajeshwar K, McConnel R, Licht S. Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future. 2008. doi:10.1007/978-0-387-72810-0.
- [2] Martin DJ. Investigation into High Efficiency Visible Light Photocatalysts for Water Reduction and Oxidation. Springer T. Switzerland: Springer International Publishing; 2015. doi:10.1007/978-3-319-18488-3.
- [3] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature 1972;238:37–8. doi:10.1038/238037a0.
- [4] Armatas GS. in Catalysis New and Future Developments in Catalysis. Elsevier B.V.; 2013. doi:10.1016/B978-0-444-53872-7.00022-4.
- [5] Vijayaraghavan T, Suriyaraj SP, Selvakumar R, Venkateswaran R, Ashok A. Rapid and efficient visible light photocatalytic dye degradation using AFe_2O_4 (A = Ba, Ca and Sr) complex oxides. Mater Sci Eng B 2016;210:43–50. doi:10.1016/j.mseb.2016.04.005.
- [6] Dom R, Borse PH, Cho CR, Lee JS, Yu SM, Yoon JH, et al.

- Synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_7\text{Fe}_{10}\text{O}_{22}$ systems for visible light photocatalytic studies. *J Ceram Process Res* 2012;13:451–6.
- [7] Pardeshi SK, Pawar RY. SrFe_2O_4 complex oxide an effective and environmentally benign catalyst for selective oxidation of styrene. *J Mol Catal A Chem* 2011;334:35–43.
doi:10.1016/j.molcata.2010.10.020.
- [8] Zambrano R. Estudio Comparativo de Algunas Ferritas Obtenidas por el Método Citrato. UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA–SEDE BOGOTÁ, 2011.
- [9] Mohanta O, Singhababu YN, Giri SK, Dadhich D, Das NN, Sahu RK. Degradation of Congo red pollutants using microwave derived $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$: An efficient magnetic photocatalyst under visible light. *J Alloys Compd* 2013;564:78–83.
doi:10.1016/j.jallcom.2013.02.074.
- [10] Dillert R, Taffa DH, Wark M, Bredow T, Bahnemann DW. Research Update: Photoelectrochemical water splitting and photocatalytic hydrogen production using ferrites (MFe_2O_4) under visible light irradiation. *APL Mater* 2015;3:104001. doi:10.1063/1.4931763.
- [11] Kim HG, Borse PH, Jang JS, Jeong ED, Jung O-S, Suh YJ, et al. Fabrication of $\text{CaFe}_2\text{O}_4/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ bulk heterojunction for enhanced visible light photocatalysis. *Chem Commun* 2009:5889.

doi:10.1039/b911805e.

- [12] Lv H, Ma L, Zeng P, Ke D, Peng T. Synthesis of floriated ZnFe_2O_4 with porous nanorod structures and its photocatalytic hydrogen production under visible light. *J Mater Chem* 2010;20:3665. doi:10.1039/b919897k.
- [13] Rekhila G, Bessekhoud Y, Trari M. Visible light hydrogen production on the novel ferrite NiFe_2O_4 . *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:6335–43. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.03.087.
- [14] Ortega López Y, Medina Vázquez H, SalinasGutiérrez J, GuzmánVelderrain V, LópezOrtiz A, CollinsMartínez V. Synthesis method effect of CoFe_2O_4 on its photocatalytic properties for H_2 production from water and visible light. *J Nanomater* 2015;76.
- [15] Aziz AA, Yong KS, Ibrahim S, Pichiah S. Enhanced magnetic separation and photocatalytic activity of nitrogen doped titania photocatalyst supported on strontium ferrite. *J Hazard Mater* 2012;199–200:143–50. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.069.
- [16] Li CJ, Wang JN, Li XY, Zhang LL. Functionalization of electrospun magnetically separable TiO_2 -coated $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanofibers: Strongly effective photocatalyst and magnetic separation. *J Mater Sci* 2011;46:2058–63. doi:10.1007/s10853-010-5038-7.
- [17] Jia T, Yan S, Liu Z. Preparation and Catalytic Properties of

- SrFe₂O₄ in Selective Oxidation. *Adv Mater Res* 2012;751–4.
doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.751.
- [18] Herrmann J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal Today* 1999;53:115–29. doi:10.1016/S0920-5861(99)00107-8.
- [19] Acar C, Dincer I, Zamfirescu C. A review on selected heterogeneous photocatalysts for hydrogen production. *Int J Energy Res* 2014;38:1903–1920. doi:10.1002/er.
- [20] Dom R, Borse PH. Photocatalytic and Photoelectro-Chemical Study of Ferrites for Water Splitting Applications: A Comparative Study. *Mater Sci Forum* 2012;734:334–48.
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.734.334.
- [21] Rosseler O, Shankar M V, Du MK, Schmidlin L, Keller N, Keller V. Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au / TiO₂ (anatase / rutile) photocatalysts : Influence of noble metal and porogen promotion. *J Catal* 2010;269:179–90.
doi:10.1016/j.jcat.2009.11.006.
- [22] Selcuk MZ, Boroglu MS, Boz I. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using nitrogen and metal co-doped TiO₂ powder photocatalyst. *React Kinet Mech Catal*

- 2012;106:313–24. doi:10.1007/s11144-012-0434-4.
- [23] Saleh HI. Reaction Mechanisms of Strontium Ferrites Synthesis. *J Chinese Chem Soc* 2002;49:341–8.
- [24] González G, Carrillo FR, Zamarripa MG, Parga JR, Galván DH. Síntesis de Ferrita de Estroncio a partir de SrCO₃ y Polvo Precursor Magnético. 2010.
- [25] Ramírez AE, Solarte NJ, Singh LH, Coaquira JAH, Gaona J. S. Investigation of the magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ synthesized by the Pechini and combustion methods. *J Magn Magn Mater* 2017;438:100–6. doi:10.1016/j.jmmm.2017.04.042.
- [26] Yourdkhani A, Seyyed Ebrahimi SA, Koohdar HR. Preparation of strontium hexaferrite nano-crystalline powder by carbon monoxide heat treatment and re-calcination from conventionally synthesized powder. *J Alloys Compd* 2009;470:561–4. doi:10.1016/j.jallcom.2008.03.021.
- [27] Chen W, Liu H, Li X, Liu S, Gao L, Mao L, et al. Polymerizable complex synthesis of SrTiO₃:(Cr/Ta) photocatalysts to improve photocatalytic water splitting activity under visible light. *Appl Catal B Environ* 2016;192:145–51. doi:10.1016/j.apcatb.2016.03.057.
- [28] Masoudpanah SM, Seyyed Ebrahimi SA. Structure and magnetic

properties of nanocrystalline $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ thin films synthesized by the Pechini method. *J Magn Magn Mater* 2013;343:128–33.
doi:10.1016/j.jmmm.2013.05.016.

- [29] Olav T, Sunde L, Grande T, Einarsrud M. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Handb. Sol-Gel Sci. Technol., Switzerland: Springer International Publishing; 2016, p. 1–30.
doi:10.1007/978-3-319-19454-7.
- [30] Granados-Correa F, Bonifacio-Martínez J. Combustion synthesis process for the rapid preparation of high-purity SrO powders. *Mater Sci Pol* 2014;32:682–7. doi:10.2478/s13536-014-0250-9.
- [31] Naor EO, Koberg M, Gedanken A. Nonaqueous synthesis of SrO nanopowder and SrO/SiO₂ composite and their application for biodiesel production via microwave irradiation. *Renew Energy* 2017;101:493–9. doi:10.1016/j.renene.2016.09.007.
- [32] Satsangi VR, Kumari S, Singh AP, Shrivastav R, Dass S. Nanostructured hematite for photoelectrochemical generation of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:312–8.
doi:10.1016/j.ijhydene.2007.07.034.
- [33] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 1938;60:309–19.
doi:10.1021/ja01269a023.

- [34] Pike Technologies. Diffuse Reflectance – Theory and Applications. Appl Note 2011:2. doi:10.1016/j.soilbio.2011.02.019.
- [35] Madelung O, Rössler U, Schulz M, editors. Strontium oxide (SrO) band structure, energy gap: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 41B: “II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds” in SpringerMaterials (http://dx.doi.org/10.1007/10681719_234). Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 1999. doi:10.1007/10681719_234.
- [36] Bassi PS, Gurudayal, Wong LH, Barber J. Iron based photoanodes for solar fuel production. Phys Chem Chem Phys 2014;16:11834. doi:10.1039/c3cp55174a.
- [37] Xie MY, Su KY, Peng XY, Wu RJ, Chavali M, Chang WC. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting on Pt-doped TiO₂-ZnO under visible light. J Taiwan Inst Chem Eng 2017;70:161–7. doi:10.1016/j.jtice.2016.10.034.