



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Estudio de las heterouniones p-n de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ para la producción de hidrógeno mediante la separación fotocatalítica de la molécula de agua.

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

M. en C. Jorge Luis Domínguez Arvizu

ASESOR:

Dra. Virginia Hidolina Collins Martinez

CHIHUAHUA, CHIH.

AGOSTO, 2022

RESUMEN

A la fecha, la síntesis de materiales activos bajo luz visible para la producción de hidrógeno mediante la separación fotocatalítica de la molécula de agua, es uno de los retos en la fotocatalisis con potencial para futuras aplicaciones como los reactores fotocatalíticos con energía solar o celdas foto electroquímicas. De esta manera, la síntesis de heterouniones es una alternativa para mejorar las propiedades electrónicas de los materiales semiconductores con la finalidad de obtener mayores producciones de hidrógeno con luz solar en comparación con los materiales en fase pura. En el presente trabajo de tesis, se llevó a cabo la generación de heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ mediante el método de impregnación variando la proporción en masa del Cu_2O desde 25 al 75 %, mientras que los materiales prístinos CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 fueron sintetizados con el método de Pechini y el Cu_2O mediante la reacción de Benedict. Los materiales prístinos y las heterouniones fueron caracterizadas por las técnicas de XRD, TGA, MEB, MET, BET, XPS, UPS y UV-Vis. Se midieron los portadores de carga de todos los materiales mediante efecto Hall y sus coeficientes de absorción y dispersión mediante espectroscopia UV-Visible y un modelo denominado modelo de seis flujos. Finalmente, la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno se evaluó mediante cromatografía de gases por un periodo de 8 horas y se tomó una lectura final a las 24 horas encontrando que las heterouniones mejoraron su actividad fotocatalítica considerablemente con respecto de los materiales prístinos y que los portadores de carga y el coeficiente de absorción de los materiales está directamente relacionado con la producción de hidrógeno.

ABSTRACT

To date, synthesis of visible-light active materials for hydrogen production by means of water splitting has become one of the greatest challenges for future applications as solar photocatalytic reactors or photoelectrochemical cells. In this sense, heterojunction generation is an alternative in order to achieve electronic properties of semiconductor materials with the aim of obtaining higher hydrogen productions with solar energy in comparison with pristine materials. In the present thesis work, heterojunction generation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ and $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ was carried out by means of an impregnation method varying mass ratio of Cu_2O of each heterojunction from 25 to 75 %, while Pechini's method and Cu_2O synthesized pristine materials CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 by Benedict's reaction. Pristine materials and heterojunctions were characterized by the techniques of XRD, TGA, SEM, TEM, UPS and UV-Vis. Charge carriers were measured by means of Hall effect and their absorption and dispersion coefficients were estimated by UV-Visible spectroscopy and a mathematical model called Six flux model. Moreover, photocatalytic activity for hydrogen production was measured by gas chromatography by a period of 8 hours and a final measurement was taken at 24 hours, finding that heterojunctions in comparison with pristine materials improved their photocatalytic hydrogen production considerably and this relates directly with charge carrier concentration and absorption coefficients.

CONTENIDO

RESUMEN	ii
ABSTRACT.....	iii
LISTA DE TABLAS	x
AGRADECIMIENTOS	xi
RECONOCIMIENTOS	xii
1. INTRODUCCIÓN.....	13
1.1 Problemática general.....	13
1.2 Antecedentes	16
2. MARCO TEÓRICO.....	18
2.1 Semiconductores	18
2.2 Tipos de semiconductores	22
2.2.1 Semiconductores tipo n	22
2.2.2 Semiconductores tipo p	23
2.2 Fotocatálisis para la producción de hidrógeno.....	24
2.3 Semiconductores para la fotocatalisis	26
2.3.1 Ferritas de tipo espinela.....	27
2.3.2 Óxidos metálicos	30
2.3.3 Heterouniones convencionales	32
2.3.3 Heterouniones p-n	33
2.4 Métodos de síntesis para ferritas y óxidos metálicos	35
2.4.1 Método de Pechini para ferritas.....	37
2.4.2 Reacción de Benedict para el Cu_2O	38
2.5 Método de impregnación para heterouniones	39
2.6 Efecto Hall	40
2.6.1 Método de Van der Pauw	42
2.7 Cálculo de coeficientes de dispersión y absorción.....	44
2.7.1 La ecuación de transferencia radiativa	44
2.7.2 Modelo de seis flujos.....	46
2.8 Justificación	47
2.9 Hipótesis.....	48
2.10 Objetivo general.....	48
2.11 Objetivos particulares.....	48
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	50
3.1 Síntesis de materiales prístinos.....	50
3.1.1	Síntesis
de la NiFe_2O_4 y la CoFe_2O_4	50

3.1.2	Síntesis del Cu ₂ O.....	51
3.2.3	Generación de heterouniones		52
3.2	Caracterización.....		53
3.3	Caracterización por XPS y UPS.....		53
3.4	Medición de los coeficientes de absorción y dispersión		54
3.4.1	Coeficiente de extinción (β_x).....	55
3.4.2	Coeficiente de absorción (κ).....	56
3.5	Medición del efecto Hall por el método de Van der Pauw.....		58
3.6	Evaluación fotocatalítica		58
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN		60
4.1	Análisis termogravimétrico (TGA)		60
4.2	Difracción de rayos X (DRX)		62
4.3	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....		65
4.4	Microscopía electrónica de transmisión (MET).....		67
4.5	Area BET		68
4.6	Espectroscopía UV-Visible.....		71
4.7	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....		74
4.8	Efecto Hall		80
4.9	Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos UV (UPS).....		82
4.10	Coeficientes de absorción y dispersión		84
4.11	Evaluación fotocatalítica		88
6.	CONCLUSIONES		90
7.	PRODUCCIÓN CIENTÍFICA		91
8.	BIBLIOGRAFÍA		92
	APÉNDICE 1: MODELO DE SEIS FLUJOS		105
	APÉNDICE 2: ALGORITMO DE PROGRAMACIÓN PARA EL MODELO DE SEIS FLUJOS.....		110

Figura 1. Función de Fermi – Dirac para 3 diferentes temperaturas: 0, 250 y 2500 K, puede observarse cómo el comportamiento cambia de una función escalón a una función logística a medida que la temperatura va en aumento.....	19
Figura 2. Las franjas de energía de los N orbitales moleculares son del orden de 10^{23} por lo que el intervalo de energía es muy pequeño y puede considerarse como una banda de energía.....	20
Figura 3. Diagrama simplificado de la estructura de bandas para: a) material metálico, b) semiconductor y c) aislante. Nótese en la línea punteada la posición aproximada del nivel de Fermi en cada caso.....	21
Figura 4. a) Estructura cristalina de silicio dopado con arsénico. b) Estructura de bandas del silicio dopado con As, el nivel de Fermi se recorre hacia arriba del punto medio entre BV y BC, se general niveles donadores N_D que se encuentran a una distancia ΔE de BC y que es capaz de donar electrones.	23
Figura 5. a) Estructura cristalina de átomos de silicio dopados con galio, b) estructura de bandas del Si dopado con Ga, la energía de Fermi tiene un corrimiento hacia BV y se generan niveles aceptores a una distancia ΔE de BV aumentando la concentración de huecos.....	24
Figura 6. Esquema simplificado de la separación de la molécula de agua: a) un fotón incide sobre el SC y genera un par electrón hueco, b) los electrones participan en la HER, mientras que los huecos en la OER, c) la suma de la OER y HER da como resultado la reacción de separación de la molécula de agua, d) los 1.23 eV de la reacción son equivalentes a una energía de Gibbs de 237 KJ/mol y e) posiciones de los electrodos necesarias en BV y BC para que la separación de la molécula de agua se lleve a cabo.	25
Figura 7. Diversos semiconductores, valor de band gap y su tipo de actividad: Oxidativa cuando son capaces de llevar a cabo la OER, reductivos cuando son capaces de llevar a cabo la HER y redox cuando pueden llevar a cabo ambas reacciones.	27
Figura 8. a) Estructura FCC de la ferrita espinela normal (AB_2O_4) con simetría espacial $F\bar{d}3m$, b) sitios octaédricos: un átomo de Fe^{3+} rodeado de átomos de oxígeno y sitios tetraédricos: un átomo de M^{2+} rodeado de 4 átomos de oxígeno.	29
Figura 9. Esquema del modelo TLK para la red cristalina de un óxido metálico.....	30
Figura 10. Heterouniones convencionales para fotocatalisis y sus mecanismos de transferencia de carga, a) Heterounión tipo I: La transferencia de cargas se lleva a cabo desde el material con el band gap más amplio al de band gap más estrecho, b) las cargas negativas son transferidas del semiconductor A de BC más alta a B de BC más abajo, por otro lado, la transferencia de huecos se lleva a cabo de manera inversa con respecto a las cargas negativas.	32
Figura 11. Esquema de transferencia de electrones y huecos en la interfaz de una heterounión tipo p-n, los huecos son transferidos hacia el SC con BC inferior y los huecos son transferidos hacia el SC con mayor BV, la región establecida por el campo eléctrico, favorece a la separación y el aumento del tiempo de recombinación de las cargas.	34
Figura 12. Diagrama de los diferentes métodos de síntesis utilizados para las ferritas de tipo espinela utilizando como precursores sales de Fe (III) y sales metálicas.	35
Figura 13. Pasos de la síntesis por el método de Pechini: a) Mezcla estequiométrica de iones metálicos, ácido cítrico y etilenglicol, b) poliesterificación y quelación de los iones por evaporación del agua en la solución y c) combustión de la red polimérica y formación del óxido metálico.	38

- Figura 14.** Reacción de reducción de iones Cu^{2+} a Cu^+ que precipitan en forma de Cu_2O por la acción de un azúcar reductor como la glucosa, el azúcar se oxida y se forma una mezcla de ácidos carboxílicos de 2,3, 4 y 6 carbonos. 39
- Figura 15.** La geometría convencional para el efecto Hall: una varilla de sección rectangular es colocada en un campo magnético B_z , como en a). Un campo eléctrico E_x es aplicado a través de los electrodos y genera una densidad de corriente j_x . La dirección de la velocidad de arrastre de los electrones cargados negativamente inmediatamente después de aplicar el campo magnético es mostrada en b). La deflexión en y es causada por el campo magnético. Los electrones se acumulan en una de las caras de la varilla y un exceso de iones positivos es establecido en la cara contraria como se muestra en c). 41
- Figura 16.** Ilustraciones de las diversas conexiones utilizadas en las muestras en el método de Van der Pau. Configuración (a) a la (d) son utilizadas para coleccionar la resistividad y de la (e) a la (f) son utilizadas para la aplicación del campo magnético con dirección perpendicular a la página. 43
- Figura 17.** Balance de radiación que índice sobre un elemento diferencial ds , la radiación incidente sobre el elemento puede ser absorbida, dispersada hacia afuera (dispersión excluyente) o acumularse dentro del elemento ds por dispersión (dispersión contribuyente). 45
- Figura 18.** a) Dispersión en una partícula de suspensión fotocatalítica, la probabilidad de que la radiación sea dispersada hacia las seis direcciones es la misma ($p=1/6$), b) Balance de radiación que entra sobre el elemento diferencial de volumen en las seis direcciones propuestas por el modelo de seis flujos. 47
- Figura 19.** Diagrama de flujo de la metodología de síntesis para las ferritas de níquel y de cobalto mediante el método de Pechini, se realizó un análisis termogravimétrico para determinar la temperatura y el tiempo de calcinación de las fases resultando de una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ por dos horas. 51
- Figura 20.** Diagrama de flujo de la síntesis del Cu_2O mediante la reacción de Benedict. El producto obtenido de la precipitación es lavado con agua calentada a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y etanol. 52
- Figura 21.** Diagrama de flujo correspondiente a la generación de las heterouniones, el producto lavado y filtrado se trata térmicamente bajo una atmósfera inerte de Argón a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ por dos horas. 52
- Figura 22.** Diagrama de a irradiación de las muestras por XPS o UPS mediante el electrodo de Al $k\text{-}\alpha$ o la lámpara de descarga de helio respectivamente. 54
- Figura 23.** Configuración utilizada para la medición del coeficiente de extinción β_i . El haz de luz incidente sobre la suspensión en la celda, es en parte absorbido y dispersado, por lo al alcanzar el detector la medición de la pérdida de la intensidad representa la suma de los coeficientes de absorción y dispersión. 55
- Figura 24.** Configuración utilizada para la medición del coeficiente de absorción κ_i , los haces de luz que inciden sobre la celda de cuarzo con la suspensión fotocatalítica, son dispersados y transmitidos de manera que todos ellos son coleccionados por el detector de la esfera de integración. 57
- Figura 25.** Diagrama de flujo para la medición de los coeficientes de Hall y portadores de carga de los materiales sintetizados y fotografía del porta muestras utilizado para las mediciones. 58

Figura 26. Sistema de monitoreo montado para el seguimiento de reacción de producción de H ₂ mediante cromatografía de gases, la concentración de las muestras se obtuvo por medio de un TCD.	59
Figura 27. Termogramas de las resinas poliméricas de las ferritas de cobalto y de níquel sintetizadas por el método de Pechini. De acuerdo a los picos observados en las derivadas, la temperatura de calcinación fue establecida con base en el segundo pico correspondiente a la combustión de la materia orgánica en las muestras.	60
Figura 28. Termograma de la estabilidad térmica del Cu ₂ O. Puede observarse un aumento de peso que comienza alrededor de los 300 °C y que se estabiliza a los 500 °C siendo este incremento atribuido a la oxidación del material según cálculos estequiométricos.	61
Figura 29. Patrones de difracción obtenidos de los materiales prístinos sintetizados y su respectivo tamaño de cristal D calculado mediante la ecuación de Scherrer. a) CoFe ₂ O ₄ , b) NiFe ₂ O ₄ y c) Cu ₂ O.	63
Figura 30. Difractogramas de las heterouniones generadas, puede observarse una variación en la intensidad de los picos de acuerdo a la proporción de los materiales prístinos. a) CoFe ₂ O ₄ /Cu ₂ O y b) NiFe ₂ O ₄ /Cu ₂ O.	64
Figura 31. Distribución de diámetro de partículas de las fases individuales: a) CoFe ₂ O ₄ , b) NiFe ₂ O ₄ y c) Cu ₂ O.	65
Figura 32. Micrografías tomadas por MEB de los materiales prístinos a 20,000X (izquierda) y 35,000X (derecha). a) y b) CoFe ₂ O ₄ , c) y d) NiFe ₂ O ₄ , e) y f) Cu ₂ O.	66
Figura 33. Isotermas de adsorción-desorción para los materiales prístinos y sus respectivas áreas BET estimadas. a) CoFe ₂ O ₄ , b) NiFe ₂ O ₄ y c) Cu ₂ O.	69
Figura 34. Imágenes tomadas por MET representativas de las heterouniones a la proporción de 50/50, a) CoFe ₂ O ₄ /Cu ₂ O, b) NiFe ₂ O ₄ /Cu ₂ O, c) y d) mapeo NiFe ₂ O ₄ /Cu ₂ O, e) y f) mapeo CoFe ₂ O ₄ /Cu ₂ O.	70
Figura 35. Áreas BET de las heterouniones generadas, a) al c) CoFe ₂ O ₄ /Cu ₂ O, d) al f) NiFe ₂ O ₄ /Cu ₂ O.	71
Figura 36. Gráficas de Tauc en transición directa para los materiales prístinos. a) CoFe ₂ O ₄ , b) NiFe ₂ O ₄ y c) Cu ₂ O.	72
Figura 37. Gráficas de Tauc en transición directa para las heterouniones generadas de: a) NiFe ₂ O ₄ /Cu ₂ O y b) CoFe ₂ O ₄ /Cu ₂ O.	73
Figura 38. Espectro encuesta XPS de los materiales prístinos sintetizados. a) CoFe ₂ O ₄ , b) NiFe ₂ O ₄ y c) Cu ₂ O.	75
Figura 39. Espectros XPS de los diferentes elementos presentes en la CoFe ₂ O ₄ . a) Orbitales 2p de los cationes de Co ²⁺ , b) Orbitales 2p de los cationes de Fe ³⁺ y c) Orbitales 1s de los aniones de O ²⁻	76
Figura 40. Espectros XPS de los elementos presentes en la NiFe ₂ O ₄ . a) Orbitales 2p de los cationes de Ni ²⁺ , b) orbitales 2p de los cationes de Fe ³⁺ y c) Orbitales 1s de los aniones de O ²⁻	77
Figura 41. Espectros de XPS de los elementos presentes en el Cu ₂ O. a) Orbitales 2p de los cationes de Cu ⁺ y b) Orbitales 1s de los aniones de O ²⁻	79

Figura 42. Diagrama de la posición de las bandas para las heterouniones generadas de a) NiFe₂O₄/Cu₂O y b) CoFe₂O₄/Cu₂O.	82
Figura 43. Espectros de UPS obtenidos para cada uno de los materiales prístinos. a) CoFe₂O₄, b) NiFe₂O₄ y c) Cu₂O.	83
Figura 44. Gráficas obtenidas para la medición de la absorbancia de la glicerina con agua como blanco (línea negra) y glicerina como blanco (línea roja).	84
Figura 45. Coeficiente de extinción vs concentración de las suspensiones en glicerina de los materiales prístinos y en heterounión en un barrido de longitud de onda de 400 a 800 nm.	86
Figura 46. Coeficiente de extinción vs concentración de las suspensiones en glicerina de los materiales prístinos y en heterounión en un barrido de longitud de onda de 400 a 800 nm.	87
Figura 47. Coeficientes de absorción y dispersión de los materiales prístinos y heterouniones. a) Coeficiente de dispersión de las heterouniones de CoFe₂O₄/Cu₂O. b) Coeficiente de absorción de las heterouniones de CoFe₂O₄/Cu₂O. c) Coeficiente de dispersión de las heterouniones de NiFe₂O₄/Cu₂O. d) Coeficiente de absorción de las heterouniones de NiFe₂O₄/Cu₂O.	88
Figura 48. Evaluación fotocatalítica de los materiales prístinos y las heterouniones a las 8 y 24 horas. a) Heterouniones de CoFe₂O₄/Cu₂O. b) Heterouniones de NiFe₂O₄/Cu₂O. c) Materiales prístinos vs TiO₂ P25.	89

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tamaño de cristal calculado para cada uno de los materiales prístinos mediante la ecuación de Scherrer.	62
Tabla 2. Resumen de los coeficientes de Hall R_H, tipo de semiconductor y portadores de carga N obtenidos para los materiales prístinos y las heterouniones.	80

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a mi madre Imelda Arvizu Pineda, mi hermano Carlos Alberto Teruel Arvizu, mis padrinos Mario Domínguez Álvarez, Julieta Hinojosa Montiel y finalmente a mi tío Leopoldo Arvizu Pineda, ya que, sin su apoyo, cariño y consejos, mi formación académica y personal no habrían sido las mismas. También un gran agradecimiento a mis amigos y compañeros de laboratorio, Pedro, Jaime, Cristina, Gabriela, Felipe y Manuel por sus consejos y apoyo durante toda mi estancia en CIMAV, a mi asesora de tesis la Dra. Virginia Collins por transmitirme su conocimiento y experiencia que me han sido de gran utilidad durante mi formación dentro de la academia y la investigación científica, al doctor Alejandro López por sus consejos y su apoyo su conocimiento y experiencia así como a los técnicos Jesús Salinas, Juan Pantoja y Miguel Meléndez que estuvieron siempre dispuestos a ayudarme en lo necesario para elaborar el presente proyecto de investigación.

RECONOCIMIENTOS

A mis sinodales José Guadalupe Murillo Ramírez, Hilda Esperanza Esparza Ponce, Alfredo Aguilar Elguezabal, Dania Alemán Meza mi asesora de tesis Virginia H. Collins Martínez, a los técnicos Jesús Manuel Salinas Gutiérrez, Miguel de Jesús Meléndez Zaragoza, Juan Candelario Pantoja Espinoza, Luis De la Torre Sáenz, Carlos Elías Ornelas Gutiérrez, César Cutberto Leyva Porras, Karla Campos Venegas, Wilber Antúnez Flores, Andrés Isaak González Jacquez, Ernesto Guerrero Lestarjette, Javier Camarillo Cisneros y Rubén Castañeda Balderas. Finalmente, al consejo nacional de ciencia y tecnología CONACYT por el apoyo económico otorgado mediante la beca cuyo CVU es 700901.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática general

El carbón y el petróleo son fuentes naturales de energía no renovables que en un futuro cercano están próximas a agotarse. Es por ello que, en la actualidad, se están realizando esfuerzos para la reducción del consumo de estos combustibles lo cual ha dado lugar al nacimiento de nuevas tecnologías, entre ellas las tecnologías involucran al H₂ como vector energético. Existe el acuerdo general de que el uso del hidrógeno como vector energético puede ser la mejor opción para mitigar los problemas relacionados con la contaminación ambiental, agotamiento de combustibles, así como frenar el alarmante incremento del calentamiento global.

El H₂, dentro de las propiedades termodinámicas que son consideradas como ventajosas, tiene una densidad específica de energía 3 veces mayor con respecto a los combustibles fósiles aunado a que es capaz de generarse *in situ*, haciéndolo capaz de reducir la dependencia de algunos de los países con respecto de otros que son proveedores de combustibles y otras energías [1, 2].

Sin embargo, no todas las fuentes de las cuales el proviene el hidrógeno son formas totalmente limpias, tecnologías tales como el reformado de metano y gasificación de carbón, además de necesitar grandes cantidades de calor debido a que son procesos termoquímicos, generan gases que requieren de un reformado adicional para eliminar contaminantes como el CO y el CO₂. Una manera aminorar la generación de estos gases,

son aquellas tecnologías que involucran el uso de agua y luz del sol ya que, durante estos procesos, la energía solar y el agua abundante del planeta tierra se utilizan para la producción de H_2 a través de una reacción denominada separación fotocatalítica de la molécula de agua que no involucra ninguna generación de gases contaminantes o de efecto invernadero [3].

Desde su descubrimiento en 1972 por Honda y Fujishima [4], la separación fotocatalítica de la molécula de agua ha sido un tema de interés para la fotocatalisis ya que es posible acumular la energía solar incidente sobre el planeta tierra en forma de H_2 producido, lo cual es altamente conveniente debido a que el sol es una fuente inagotable de energía considerando que cerca de 4 millones de Exajoules ($1 \text{ EJ} = 1 \times 10^{18} \text{ J}$) inciden sobre la tierra, de los cuales 5×10^4 podrían ser aprovechados en teoría [5]. En términos generales, la separación fotocatalítica de la molécula de agua se lleva a cabo cuando un fotón incide sobre la superficie de un semiconductor, generándose así, un par electrón hueco; este par es fundamental para que la molécula de agua pueda reducirse y oxidarse de manera que los compuestos finales en la reacción sean H_2 y O_2 ; para que esto ocurra, es necesario que la energía del fotón que incide sobre el fotocatalizador sea igual o mayor a 1.23 eV (además de otros requisitos que se tratarán con mayor detenimiento más adelante), de no ser así, la molécula de agua no puede ser separada y el par electrón hueco se recombina [6].

Hasta el momento, el semiconductor más utilizado para la separación fotocatalítica de la molécula de agua ha sido el TiO_2 debido a que posee la mayoría de las características que lo hacen un buen candidato para ser utilizado como fotocatalizador: Bajo costo, resistencia a la fotocorrosión y es amigable con el medio ambiente. Sin embargo, su

eficiencia se limita únicamente al uso del espectro ultravioleta que representa el 4 % de la luz solar además de sus rápidos tiempos de recombinación. Es en este contexto que uno de los retos actuales de la fotocatalisis es encontrar un material que además de poseer las propiedades anteriormente mencionadas, sea activo bajo la luz visible que representa aproximadamente el 43 % de la luz solar [7].

Como materiales alternativos al TiO_2 , las investigaciones actuales, han puesto su atención en las ferritas de tipo espinela (AFe_2O_4 donde A es un metal de transición o alcalinotérreo) debido a sus peculiares propiedades físicas y químicas causadas principalmente por la contribución de los orbitales Fe-*d* que se encuentran por encima de la banda de valencia de estos materiales, así como su grado de cristalinidad, tamaño y distribución. Además, las ferritas presentan un rango de band gap localizado dentro del espectro de luz visible, son amigables con el medio ambiente y su síntesis es relativamente económica [8, 9].

No obstante, los pares electrón hueco en un material de fase individual, suelen recombinarse en un tiempo muy rápido que se encuentra en el orden de los nanosegundos, esto se considera un área de oportunidad para mejorar la actividad de estos materiales, por ende, mantener la separación de los pares electrón hueco fotogenerados en la superficie es un aspecto fundamental para el desempeño del material que puede llegar a ser complicado.

Con la finalidad de lograr lo anterior, se han implementado diversas estrategias, entre ellas, el dopado, carga de metales y/o formación de heterouniones. Dentro dichas alternativas, la ingeniería de heterouniones en fotocatalisis ha sido una de las más prometedoras debido a su viabilidad y efectividad para la separación de los pares electrón

hueco, dentro de las que destaca la heterounión tipo p-n, que consiste de la unión de un semiconductor tipo p y otro tipo n [10].

Debido a la problemática y a las diversas áreas de oportunidad mencionadas, así como las diferentes estrategias de mejora propuestas para los materiales fotocatalíticos para la producción de hidrógeno. En el presente trabajo de investigación se propone la generación de heterouniones de tipo p-n con las ferritas tipo espinela de níquel y de cobalto (CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4) junto con el óxido cuproso Cu_2O . Esto ya que las ferritas, como se verá posteriormente en los antecedentes, se encuentran reportadas en diversas investigaciones como materiales de tipo n, mientras que el óxido cuproso como un semiconductor de tipo p por lo que se considera que la combinación de estos materiales podría resultar beneficiosa para la producción de hidrógeno y para futuras investigaciones acerca de la separación fotocatalítica de la molécula de agua.

1.2 Antecedentes

Referente a estudios de producción de H_2 por fotocatálisis de materiales prístinos, la ferrita de níquel NiFe_2O_4 ha sido sintetizada por método de Pechini, desmetalización selectiva, método hidrotérmico, spray pirolisis, reacción en estado sólido, precursor polimérico y microemulsión [7, 11-14]. Por otro lado, la ferrita de cobalto CoFe_2O_4 ha sido obtenida mediante el método de coprecipitación y molienda mecánica, desmetalización selectiva, síntesis por medio de nitratos y microemulsión [11, 15-17]. El óxido cuproso Cu_2O ha sido evaluado para la producción de H_2 sintetizándolo a través de hidrólisis de CuCl y reducción CuCl_2 con ácido ascórbico, reducción de CuSO_4 con α -D-

Glucosa y surfactantes para reducir el tamaño de partícula y modificar la morfología, deposición electroquímica de película delgada y precipitación asistida por microondas y ultrasonido [18 - 21].

Por otro lado, los materiales en heterounión tienen el siguiente estado del arte: Para la CoFe_2O_4 se han realizado estudios de partículas separables por campo magnético en core Shell de $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ZnS$ sintetizadas por coprecipitación, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ soportado sobre rGO, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoO}$ embebidas en nanotubos de carbón y $\text{FeSe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Con respecto a la NiFe_2O_4 se han estudiado nanocompuestos de $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}$ y otros orientados a la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos como la $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ [22 – 27]. Para el Cu_2O , se han realizado pruebas de producción de hidrógeno en heterouniones de $\text{Cu@Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{N-TiO}_2$ y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Cu}_2\text{O-TiO}_2$ [28 – 31]. Siendo las ferritas materiales semiconductores de tipo n [32, 33], mientras que el Cu_2O es reportado en una gran cantidad de investigaciones como un semiconductor tipo p [34].

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Semiconductores

En la física del estado sólido, los materiales pueden clasificarse de acuerdo a sus propiedades electrónicas en metales, semiconductores y aislantes. Los metales son materiales cuyos electrones se encuentran deslocalizados con respecto al átomo al que pertenecen, es decir, se encuentran circundando en el espacio delimitado por el material, como si fuera un “mar de electrones” a esto se le denomina enlace metálico. Como consecuencia de su deslocalización, los electrones en los metales poseen una alta movilidad, lo cual les confiere a estos materiales una buena conductividad térmica y eléctrica. Lo anterior, puede ser explicado desde un punto de vista clásico mediante el modelo de Drude, propuesto alrededor de los 1900. A grandes rasgos, según este modelo, un material conductor está formado por una estructura ordenada denominada estructura cristalina, que contiene electrones ligados y electrones libres donde el movimiento de estos últimos se encuentra amortiguado por una fuerza producto de las colisiones de los electrones con los iones de la red cristalina.

De forma general, los electrones, son partículas que tienen una distribución energética que se describe mediante la distribución de Fermi – Dirac, es decir, los electrones son Fermiones, por lo que poseen un spin semi-entero, tienen una función de onda asimétrica y por lo tanto cumplen con el principio de exclusión de Pauli.

Para un sistema cristalino, la distribución de Fermi-Dirac se expresa como:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{kT}} + 1}$$

Donde $f(E)$ es la probabilidad de que una partícula tenga una energía E , k es la constante de Boltzmann que representa la constante de los gases ideales R por cada partícula en un mol siendo igual a 1.38×10^{-23} J/mol. K ($k=R/N_A$) y E_f es la energía de Fermi que representa a la máxima energía que puede tener un sistema de electrones en un material a 0 K. En la figura 1 se muestra la gráfica de la función de distribución de Fermi a 0, 235 y 2500 K para un material en particular, puede observarse que a 0 K el comportamiento es el de la función escalón mientras que a medida que la temperatura va en aumento, la gráfica tiende a comportarse como una función logística.

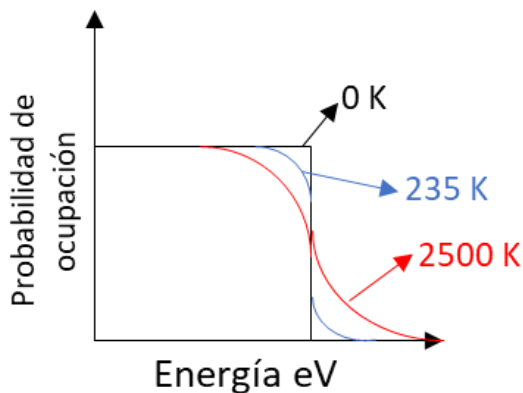


Figura 1. Función de Fermi – Dirac para 3 diferentes temperaturas: 0, 250 y 2500 K, puede observarse cómo el comportamiento cambia de una función escalón a una función logística a medida que la temperatura va en aumento.

El modelo de Drude, es capaz de explicar satisfactoriamente en términos cualitativos, la conductividad en un metal, sin embargo; en términos cuantitativos y para

explicar el comportamiento electrónico de los semiconductores y los materiales aislantes es necesario recurrir a una teoría de mayor profundidad.

La teoría de bandas considera que los orbitales de los electrones deslocalizados de un material, se pueden combinar entre sí para dar lugar a orbitales moleculares, estos orbitales pertenecen a todo el cristal y tienen niveles energéticos muy semejantes entre sí, por lo que hay un desdoblamiento entre ellos debido a la naturaleza fermionica de los electrones, y debido a que en un material el número de electrones es del orden de 10^{23} , estos niveles se encuentran muy próximos entre sí por lo que pueden ser considerados como un continuo formando bandas de energía (figura 2).

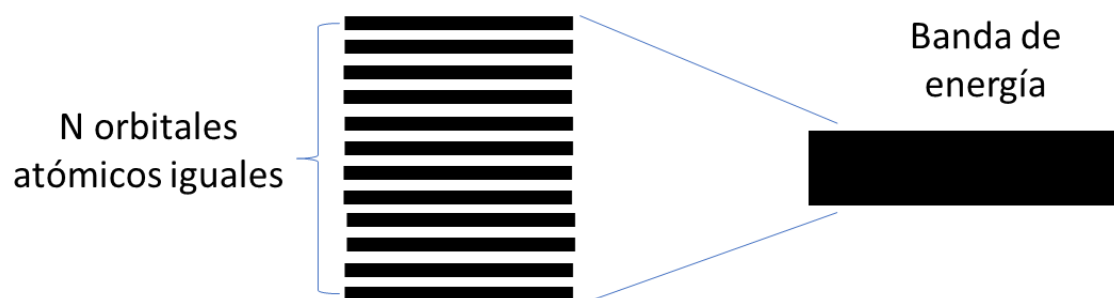


Figura 2. Las franjas de energía de los N orbitales moleculares son del orden de 10^{23} por lo que el intervalo de energía es muy pequeño y puede considerarse como una banda de energía.

Así, si tenemos N átomos de litio, tendremos N orbitales atómicos 2s que darán lugar a N orbitales moleculares. Estos orbitales estarán muy próximos en energía y darán una banda 2s. Lo mismo sucederá con los orbitales $3N$ 2p de los N átomos de litio (cada átomo de litio tendrá 3 orbitales 2p, p_x , p_y y p_z), aunque estén vacíos, dando lugar también a una banda 2p.

Una manera de visualizar la diferencia entre metales, aislantes y semiconductores, es mediante las bandas de energía de las capas electrónicas externas, que son la banda de

valencia (BV) y la banda de conducción (BC) (figura 3), la existencia de electrones en BC, es crucial para el proceso de conducción. En los materiales conductores como los metales la BV se encuentra superpuesta con la BC (figura 3a), mientras que en los materiales aislantes y semiconductores (figura 3b y 3c), existe una brecha prohibida entre BV y BC llamada banda de energía prohibida o band gap (E_g), siendo lo suficientemente pequeña en los semiconductores para que los electrones puedan ser promovidos ya sea mediante fotones, calor o potencial eléctrico dejando un hueco en BV de la misma carga que el electrón pero positiva (par electrón hueco). La energía de Fermi en cada material se encuentra ubicada en el traslape, mientras que para los semiconductores y aislantes E_f se localiza entre BV y BC [1 -3].

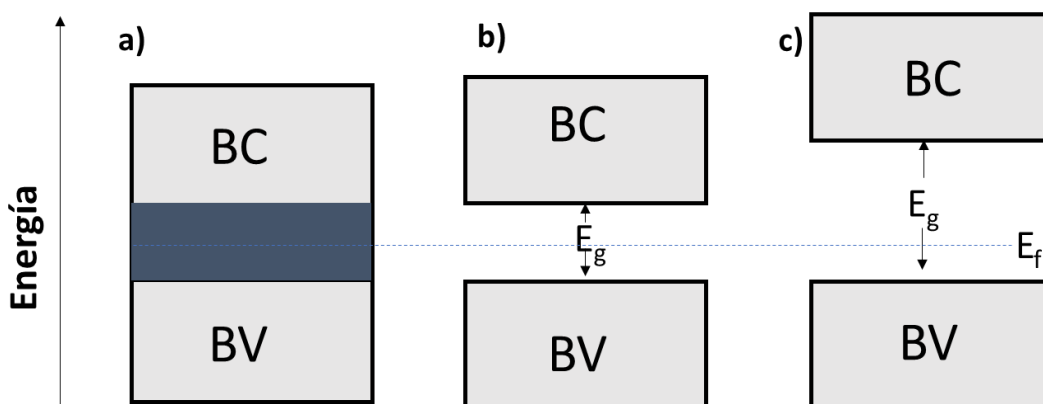


Figura 3. Diagrama simplificado de la estructura de bandas para: a) material metálico, b) semiconductor y c) aislante. Nótese en la línea punteada la posición aproximada del nivel de Fermi en cada caso.

2.2 Tipos de semiconductores

2.2.1 Semiconductores tipo n

Pequeñas cantidades de impurezas pueden cambiar las propiedades electrónicas en un semiconductor drásticamente. Por ejemplo, si se incorporan unos pocos átomos de arsénico en cristales de silicio, cuatro de los cinco electrones del primero serán enlazados a sus vecinos más cercanos cuyos átomos corresponden a átomos de silicio con cuatro electrones en su capa externa (las configuraciones electrónicas en la última capa del Si y el As son $3s^23p^2$ y $4s^24p^3$ respectivamente), en consecuencia, el electrón restante del As requerirá de una energía ΔE mucho más pequeña en comparación con E_g del silicio para poder ser promovido hacia la banda de conducción (figura 4a). Esto es debido a que con la incorporación de las impurezas de As se han creado niveles de donadores (figura 4b) justo debajo de la banda de conducción del Si generándose un semiconductor de Tipo-n cuyos portadores de carga son mayoritariamente cargas negativas a causa de los electrones extra aportados por el As a la red cristalina, además, a causa de estos niveles donadores, la E_f del material tipo n sufre un corrimiento hacia la BC del material.

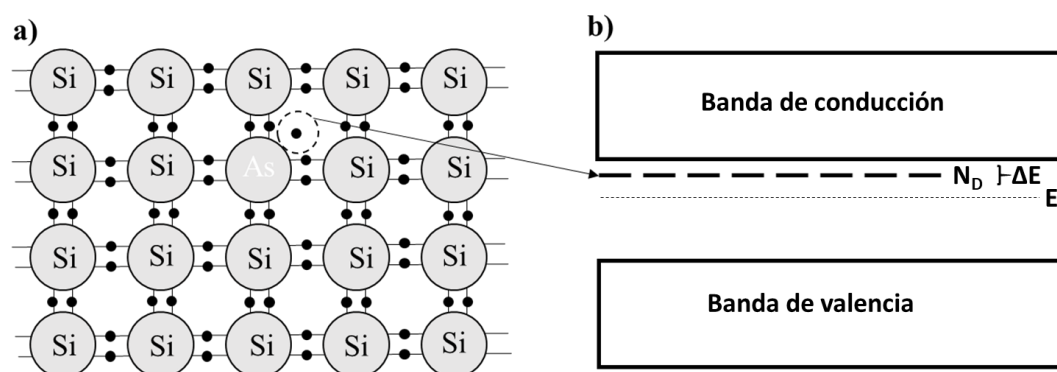


Figura 4. a) Estructura cristalina de silicio dopado con arsénico. b) Estructura de bandas del silicio dopado con As, el nivel de Fermi se recorre hacia arriba del punto medio entre BV y BC, se generan niveles donadores N_D que se encuentran a una distancia ΔE de BC y que es capaz de donar electrones.

2.2.2 Semiconductores tipo p

Por otro lado, si se incorporan átomos de galio a la red cristalina de silicio, un efecto diferente ocurrirá. Debido a que los átomos de Ga poseen únicamente tres electrones en su última capa (cuya configuración electrónica es $4s^2 4p$), su incorporación como dopante a la red cristalina de Si dará lugar a la generación de vacancias denominadas huecos (figura 5a). Un electrón necesita una energía relativamente pequeña para poder ocupar un hueco, y cuando lo hace, da lugar a la formación de un nuevo hueco. En el diagrama de bandas de la figura 5b se puede observar que la impureza de Ga provee estados de energía virtuales denominados niveles aceptores, los cuales se sitúan un intervalo ΔE por encima de la banda de valencia. Cualquier electrón que ocupe dichos niveles donadores, deja libre un hueco que permite el flujo de corriente eléctrica y generando un semiconductor tipo p. El nivel de Fermi de estos semiconductores, se sitúa por debajo del nivel medio de la banda de E_g [35 - 37].

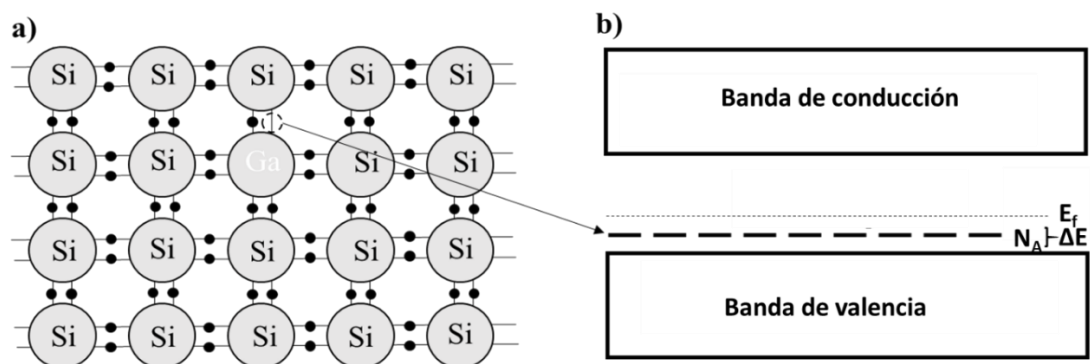


Figura 5. a) Estructura cristalina de átomos de silicio dopados con galio, b) estructura de bandas del Si dopado con Ga, la energía de Fermi tiene un corrimiento hacia BV y se generan niveles aceptores a una distancia ΔE de BV aumentando la concentración de huecos.

2.2 Fotocatálisis para la producción de hidrógeno

La fotocatálisis es un fenómeno fisicoquímico en el cual se modifica la velocidad de una reacción en la presencia de un catalizador que se activa cuando la luz incide directamente sobre él, este material es denominado fotocatalizador. En general, las reacciones fotocatalíticas, pueden ser clasificadas en 2 tipos de acuerdo al estado físico de los reactivos y el fotocatalizador:

- Fotocatálisis homogénea: Cuando tanto el fotocatalizador, como los reactivos se encuentran en la misma fase.
- Fotocatálisis heterogénea: Cuando el fotocatalizador es un semiconductor y los reactivos se encuentran en fases diferentes.

La separación fotocatalítica de la molécula de agua se clasifica como una reacción fotocatalítica heterogénea debido a que el semiconductor se encuentra en fase sólida, el reactivo (agua) en fase líquida y los productos (hidrógeno y oxígeno) en fase gas.

En la figura 6, se muestra un diagrama simplificado de los diversos fenómenos que ocurren durante la separación fotocatalítica de la molécula de agua. Para que la reacción ocurra (inciso c), es necesario que el material semiconductor cumpla con ciertas condiciones: La posición de la BC debe de estar por debajo del potencial normal del electrodo de hidrógeno (NHE), que es de 0 eV y la posición de la BV debe de estar por encima del potencial de oxidación de la molécula de agua que cuyo valor es de 1.23 eV (inciso e), además, el tiempo de recombinación (inciso a) del material semiconductor debe ser el suficiente de manera que las reacciones de reducción de la molécula de agua o hydrogen evolution reaction (HER) y la oxidación de la molécula de agua u oxygen evolution reaction (OER) se lleven a cabo (inciso b), esto puede lograrse añadiendo un agente de sacrificio como el metanol que previene la recombinación de los pares electrón hueco.

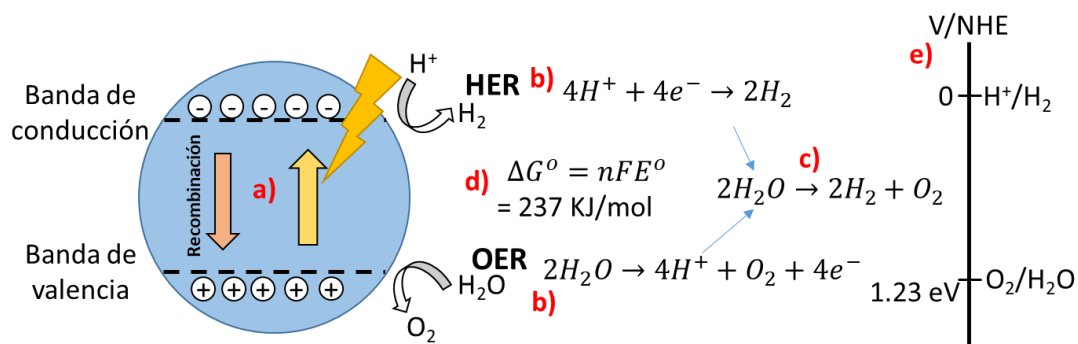


Figura 6. Esquema simplificado de la separación de la molécula de agua: a) un fotón incide sobre el SC y genera un par electrón hueco, b) los electrones participan en la HER, mientras que los huecos en la OER, c) la suma de la OER y HER da como resultado la reacción de separación de la molécula de agua, d) los 1.23 eV de la reacción son equivalentes a una energía de Gibbs de 237 KJ/mol y e) posiciones de los electrodos necesarias en BV y BC para que la separación de la molécula de agua se lleve a cabo.

Además, es importante mencionar que la energía libre de Gibbs ΔG^0 de la separación de la molécula de agua tiene un valor positivo, lo cual indica que se trata de

una reacción no espontánea a temperatura ambiente. La fotocatalisis les brinda a los electrones el potencial necesario mediante fotones de luz si la energía $h\nu$ de estos y el band gap del semiconductor es igual o mayor a 1.23 eV, que es el potencial estándar de electrodo E^0 necesario para la separación de la molécula de agua. Esto representa una ventaja en términos del gasto energético con respecto de la separación de la molécula de agua vía termoquímica en la cual se requieren de temperaturas de 500 – 2000 °C [38 – 42].

2.3 Semiconductores para la fotocatalisis

Los semiconductores para la separación fotocatalítica de la molécula de agua, pueden clasificarse de acuerdo a las reacciones que son capaces de llevar a cabo según su band gap y las posiciones de BV y BC. De esta forma, se denominan semiconductores oxidativos, aquellos materiales que son capaces de oxidar la molécula de agua mediante la OER ya que poseen su BV por encima de los 1.23 eV necesarios, semiconductores reductivos los que son capaces de reducir la molécula del agua mediante la HER por poseer su BC por debajo de los 0 eV y semiconductores redox los que son capaces de llevar a cabo ambas reacciones fotocatalíticas. En la figura 7 se muestran ejemplos de los diferentes tipos de semiconductores mencionados, así como su respectivo valor de band gap [43].

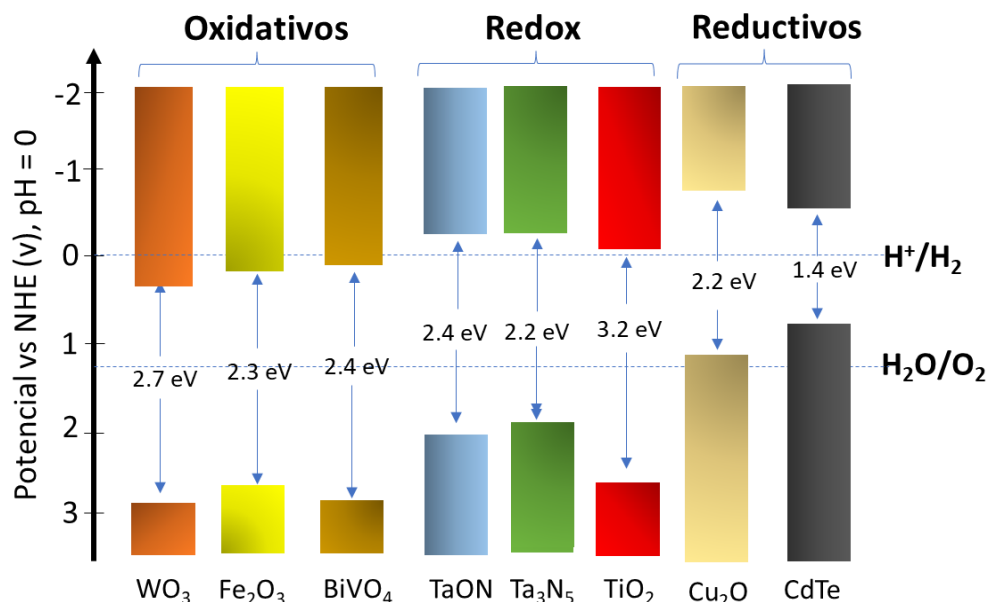


Figura 7. Diversos semiconductores, valor de band gap y su tipo de actividad: Oxidativa cuando son capaces de llevar a cabo la OER, reductivos cuando son capaces de llevar a cabo la HER y redox cuando pueden llevar a cabo ambas reacciones.

2.3.1 Ferritas de tipo espinela

Durante las últimas décadas, se han realizado diversos esfuerzos para mejorar las propiedades electrónicas de los materiales en los campos de las celdas fotovoltaicas, la separación fotocatalítica de la molécula de agua, reducción de CO₂ asistida con luz y fotodegradación de contaminantes. Es por ello que el desarrollo de materiales novedosos que puedan sustituir al TiO₂ ha sido una prioridad en el campo de la fotocatalisis. El fotocatalizador ideal, requiere de un band gap capaz de absorber la luz visible, una estructura que facilite el transporte y la separación de portadores de carga, y las posiciones adecuadas de BC y BV para las reacciones redox involucradas.

Las ferritas, han sido consideradas como candidatos prometedores para procesos fotocatalíticos eficientes debido a su estrecho band gap, estructuras estables y sus

propiedades magnéticas. Además, son materiales con una alta disponibilidad y pueden ser producidas a un costo relativamente bajo. Las ferritas de tipo espinela tienen la fórmula de tipo AB_2O_4 . Como se muestra en la figura 8a, los aniones de oxígeno se encuentran en un arreglo cúbico, mientras que los sitios tetraédricos (A) y los sitios octaédricos (B) son ocupados por los cationes metálicos Fe y metales de transición (Cu, Co, Ni, Zn, Cd etc.) o alcalino térreos (Ca, Mg, Sr, Ba). La estructura de tipo espinela pertenece a una estructura cúbica centrada en las caras con grupo espacial $F\bar{d}3m$. En el caso de una espinela normal, el Fe^{3+} está enlazado a seis átomos de O^{2-} equivalentes a sitios octaédricos formando FeO_6 y seis sitios equivalentes a tetraedros MO_4 (Figura 8b).

Con las cargas negativas del oxígeno balanceando las de los cationes, esta estructura puede ofrecer diferentes combinaciones de metales. Cuando todos los cationes divalentes toman los sitios A y todos los cationes Fe (III) ocupan los sitios B, la estructura es definida como una estructura espinela normal con la fórmula $M^A(Fe_2)^B O_4$. Cuando todos los iones divalentes ocupan los sitios B y un número igual de cationes Fe (III) ocupan tanto sitios A como B, la estructura se expresa como $Fe^A(MFe)^B O_4$ y la estructura es denominada estructura espinela inversa.

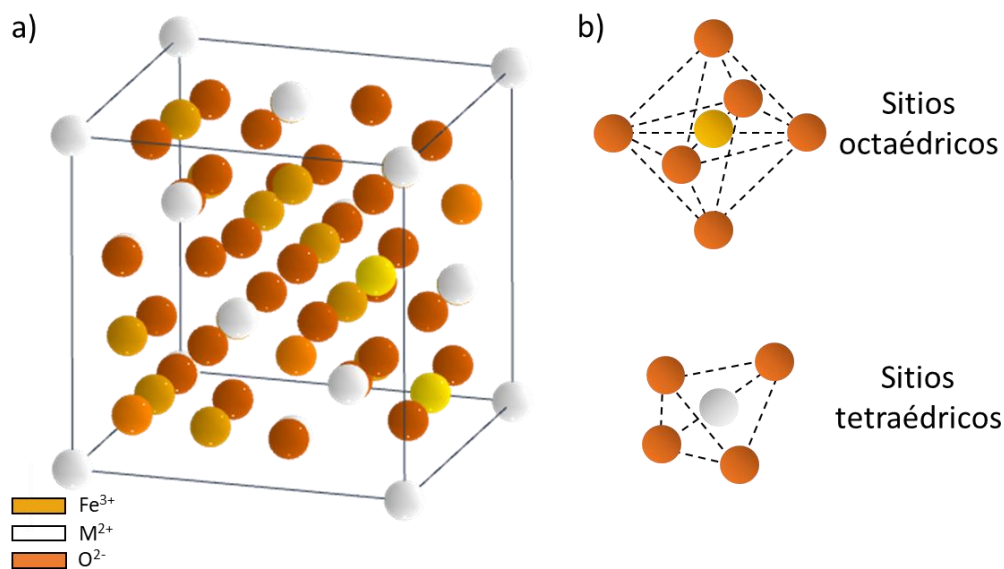


Figura 8. a) Estructura FCC de la ferrita espinela normal (AB₂O₄) con simetría espacial $F\bar{d}3m$, b) sitios octaédricos: un átomo de Fe³⁺ rodeado de átomos de oxígeno y sitios tetraédricos: un átomo de M²⁺ rodeado de 4 átomos de oxígeno.

De hecho, algunos cationes metálicos tienen preferencia por determinados sitios, por ejemplo, Zn por A y Cu por B. No obstante, con las variaciones en los diversos métodos de síntesis, los cristales de ferritas de tipo espinela pueden desviarse de manera significativa con respecto a una espinela inversa o normal situándose entre valores intermedios de estos dos y comúnmente se puede expresar su estructura con una fórmula empírica de tipo $(M_{1-x}Fe_x)^A(M_xFe_{2-x})^B O_4$ ($0 \leq X \leq 1$). Vale la pena mencionar además que, el arreglo de los iones metálicos se vuelve más complejo cuando un tercer metal es introducido, formando ferritas ternarias. La diferencia en la composición y el arreglo de los iones metálicos puede afectar las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas que a su vez afectan en la actividad catalítica de ciertas reacciones [44, 45].

2.3.2 Óxidos metálicos

Los óxidos metálicos como el óxido de vanadio, cromo, titanio, Zinc y cerio tienen propiedades fotocatalíticas ya que pueden ser activados por luz ultravioleta, luz visible o ambas. En este proceso, la actividad fotocatalítica proviene en gran parte de los defectos superficiales de los óxidos que funcionan como trampas de electrones que, a su vez previenen la recombinación de los pares electrón hueco en el semiconductor. El modelo terraza-escalón-esquina (TLK: Terrace-ledge-kink), clasifica los defectos de la red cristalina de los semiconductores en 5 tipos (Figura 9):

1. Escalones-Defectos en la red en forma de escalón.
2. Esquinas-Defectos puntuales localizados en los escalones.
3. Terrazas- Defectos de dos dimensiones, fallas acumuladas en la red.
4. Vacancias- Espacio libre en la red por la falta de un átomo.
5. Adátomos- Átomo adicional en la red cristalina.

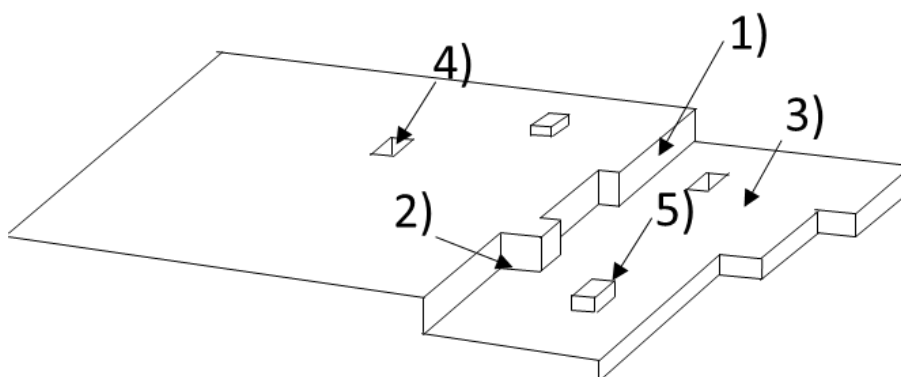
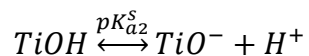
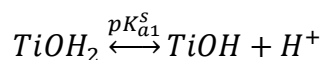


Figura 9. Esquema del modelo TLK para la red cristalina de un óxido metálico.

Los defectos superficiales en la red como los escalones, las vacancias de oxígeno, defectos lineales, impurezas y cortes de los planos cristalográficos pueden generarse en un material durante su método de síntesis. Por ejemplo, las vacancias introducen cambios en

la estructura electrónica como un corrimiento en el band gap del material, los escalones pueden ser generados mediante erosión química o tratamiento térmico en ultra alto vacío, las vacancias de oxígeno pueden ser creadas por tratamiento térmico, erosión química o bombardeo con electrones, irradiación con UV y la adición de algunas impurezas como el Ca y el H.

Las superficies de los óxidos metálicos tienen un carácter anfotérico; es decir, tienen propiedades tanto ácidas como básicas, por lo que en su superficie puede generarse un equilibrio ácido base por la hidroxilación y desprotonación, por ejemplo, el TiO_2 posee el siguiente mecanismo de adsorción de H_2O :



Donde el $TiOH$ representa el “titanol” en la superficie, pK_{a1}^s es el logaritmo negativo de la constante microscópica de acidez en la primera disociación, y pK_{a2}^s es para la segunda disociación. El punto cero de carga (pH_{zpc}) es expresado como:

$$pH_{zpc} = 1/2(pK_{a1}^s + pK_{a2}^s)$$

La actividad fotocatalítica ocurre cuando $pH > pH_{zpc}$, mientras que las interacciones con los donadores de electrones y aceptores ocurren cuando $pH < pH_{zpc}$ [46, 47].

2.3.3 Heterouniones convencionales

Basado en los principios fundamentales de la fotocatalisis, la recombinación de los portadores de carga es perjudicial para la eficiencia de los fotocatalizadores. Con el fin de mejorar este aspecto, los pares electrón hueco deben de ser separados eficientemente, y las cargas deben de ser rápidamente transferidas a través de una interface para mitigar el proceso de recombinación. La estrategia que ha sido implementada de manera más efectiva para lograr esto, ha sido el acoplamiento en heterounión con un material secundario (metal noble, otro semiconductor, etc.).

Una heterounión, en general, es definida como una interface entre dos semiconductores con diferente estructura de bandas, las cuales resultan en su alineamiento al estar en contacto. Existen 2 tipos de heterouniones convencionales: heterounión tipo I y tipo II (figura 10).

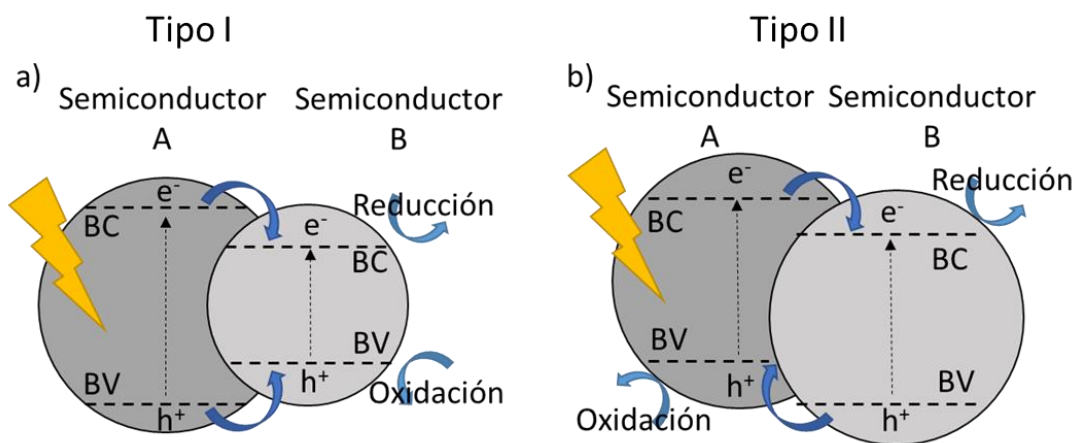


Figura 10. Heterouniones convencionales para fotocatalisis y sus mecanismos de transferencia de carga, a) Heterounión tipo I: La transferencia de cargas se lleva a cabo desde el material con el band gap más amplio al de band gap más estrecho, b) las cargas negativas son transferidas del semiconductor A de BC más alta a B de BC más abajo, por otro lado, la transferencia de huecos se lleva a cabo de manera inversa con respecto a las cargas negativas.

Para la heterounión tipo I (figura 10a), BC y BV del semiconductor A se encuentran respectivamente por encima y por debajo de BC y BV del semiconductor B,

por lo tanto, bajo irradiación, los electrones y huecos se acumulan en BC y BV del semiconductor B. Debido a que los electrones y huecos se acumulan en el mismo semiconductor, estos no pueden ser separados de forma efectiva por las heterouniones tipo I. Además, la reacción de separación de la molécula de agua se lleva a cabo en el semiconductor cuyas posiciones de BC y BV poseen los menores potenciales redox. Por otro lado, para la heterounión tipo II (figura 10b), BC y BV del semiconductor A se encuentran por encima de los niveles correspondientes del semiconductor B. De esta forma, los electrones promovidos, serán transferidos al semiconductor B, mientras que los huecos migrarán hacia el semiconductor A, resultando en una separación espacial de cargas. No obstante, similar a la heterounión tipo I, la habilidad redox de la heterounión tipo II se ve afectada ya que utiliza las BC y BV de menor potencial.

Es evidente que, dentro de las heterouniones convencionales mencionadas, la más efectiva para la separación de la molécula de agua es la heterounión tipo II debido a su separación espacial de cargas que hace menos probable su recombinación. En décadas pasadas, fotocatalizadores en heterounión tipo II como $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$, $\text{BiVO}_4/\text{WO}_3$, $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-WO}_3$, y $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-BiPO}_4$ han sido probados. En general, las heterouniones tipo II exhiben una separación de cargas eficiente, un rango de absorción de luz amplio y una transferencia de masa óptima [48].

2.3.3 Heterouniones p-n

La heterounión p-n es una arquitectura que mejora la separación de cargas y su acumulación en comparación con las heterouniones convencionales. En general, cuando

un semiconductor p y uno n se encuentran en contacto, conforman una heterounión p-n con una región cargada en el espacio en la interfase, debido a la difusión de los huecos y los electrones creando así un potencial eléctrico que provoca que las cargas se muevan en la dirección que indica la figura 11.

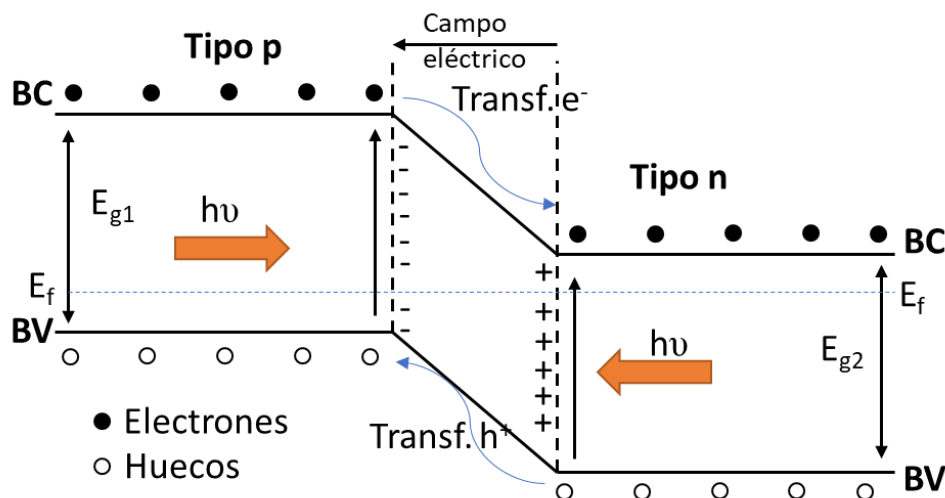


Figura 11. Esquema de transferencia de electrones y huecos en la interfaz de una heterounión tipo p-n, los huecos son transferidos hacia el SC con BC inferior y los huecos son transferidos hacia el SC con mayor BV, la región establecida por el campo eléctrico, favorece a la separación y el aumento del tiempo de recombinación de las cargas.

Cuando las heterouniones p-n son irradiadas con fotones con una energía igual o mayor que los band gap de los fotocatalizadores, los pares electrón hueco generados son separados rápidamente por el campo eléctrico establecido en la interfaz de la heterounión. Conducidos por el campo eléctrico, los electrones son transferidos a la BC del semiconductor tipo n y los huecos son transferidos a BV del semiconductor tipo p. Este tipo de heteroestructuras posee ciertas ventajas: (1) una separación de cargas más efectiva debido al campo eléctrico establecido; (2) una transferencia de carga rápida; (3) un mayor tiempo de vida de los portadores de carga y (4) la separación de las reacciones de reducción y de oxidación que son incompatibles localmente si se habla de la escala

nanométrica. Todas estas características dotan a las heteroestructuras tipo p – n con un mejor desempeño fotocatalítico con respecto de las heterouniones convencionales [49].

2.4 Métodos de síntesis para ferritas y óxidos metálicos

Para la síntesis de ferritas tipo espinela, existen varias metodologías, entre ellas los métodos térmicos, sol-gel citrato, coprecipitación, reacciones en estado sólido entre algunos otros. En la figura 12 se muestra un diagrama que agrupa los principales métodos existentes.

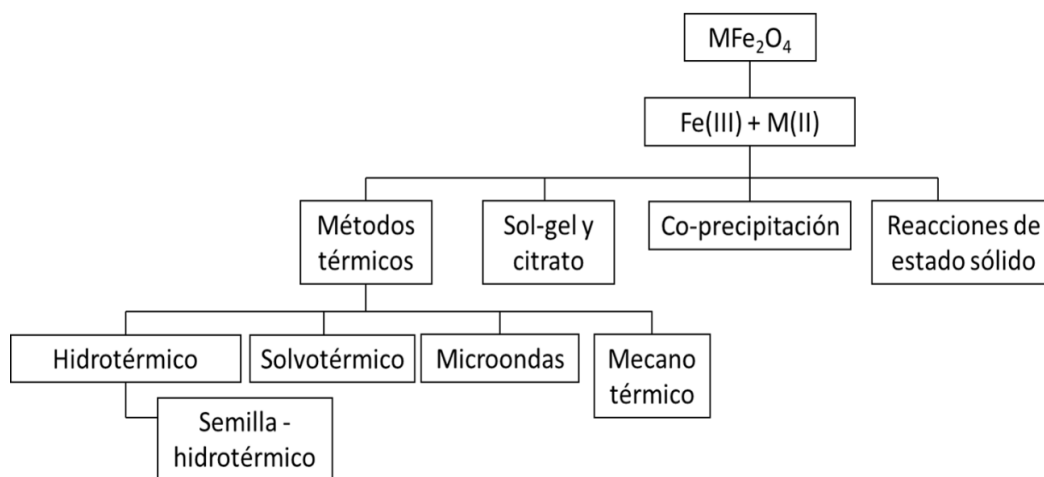


Figura 12. Diagrama de los diferentes métodos de síntesis utilizados para las ferritas de tipo espinela utilizando como precursores sales de Fe (III) y sales metálicas.

Métodos térmicos

Los diferentes métodos térmicos de síntesis se dividen en hidrotérmico, solvotérmico, microondas, mecano térmico y semilla-hidrotérmico. En cada uno de estos métodos una sal de hierro es utilizada, usualmente $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en cuanto al metal suelen utilizarse de la misma manera nitratos, cloruros o sulfatos. Las sales son disueltas en agua u otro solvente bajo agitación y el pH es ajustado entre 7 y 12,

dependiendo de la sal metálica. La mezcla es colocada en una autoclave y calentada de 12 a 14 horas, seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente. El sólido es recuperado por filtración o centrifugación y lavado, seguido de un secado a 85 grados aproximadamente. Para el tratamiento mecano térmico, en vez de disolver, los precursores son pulverizados juntos en un molino de bolas bajo el mismo procedimiento. El método de semilla hidrotérmico utiliza una semilla de óxido metálico (p. ej. ZnO) con la sal del Fe (III). Ambos compuestos son colocados en una autoclave y calentados utilizando el mismo procedimiento anteriormente descrito.

Sol-gel y citratos

Los métodos de sol-gel y citrato involucran la adición de los precursores del hierro y el metal, además de ácido cítrico para formar un gel. Los precursores son disueltos en agua o etanol y agitados vigorosamente a un pH aproximadamente de 9 hasta la formación del gel. El ácido cítrico ayuda homogenizando la distribución de los cationes metálicos en la solución. El gel es posteriormente secado y luego calcinado a temperaturas que varían desde los 450 a los 800 grados a diversos periodos de tiempo. El tiempo de sinterizado es normalmente establecido a prueba y error para determinar los efectos en la actividad fotocatalítica.

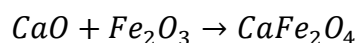
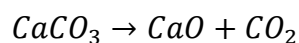
Métodos de coprecipitación

Los métodos de coprecipitación para la preparación de ferritas son similares a los métodos térmicos, los cationes de Fe (III) y las sales metálicas son disueltas en agua junto con un surfactante, ácido oleico y se mantiene la mezcla bajo agitación y temperatura. El pH de la mezcla reactante es incrementado en valores que oscilan entre 7 a 10 unidades con la finalidad de precipitar las partículas de ferrita. Las partículas obtenidas son filtradas

y lavadas con agua des ionizada y/o etanol y subsecuentemente sometidas a un proceso de secado con temperaturas de 80 a 100 grados. Una vez sacadas, las partículas pueden ser calcinadas a diferentes temperaturas para determinar los efectos de la temperatura en la actividad fotocatalítica.

Reacciones de estado sólido

Las reacciones de estado sólido involucran tratamiento térmico de los polvos de las sales metálicas y de hierro (III). Por ejemplo, para la síntesis los polvos de CaFe_2O_4 , Fe_2O_3 y CaCO_3 son mezclados y luego calentados a 1100 grados por 2 horas. La síntesis ocurre tras las siguientes reacciones químicas [50]:



2.4.1 Método de Pechini para ferritas

El método de Pechini, también denominado método del citrato o Pechini modificado, es una metodología de síntesis en la que se oxidan cationes metálicos (provenientes de una sal metálica) a partir de una mezcla en solución acuosa en proporciones estequiométricas que contienen los cationes metálicos y que se encuentran estabilizados por un ácido α -hidro carboxílico como el ácido cítrico y un alcohol polihidroxicólico como el etilenglicol como dispersante para promover la esterificación.

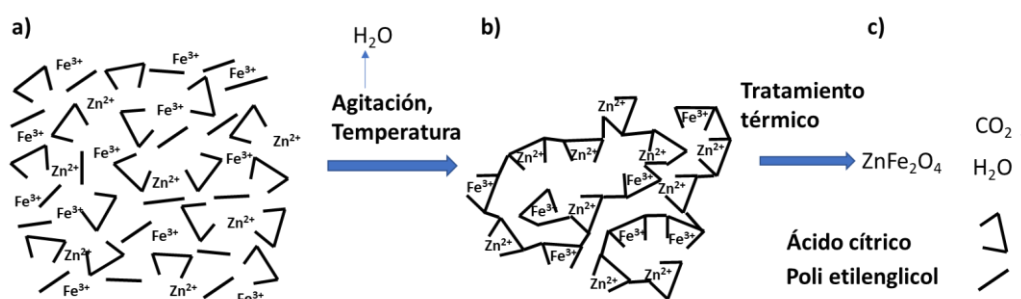


Figura 13. Pasos de la síntesis por el método de Pechini: a) Mezcla estequiométrica de iones metálicos, ácido cítrico y etilenglicol, b) poliesterificación y quelación de los iones por evaporación del agua en la solución y c) combustión de la red polimérica y formación del óxido metálico.

Para lograr la formación de los óxidos, se homogeniza, por ejemplo, una solución de ácido cítrico y etilenglicol 1:1, esta solución se mantiene bajo agitación constante y después se evapora el contenido de agua resultando en la formación de un polímero rígido cruzado que impide la segregación de los cationes. La formación del polímero, se debe a que el ácido cítrico posee la habilidad de quelar los iones metálicos con sus tres grupos carboxilo distribuyéndolos de manera homogénea (figura 13a), de manera que, al adicionarse el etilenglicol, se promueve la esterificación formándose una red polimérica (figura 13b). Posteriormente, por tratamiento térmico, el polímero es convertido en un polvo homogéneo de los óxidos de los cationes metálicos utilizados (figura 13c) [51].

2.4.2 Reacción de Benedict para el Cu_2O

Los monosacáridos, son azúcares que pueden ser oxidadas por agentes relativamente débiles, por ejemplo, el Cu^{2+} . El carbono del grupo carbonilo del azúcar es oxidado a un grupo carboxilo, estas azúcares son denominadas azúcares reductores, dentro de las que se encuentra la

α -D-Glucosa. Durante la reducción, el ion Cu^{2+} se reduce a Cu^+ precipitando en forma de Cu_2O y a partir del azúcar reductor se forman ácidos aldónicos de 2, 3, 4 y 6 átomos de carbono (Figura 14).

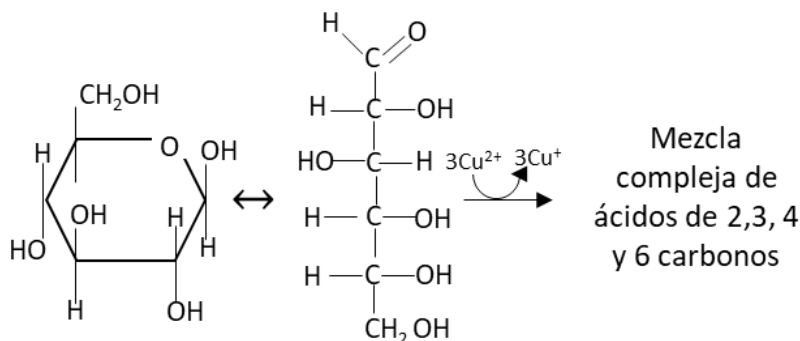


Figura 14. Reacción de reducción de iones Cu^{2+} a Cu^+ que precipitan en forma de Cu_2O por la acción de un azúcar reductor como la glucosa, el azúcar se oxida y se forma una mezcla de ácidos carboxílicos de 2,3, 4 y 6 carbonos.

La reacción de precipitación de Cu_2O es denominada reacción de Benedict e involucra la quelación de los cationes de Cu^{2+} mediante citrato de sodio y su estabilización con el control del pH a un valor alcalino para que pueda llevarse a cabo la reacción de precipitación, a menudo son utilizados surfactantes como el Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) o la polivinilpirrolidona (PVP) para prevenir el crecimiento de los cristales de Cu_2O ya que suelen formarse partículas de gran tamaño con respecto de los semiconductores nanométricos [52 – 54].

2.5 Método de impregnación para heterouniones

Entre los métodos para la preparación de catalizadores soportados, el método de impregnación es el más simple y ampliamente utilizado en la preparación de catalizadores a base de platino. Utilizando una cantidad de precursor en solución en exceso con respecto del volumen de los poros en el soporte, se genera una capa fina de suspensión sobre este, esto es denominado impregnación húmeda. Por otro lado, limitando la cantidad de

solución a la necesaria para únicamente llenar el volumen de los poros del soporte, el método es denominado impregnación en seco. En la impregnación húmeda el soporte es filtrado, liberando el exceso de líquido para minimizar el precursor no utilizado. La impregnación en seco elimina el exceso de líquido y la necesidad de filtración, sin embargo, su ausencia implica que varios contra-iones sean retenidos en el soporte [55].

Una variante de este método, ha sido utilizada en diversos trabajos en los que se han sintetizado heterouniones, y donde la impregnación consiste únicamente de la mezcla de los semiconductores que se mantienen bajo agitación con un solvente como metanol o etanol y donde al final este se evapora y se somete el polvo resultante a un tratamiento térmico para eliminar los posibles restos de solventes adsorbidos en la superficie [56 -58].

2.6 Efecto Hall

El efecto Hall es el campo eléctrico desarrollado a través de las dos caras de un material conductor o semiconductor, en la dirección $j \times B$, cuando una corriente j fluye a través de un campo magnético B . Considerando una muestra en forma de varilla en un campo E_x longitudinal y un campo magnético transversal como se indica en la figura 15.

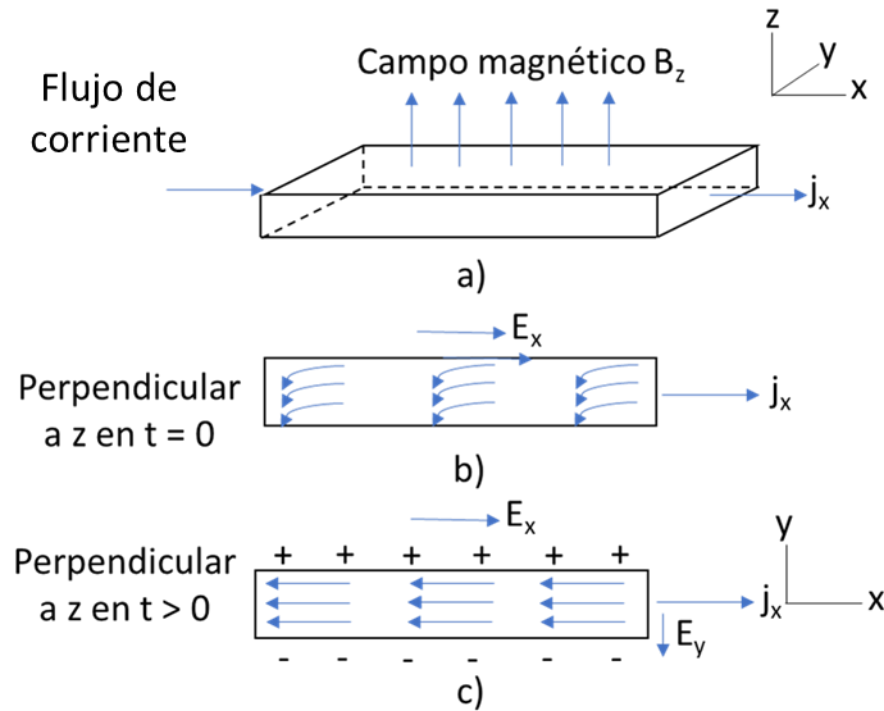


Figura 15. La geometría convencional para el efecto Hall: una varilla de sección rectangular es colocada en un campo magnético B_z , como en a). Un campo eléctrico E_x es aplicado a través de los electrodos y genera una densidad de corriente j_x . La dirección de la velocidad de arrastre de los electrones cargados negativamente inmediatamente después de aplicar el campo magnético es mostrada en b). La deflexión en y es causada por el campo magnético. Los electrones se acumulan en una de las caras de la varilla y un exceso de iones positivos es establecido en la cara contraria como se muestra en c).

Si la corriente no puede fluir fuera de la varilla en la dirección y eso implica que $\delta v_y = 0$. De manera que la ecuación para el campo eléctrico E_y se expresa como:

$$E_y = -\omega_c \tau E_x = -\frac{eB\tau}{m^*} E_x$$

Donde τ es tiempo de colisión, $\omega_c = eB/m$ la frecuencia del ciclotrón, que es la frecuencia de giro de una partícula cargada cuando se somete a un campo magnético ocurriendo dicho giro en un plano perpendicular a B , e la carga del electrón, m^* la masa efectiva del portador de carga (electrón o hueco), E el campo eléctrico en la dirección x o y . Al mismo tiempo, se define el coeficiente de Hall R_H mediante las siguientes relaciones:

$$R_H = -\frac{\frac{eB\tau E_x}{m^*}}{\frac{ne^2\tau E_{xB}}{m^*}} = -\frac{1}{ne}$$

Donde n son los portadores de carga mayoritarios de la muestra. El signo de R_H es negativo cuando el semiconductor es tipo n y positivo cuando el semiconductor es tipo p . A medida que la concentración de portadores es menor, la magnitud del coeficiente de Hall aumenta [36].

2.6.1 Método de Van der Pauw

Bajo ciertas circunstancias, no es conveniente utilizar una muestra en forma de varilla rectangular para la medición del efecto Hall, especialmente si las muestras disponibles son de tamaño pequeño o si se van a medir películas delgadas o placas de implantación iónica. El método de Van der Pauw en estos casos, ofrece una alternativa útil ya que solamente requiere de cuatro contactos localizados en cualquier lugar de la periferia de una muestra con forma arbitraria y de espesor constante. Las ventajas obtenidas por reducir el contacto en la muestra y su sencilla preparación debido a su forma arbitraria, son intercambiadas por la desventaja de que incrementa la complejidad del sistema. Por ello es necesario utilizar el método de Van der Pauw con la finalidad de añadir correcciones para la geometría intercambiando mediciones de corriente y voltaje como se muestra en la figura 16 utilizando como ejemplo una pastilla de forma cuadrada.

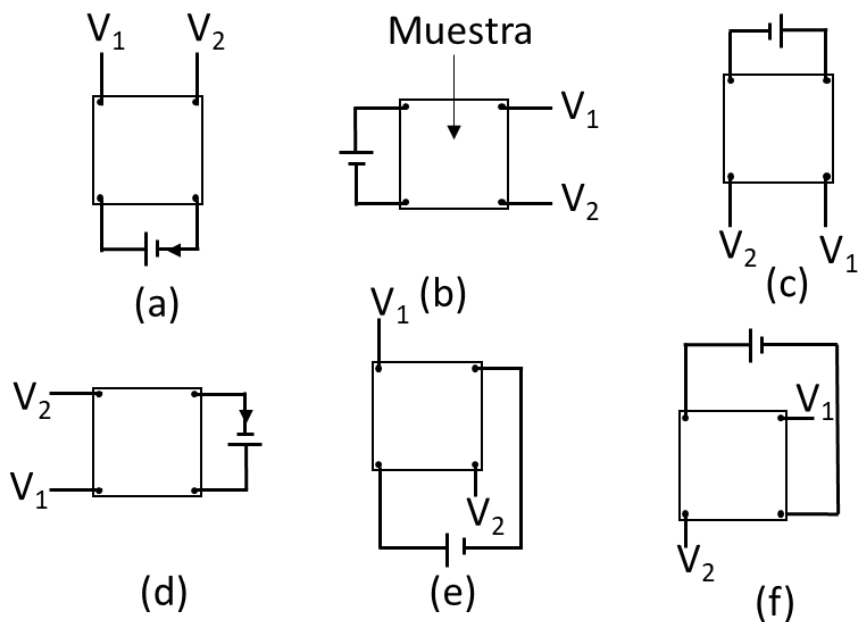


Figura 16. Ilustraciones de las diversas conexiones utilizadas en las muestras en el método de Van der Pau. Configuración (a) a la (d) son utilizadas para coleccionar la resistividad y de la (e) a la (f) son utilizadas para la aplicación del campo magnético con dirección perpendicular a la página.

En cada una de las 6 configuraciones ilustradas en la figura 16, la corriente que fluye a través de los diferentes contactos y el voltaje entre V_1 y V_2 son registrados. En las posiciones (e) y (f) el voltaje entre V_1 y V_2 es medido también aplicando un campo magnético. Finalmente, la resistividad ρ en $\Omega\text{-cm}$ es calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{R_a + R_b}{2} \right) f \left(\frac{R_a}{R_b} \right)$$

Donde t es el espeso de la muestra, R_a es la resistencia en Ohms definida por la posición en (a) de la figura 16 calculada como:

$$R_a = \frac{V_1 - V_2}{I}$$

Siendo R_b calculada de manera similar a R_a y donde $f(R_a/R_b)$ es un factor adimensional dependiente del cociente entre R_a y R_b e I es la corriente en amperes. Por otro lado, la movilidad μ en centímetros por volt-segundo está dada por:

$$\mu = 10^8 \frac{\Delta R_e t}{B \rho}$$

Donde B es el campo magnético aplicado a la muestra, ΔR_e es el cambio en la resistencia en la posición (e) de la figura 16, cuando el campo magnético es aplicado. Finalmente, la densidad de portadores de carga es calculada mediante la relación:

$$n = 1/\rho e \mu$$

Donde e , representa la carga del electrón igual a 1.602×10^{-19} C [59].

2.7 Cálculo de coeficientes de dispersión y absorción

2.7.1 La ecuación de transferencia radiativa

La ecuación de transferencia radiativa (ETR), describe la intensidad de la radiación a lo largo de la trayectoria de un haz de luz a través de un medio determinado. Esta ecuación, puede ser aplicada para evaluar el campo de radiación en un sistema heterogéneo constituido por partículas de un semiconductor dispersadas en alguna sustancia líquida.

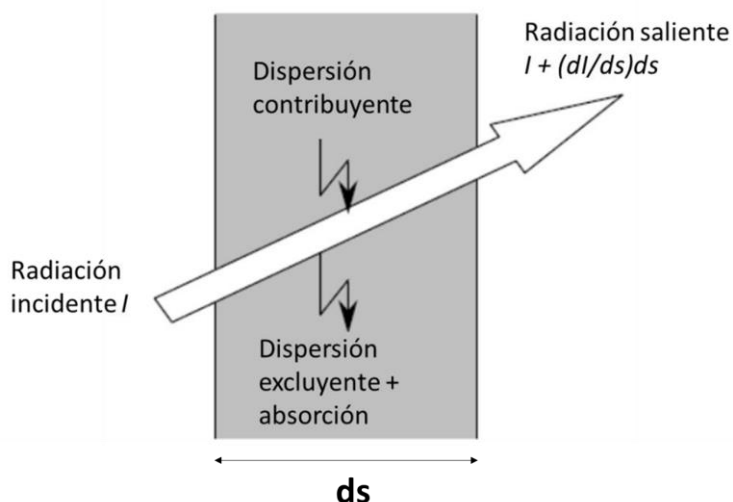


Figura 17. Balance de radiación que índice sobre un elemento diferencial ds , la radiación incidente sobre el elemento puede ser absorbida, dispersada hacia afuera (dispersión excluyente) o acumularse dentro del elemento ds por dispersión (dispersión contribuyente).

Considerando el elemento ds mostrado en la figura 17 y realizando un balance de radiación sobre este, para un medio en particular con absorción y dispersión de luz (sin considerar la emisión), la ETR puede ser escrita de la siguiente manera:

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} + \kappa_{\lambda} I_{\lambda}(s, \Omega) + \sigma_{\lambda} I_{\lambda}(s, \Omega) = \frac{\sigma_{\lambda}}{4\pi} \int_0^{4\pi} p(\Omega, \Omega') I_{\lambda}(s, \Omega') d\Omega'$$

Donde los términos del lado derecho de la igualdad representan la ganancia de energía (dispersión contribuyente) a través del elemento ds en la dirección del ángulo sólido Ω debido a la dispersión de los rayos de luz provenientes con dirección Ω' , más específicamente, la función fase $p(\Omega, \Omega')$ representa la probabilidad de que un haz de luz incidente con dirección Ω' sea dispersado en la dirección Ω al incidir sobre una partícula. Del lado izquierdo de la igualdad, se encuentra la variación de la radiación I con respecto a la longitud s en función del ángulo sólido Ω y los términos κ y σ multiplicados por la intensidad, representan la pérdida de esta debido a la absorción o dispersión por el material fotocatalítico respectivamente, además, el subíndice λ en la ecuación para cada uno de los

parámetros mencionados, indica que su valor se modifica a una longitud de onda en particular [60, 61].

2.7.2 Modelo de seis flujos

La ETR es una ecuación integro-diferencial que únicamente puede ser resuelta mediante diferentes métodos numéricos como el elemento finito combinado con el método de ordenadas discretas [62], no obstante, estas técnicas de resolución requieren de un tiempo de cómputo significativo a pesar de ofrecer resultados fiables y precisos. Es por ello que diversos autores han realizado esfuerzos para simplificar de manera considerable la obtención de la variación de la radiación en los sistemas de suspensiones fotocatalíticas. Puma Et al. (2007) [63] han propuesto un modelo simplificado de la resolución de la ETR en el cual se hace la suposición de que la radiación que incide sobre un elemento diferencial de volumen dV , es dispersada a través de las seis caras de un cubo (figura 18), es decir, en seis direcciones diferentes, lo que simplifica el análisis matemático de manera considerable y hace más práctico el entendimiento del comportamiento de la radiación en los sistemas fotocatalíticos.

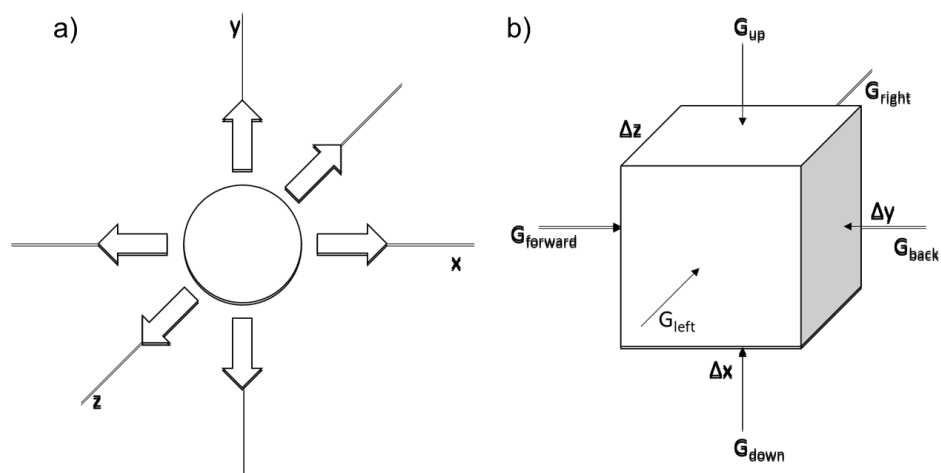


Figura 18. a) Dispersión en una partícula de suspensión fotocatalítica, la probabilidad de que la radiación sea dispersada hacia las seis direcciones es la misma ($p=1/6$), b) Balance de radiación que entra sobre el elemento diferencial de volumen en las seis direcciones propuestas por el modelo de seis flujos.

2.8 Justificación

De acuerdo a la literatura revisada en los antecedentes, el band gap de la CoFe_2O_4 oscila entre los 1.15 y los 1.39 eV, este valor se encuentra en cercanía con los 1.23 eV de potencial ideal para la separación de la molécula de agua, sin embargo, existen pérdidas de energía en el sistema fotocatalítico por lo que lo idóneo es que los materiales tengan un band gap superior a los 1.80 eV, esto también aplica para la NiFe_2O_4 cuyo band gap reportado en la literatura oscila entre los 1.60 y 1.79 eV. Por lo tanto, se considera que el Cu_2O con su band gap oscilando entre los 2.00 y 2.20 eV podría favorecer a dichos materiales para mejorar su producción de H_2 , además, no existen hasta el momento publicaciones acerca del tema para ninguno de los materiales sumado a que todos estos materiales son activos bajo luz visible.

2.9 Hipótesis

Las heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ generan materiales adecuados para la producción fotocatalítica de hidrógeno con luz visible modificando favorablemente el rango y la cantidad de absorción de luz, la densidad de portadores de carga, así como el tiempo de recombinación en comparación con los materiales individuales de Cu_2O , NiFe_2O_4 y CoFe_2O_4 .

2.10 Objetivo general

Sintetizar las heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ para caracterizar sus propiedades físicas y químicas, así como evaluar su actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno y los comparar los resultados obtenidos con respecto de los materiales individuales que serán utilizados como blanco.

2.11 Objetivos particulares

- Sintetizar la CoFe_2O_4 y la NiFe_2O_4 mediante el método de Pechini y el Cu_2O por la reacción de Benedict para generar las heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$, y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ mediante el método de impregnación.
- Caracterizar cada uno de los materiales mediante las técnicas de área superficial (BET), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido (MEB), microscopia electrónica de transmisión (MET),

espectroscopía UV/Vis y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

- Obtener las posiciones de los bordes de las bandas valencia (BV) y la banda de conducción BC de los materiales por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos UV (UPS) y voltamperometría cíclica (VC).
- Cuantificación de la absorción de luz mediante la estimación de los coeficientes de absorción y dispersión.
- Obtención de la densidad de portadores de carga y tipo de semiconductor mediante el efecto Hall.
- Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales y correlacionar la producción de hidrógeno con los resultados obtenidos de las caracterizaciones y técnicas mencionadas.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de materiales prístinos

3.1.1 Síntesis de la NiFe_2O_4 y la CoFe_2O_4

Se llevó a cabo la síntesis de los óxidos CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 mediante el método de Pechini utilizando como precursores $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Para lo anterior, se disolvieron los precursores en las proporciones estequiométricas correspondientes y se mezclaron con una solución en relación molar 1:1 de ácido cítrico – etilenglicol, previamente calentada a 80 °C y bajo agitación constante. La proporción molar de ácido cítrico con respecto a los cationes metálicos Fe^{3+} fue de 3:1 y de 2:1 para los cationes de Ni^{2+} y Co^{2+} . Se mantuvo la mezcla bajo agitación y a 80 °C hasta evaporar toda el agua, dando lugar a la formación de una resina polimérica para cada material, dichas resinas fueron sometidas a un análisis termogravimétrico para determinar la temperatura de calcinación adecuada que fue de 450 °C por 2 horas y así obtenerse finalmente las fases de la CoFe_2O_4 y la NiFe_2O_4 . En la figura 19 se puede apreciar el diagrama de flujo correspondiente a la síntesis química de ambas ferritas.

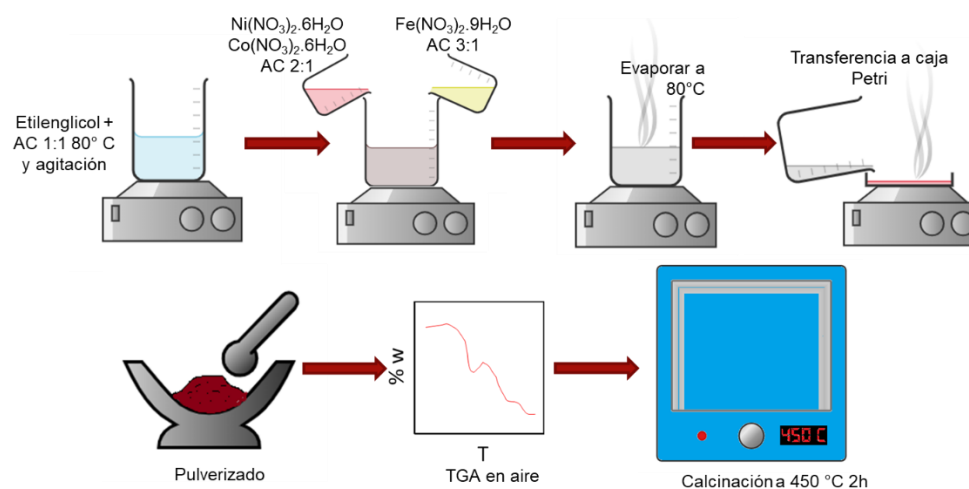


Figura 19. Diagrama de flujo de la metodología de síntesis para las ferritas de níquel y de cobalto mediante el método de Pechini, se realizó un análisis termogravimétrico para determinar la temperatura y el tiempo de calcinación de las fases resultando de una temperatura de 450 °C por dos horas.

3.1.2 Síntesis del Cu_2O

El Cu_2O fue sintetizado por medio de la reacción de Benedict utilizando 80 mL de polietilenglicol 300 (PEG 300) en 90 mL de agua destilada con la finalidad de reducir el tamaño de las partículas implementando una variante del método de síntesis propuesto por Li Et al. (2011) [64]. Como precursor se utilizó $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (5.6 g), α -D-Glucosa como agente reductor (3 g) y citrato de sodio (11 g) como estabilizante para la quelación de los iones de Cu^{2+} . Una vez llevada a cabo la mezcla de todos los reactivos se calentó la solución a 80 °C y se añadió NaOH 1 M hasta un pH de 13 aproximadamente, lo que resultó en la formación de un precipitado de color rojo ladrillo que fue filtrado y lavado con agua a 80 °C y etanol para eliminar las posibles trazas de sodio en la muestra. En la figura 20 se puede apreciar el diagrama de la síntesis.

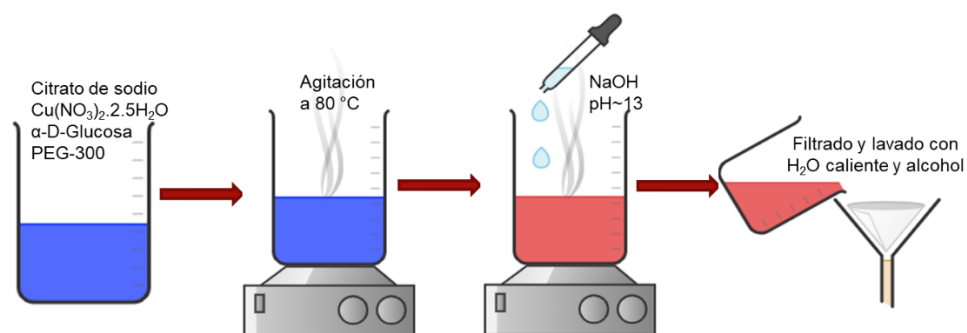


Figura 20. Diagrama de flujo de la síntesis del Cu_2O mediante la reacción de Benedict. El producto obtenido de la precipitación es lavado con agua calentada a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y etanol.

3.2.3 Generación de heterouniones

Las heterouniones se generaron mezclando y pulverizando los polvos de NiFe_2O_4 y Cu_2O en un mortero de ágata en porcentajes másicos de 25/75, 50/50 y 75/25%. Posteriormente, los polvos mezclados se dispersaron en etanol y se mantuvieron en agitación y sonicación durante 2 horas y luego se lavaron y filtraron para finalmente se tratados térmicamente en un horno tubular a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas en atmósfera inerte de argón. En la figura 21 se ilustra el procedimiento para la generación de las heterouniones.

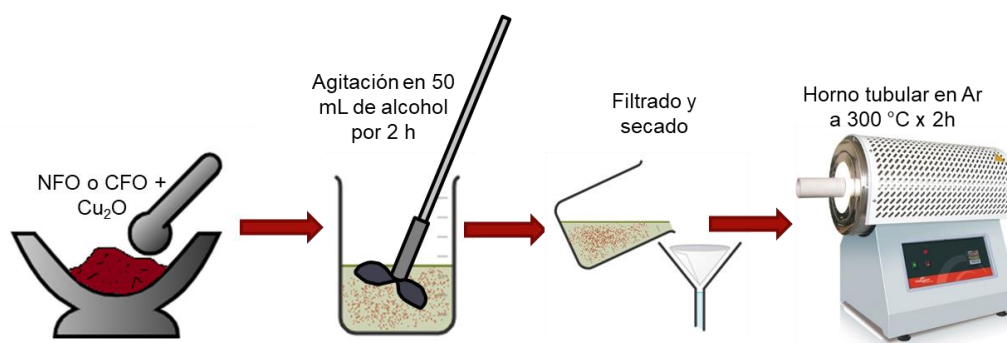


Figura 21. Diagrama de flujo correspondiente a la generación de las heterouniones, el producto lavado y filtrado se trata térmicamente bajo una atmósfera inerte de Argón a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ por dos horas.

3.2 Caracterización

Para establecer la temperatura de calcinación de la NiFe_2O_4 y la CoFe_2O_4 , así como la estabilidad térmica del Cu_2O , se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) en equipo Q 500 TA Instrument. Para los materiales prístinos y las heterouniones se realizaron las siguientes caracterizaciones: verificación de la fase cristalina por difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro PANalytical X'Pert PRO con detector X'Celerator. Morfología de los materiales por medio de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (MEBEC) en un microscopio JEM-2200-FS, microscopía electrónica de transmisión en un MET JEOL JEM 2200FS+CS para observar la distribución de las fases en la heterouniones. Estimación del band gap por espectroscopía UV-Vis en un Evolution 220 Thermo, área superficial BET y distribución de tamaño de poro en un sistema de fisisorción de gas nitrógeno Autosorb-1C de Quantachrome.

3.3 Caracterización por XPS y UPS

Se llevó a cabo un análisis elemental mediante espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X (XPS) y la estimación de las posiciones del borde de las bandas de valencia de los materiales prístinos mediante espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos ultravioleta (UPS). Las mediciones se llevaron a cabo en un XPS 250 Xi de Thermofischer utilizando radiación monocromática $\text{K}\alpha$ de un electrodo de aluminio para el XPS (1486.1 eV) y una lámpara de descarga de He I (21.22 eV) para el UPS. En ambos casos se preparó la muestra colocando una cinta de carbón conductor sobre el porta muestras del equipo y cubriendo la cinta con los polvos de los materiales prístinos

uniformemente. En la figura 22 se muestra un diagrama de la irradiación de las muestras por ambas técnicas.

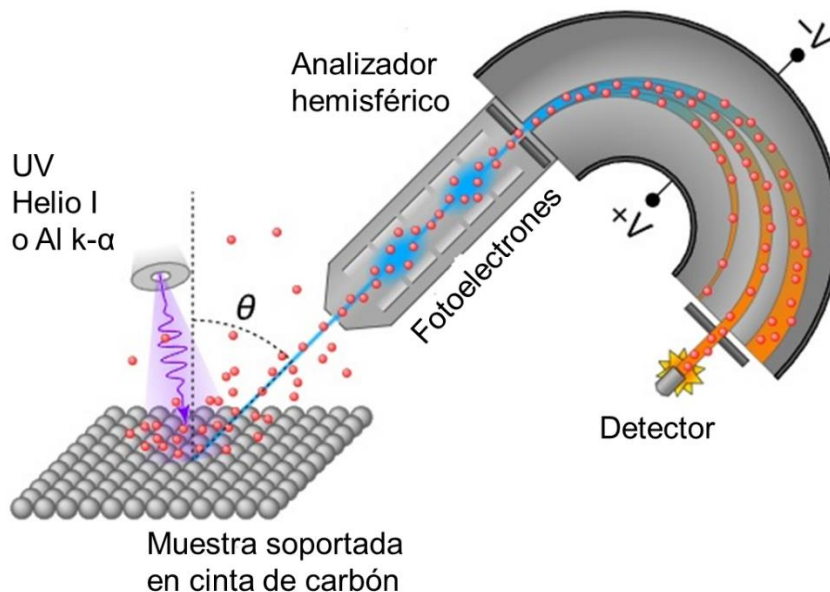


Figura 22. Diagrama de a irradiación de las muestras por XPS o UPS mediante el electrodo de Al k-α o la lámpara de descarga de helio respectivamente.

3.4 Medición de los coeficientes de absorción y dispersión

Mediante espectroscopía ultra violeta visible (UV-Vis) se llevó a cabo la medición de los coeficientes de absorción κ y de dispersión σ de los materiales prístinos y las heterouniones para cuantificar la absorción y dispersión de luz en las suspensiones fotocatalíticas. La técnica implementada se basó en la utilizada por Cabrera Et al. (1996) [65] en la que se midieron los coeficientes para diversas marcas comerciales de TiO_2 en suspensión acuosa. Para evitar la sedimentación de los polvos, se dispersaron en glicerina y se utilizó como referencia la misma para eliminar la interferencia de sus picos en los espectros de absorción. Para las mediciones, se utilizaron celdas de cuarzo de 3.5 mL con un pathlength de 10 mm y en cada material se prepararon suspensiones de 0.01, 0.02, 0.03

y 0.04 g/L de concentración, además se realizó un barrido de longitud de onda desde los 300 a los 800 nm en incrementos de 50 nm.

3.4.1 Coeficiente de extinción (β_λ)

Utilizando la configuración mostrada en la figura 23, se realizaron mediciones de la cantidad de luz transmitida de manera directa por las suspensiones fotocatalíticas, es decir, las mediciones efectuadas cuantificaron la pérdida de radiación por dispersión y absorción.



Figura 23. Configuración utilizada para la medición del coeficiente de extinción β_λ . El haz de luz incidente sobre la suspensión en la celda, es en parte absorbido y dispersado, por lo al alcanzar el detector la medición de la pérdida de la intensidad representa la suma de los coeficientes de absorción y dispersión.

Durante las mediciones, es posible considerar que la acumulación por dispersión dentro de la celda es despreciable debido a las bajas concentraciones utilizadas y a la corta longitud de la celda [65], de esta forma, en la ETR se puede descartar el término que corresponde a la dispersión contribuyente y la ecuación se reduce a la siguiente:

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \Omega)}{ds} = -\kappa_{\lambda}I_{\lambda}(s, \Omega) - \sigma_{\lambda}I_{\lambda}(s, \Omega) = -(\kappa_{\lambda} + \sigma_{\lambda})I_{\lambda}(s, \Omega) = -\beta_{\lambda}I_{\lambda}(s, \Omega)$$

En la ecuación obtenida (la cual corresponde a una ecuación diferencial ordinaria), la suma de κ_{λ} y σ_{λ} es igual al coeficiente de extinción β_{λ} , y dicha ecuación, puede ser resuelta mediante separación de variables:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_{\lambda}}{I_{\lambda}} = - \int_0^L \beta_{\lambda} ds \rightarrow \beta_{\lambda} = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{1}{T} \right)$$

Donde L representa el pathlength de la celda de cuarzo (10 mm) y T la transmitancia medida durante el experimento a una concentración y longitud de onda determinada. Para cada material, se graficaron los valores de β_{λ} a las cuatro concentraciones previamente mencionadas y se obtuvo una tendencia lineal, donde a través de una regresión se calculó un coeficiente β_{λ} específico para cada longitud de onda empleada durante el experimento.

3.4.2 Coeficiente de absorción (κ)

Para el cálculo del coeficiente de absorción de los materiales, se colocó la celda de cuarzo con la suspensión fotocatalítica en la parte posterior de la esfera de integración como se muestra en la figura 24.

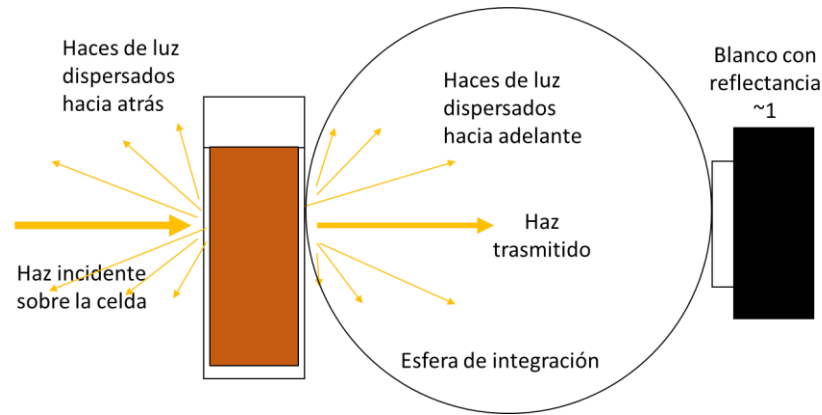


Figura 24. Configuración utilizada para la medición del coeficiente de absorción κ_λ , los haces de luz que inciden sobre la celda de cuarzo con la suspensión fotocatalítica, son dispersados y transmitidos de manera que todos ellos son colectados por el detector de la esfera de integración.

De manera similar al análisis realizado en el cálculo del coeficiente β_λ y debido a que las concentraciones de las suspensiones fueron las mismas, es posible eliminar el término de la ETR correspondiente a la acumulación de la radiación por la dispersión contribuyente. No obstante, con la esfera de integración se detectaron también los haces de luz que son dispersados por la muestra, por lo que adicionalmente, se descartó el término que incluye al coeficiente de dispersión σ_λ obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\frac{dI_\lambda(s, \Omega)}{ds} = -\kappa_\lambda I_\lambda(s, \Omega) \rightarrow \int_{I_o}^I \frac{dI_\lambda}{I_\lambda} = - \int_0^L \kappa_\lambda ds \rightarrow \kappa_\lambda = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{1}{T} \right)$$

Al igual que con el coeficiente de extinción, se obtuvo una tendencia lineal, donde a través de una regresión se calculó un coeficiente κ_λ específico para cada longitud de onda empleada durante el experimento. Sin embargo, como se muestra en la figura 24, no es posible detectar los haces de luz que son dispersados hacia atrás con la esfera de integración, por lo que, para tomarlos en cuenta, se elaboró un código de programación en

Sci-Lab en el que se utilizó el modelo de seis flujos para calcular una transmitancia teórica y compararla con la de los experimentos realizados hasta minimizar lo más posible el error entre ambas, los detalles se incluyen en el apéndice I y el código de programación elaborado en el apéndice II del presente trabajo de tesis.

3.5 Medición del efecto Hall por el método de Van der Pauw

Para conocer la concentración de portadores de carga y el tipo de semiconductor, se realizaron mediciones de efecto Hall en un equipo Linseis Hall characterization system modelo L79/HCS1 para las heterouniones y los materiales individuales. En el diagrama de la figura 25 se muestra el procedimiento utilizado para la preparación de las pastillas y su lectura correspondiente.

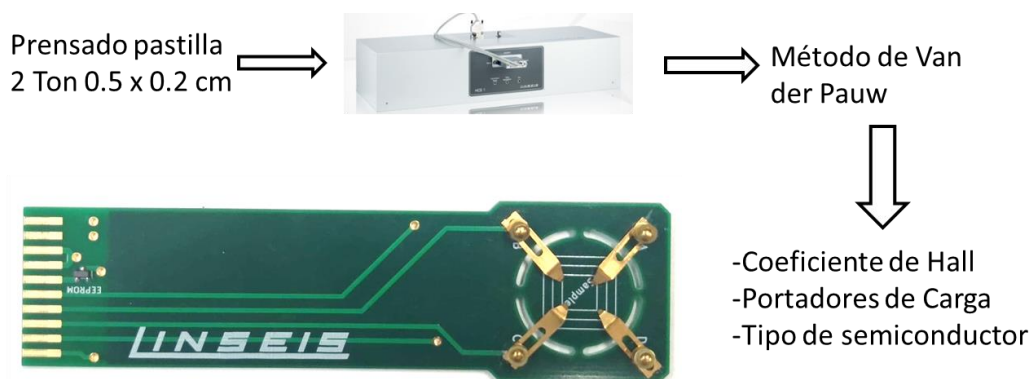


Figura 25. Diagrama de flujo para la medición de los coeficientes de Hall y portadores de carga de los materiales sintetizados y fotografía del porta muestras utilizado para las mediciones.

3.6 Evaluación fotocatalítica

Para las fases individuales y heterouniones, se realizó el seguimiento de la producción de hidrógeno mediante cromatografía de gases por conductividad térmica

(TCD) en un cromatógrafo Clarus 500 de Perkin Elmer equipado con una columna Haye Sep y utilizando nitrógeno como gas portador. En el sistema de reacción, (figura 26) se mantuvo un reactor de cuarzo bajo agitación constante e irradiación con una lámpara de halogenuros metálicos de 250 watts de la marca Phillips. Las lecturas fueron tomadas extrayendo un volumen de 0.2 mL con una jeringa en la parte superior del reactor a través de una septa cada hora hasta completar 8 horas y tomando una lectura final a las 24 horas.

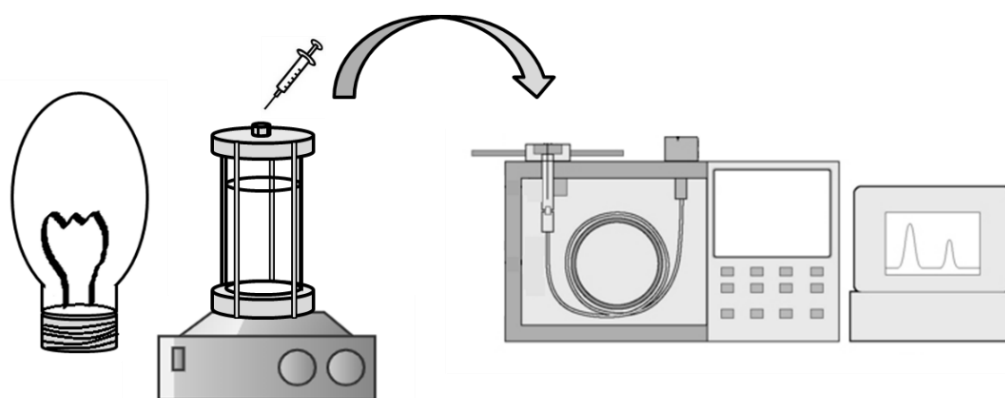


Figura 26. Sistema de monitoreo montado para el seguimiento de reacción de producción de H_2 mediante cromatografía de gases, la concentración de las muestras se obtuvo por medio de un TCD.

El reactor consistió de un tubo de cuarzo de 20 x 4.5 cm de diámetro interior. Cuya hermeticidad se mantuvo por medio de dos empaques de neopreno en ambos lados del tubo y dos bridas sujetas por cuatro varillas metálicas atornilladas presionando los empaques. Se dejó un espacio de cabeza de aire de 4 cm para tomar muestras. En cada seguimiento de reacción, se dispersaron 200 mg de material en 180 ml de agua utilizando metanol como reactivo de sacrificio al 2% (v/v).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la figura 27, pueden apreciarse los termogramas correspondientes a las resinas poliméricas obtenidas para la síntesis de la CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 . Alrededor de los 200 °C, comienza un aumento de la pérdida de acuerdo a la derivada del peso respecto de la temperatura, esto es atribuido al contenido de agua intersticial que comienza a evaporarse alrededor de los 200 °C. Por otro lado, la estabilización en la caída de peso se asocia con la degradación de los compuestos orgánicos presentes y comienza aproximadamente a los 300 °C, lo cual puede verificarse con el pico más alto de la derivada en cada caso. Debido a lo anterior, la temperatura de calcinación elegida para cada una de las fases fue de 450 °C por un periodo de 2 h además de asegurarse la cristalinidad de los materiales.

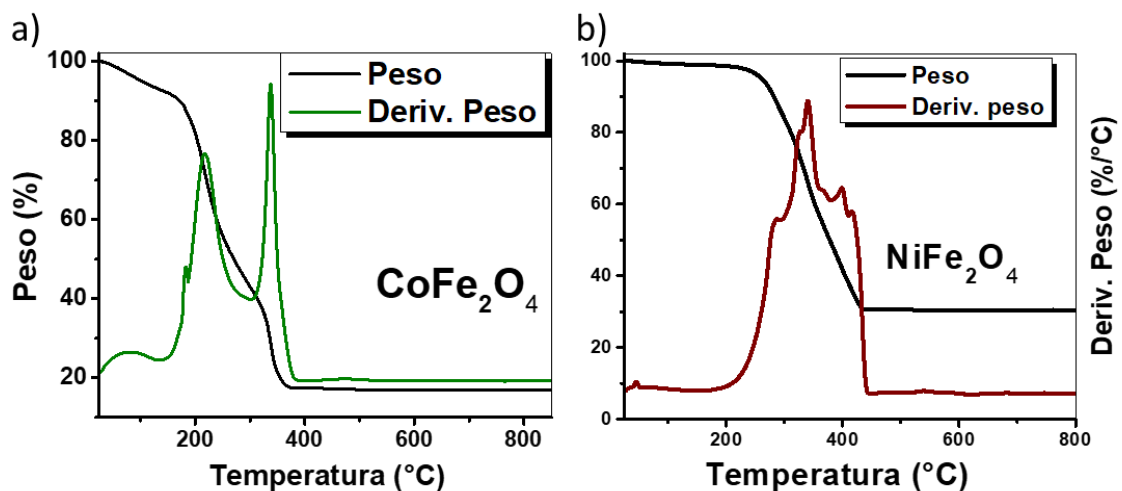


Figura 27. Termogramas de las resinas poliméricas de las ferritas de cobalto y de níquel sintetizadas por el método de Pechini. De acuerdo a los picos observados en las derivadas, la temperatura de calcinación fue establecida con base en el segundo pico correspondiente a la combustión de la materia orgánica en las muestras.

Por otro lado, en la figura 28 se muestra el termograma que verifica la estabilidad térmica del Cu_2O . Se puede observar un aumento del 11 % del peso que comienza

alrededor de los 300 °C y se alcanza una estabilidad térmica a los 500 °C aproximadamente.

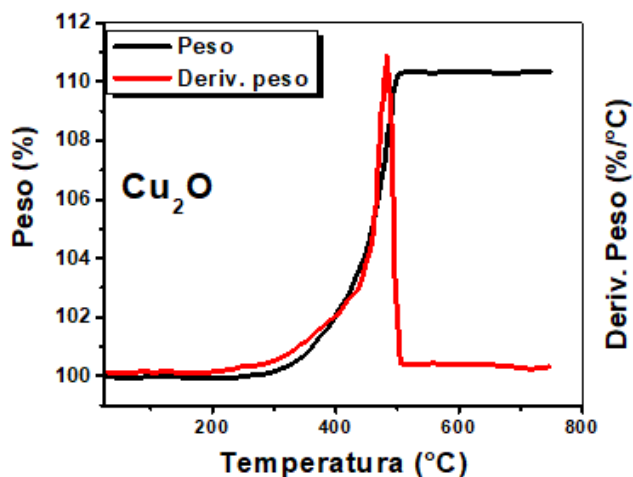
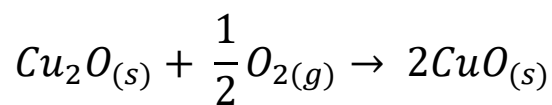


Figura 28. Termograma de la estabilidad térmica del Cu_2O . Puede observarse un aumento de peso que comienza alrededor de los 300 °C y que se estabiliza a los 500 °C siendo este incremento atribuido a la oxidación del material según cálculos estequiométricos.

Si se toman como base 100 gramos del material, y se realiza el cálculo estequiométrico de la reacción de oxidación de Cu_2O :



Se obtiene una cantidad de 11.18 gramos, lo cual es muy similar a lo observado experimentalmente, por lo que el aumento de peso es atribuido a la oxidación de los cationes de cobre Cu^{1+} a Cu^{2+} . Esto se considera conveniente ya que demuestra que el material es estable térmicamente a la temperatura a la que se lleva a cabo la separación fotocatalítica de la molécula de agua que es a 25 °C.

4.2 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 29, se pueden apreciar los difractogramas para los materiales prístinos y la comparación de los picos de difracción con su respectiva ficha cristalográfica de la ICDD (International center of diffraction data). Se puede verificar que todos los picos en cada material coinciden con los de su ficha ICDD sin existir evidencia de fases adicionales. Las ferritas (incisos a y b), corresponden a una estructura cubica centrada en las caras convencional de las ferritas tipo espinela y cuyo grupo espacial es el Fd-3m, por otra parte, según el difractograma presentado en el inciso c y de acuerdo a su ficha cristalográfica, la estructura asociada al Cu₂O, se trata de una red cúbica centrada en el cuerpo con un grupo espacial Pn-34.

Adicionalmente, en la tabla 1 se muestra el tamaño de cristal calculado para cada una de las fases cristalográficas en nm mediante la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde λ es la longitud de onda del electrodo de cobre del difractómetro y es igual a 1.54 Å, β es la anchura a la altura media o FWHM del pico de difracción más intenso en cada difractograma, θ es el ángulo de incidencia de los rayos x sobre la muestra de acuerdo a la ley de Bragg y D es el diámetro estimado del tamaño de cristal para un material particular.

Tabla 1. Tamaño de cristal calculado para cada uno de los materiales prístinos mediante la ecuación de Scherrer.

Material	D (nm)
CoFe ₂ O ₄	46.7
NiFe ₂ O ₄	39.9
Cu ₂ O	24.8

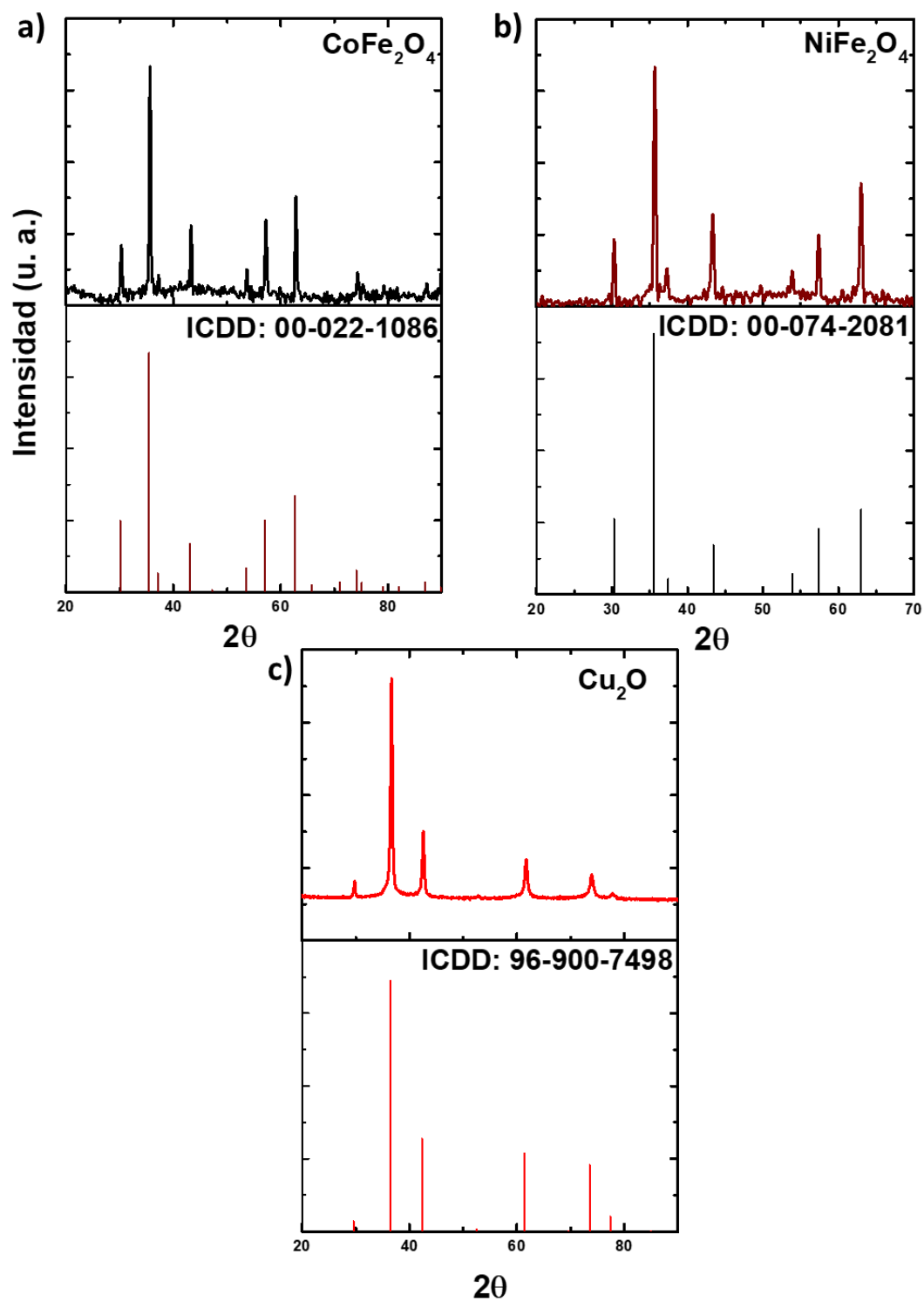


Figura 29. Patrones de difracción obtenidos de los materiales prístinos sintetizados y su respectivo tamaño de cristal D calculado mediante la ecuación de Scherrer. a) CoFe_2O_4 , b) NiFe_2O_4 y c) Cu_2O .

De acuerdo a la tabla 1, el tamaño de cristal calculado para cada uno de los materiales tiene el mismo orden de magnitud siendo inferior a los 50 nm en cada caso, por lo que puede considerarse la validez de la ecuación de Scherrer que es confiable para tamaños de cristal de hasta 600 nm [66]. No obstante, se pueden apreciar diferencias que se atribuyen al método de síntesis y tratamiento térmico empleados, ya que, las ferritas poseen tamaños de cristal similares que difieren significativamente del tamaño calculado para el Cu_2O no habiéndose empleado un tratamiento térmico con el fin de evitar la oxidación de la fase como se discutió en la sección anterior.

En cuanto a las heterouniones, en las figuras 30a y 30b, se muestran los difractogramas para las heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ respectivamente. Se puede observar una variación en la intensidad de los picos de difracción de las fases de acuerdo a la proporción de los materiales prístinos de las heterouniones, además, es importante notar que las fases siguen sin modificarse después de la impregnación y el tratamiento térmico.

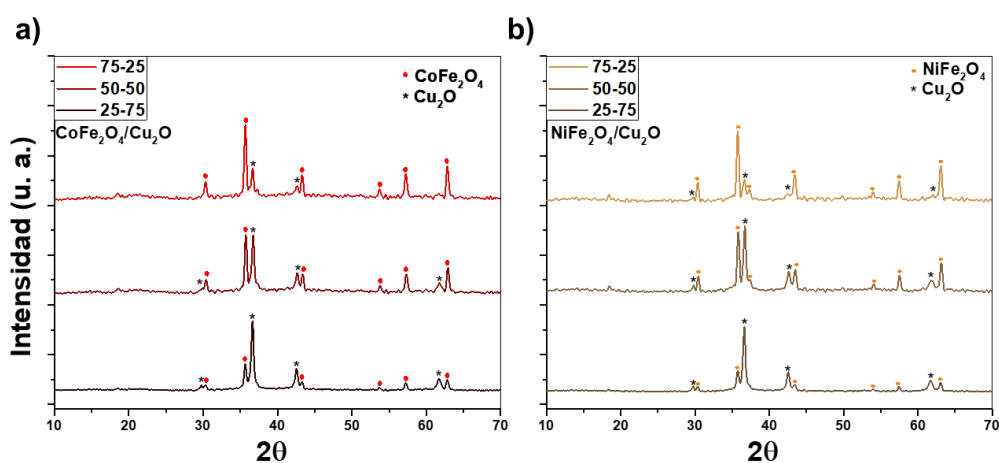


Figura 30. Difractogramas de las heterouniones generadas, puede observarse una variación en la intensidad de los picos de acuerdo a la proporción de los materiales prístinos. a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$.

4.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 32, se muestran las micrográficas obtenidas por MEB para los materiales prístinos. Puede observarse que las ferritas sintetizadas por el método de Pechini (incisos a-d) poseen tamaños del mismo orden de magnitud el cual es menor a los 100 nm siendo los tamaños promedio de la CoFe_2O_4 y la NiFe_2O_4 de 79 y 45 nm respectivamente según los histogramas presentados en la figura 31 a y 31 b. Esto concuerda con los resultados obtenidos por Gharibshahian Et al. (2017) [67] quienes sintetizaron nano partículas de CoFe_2O_4 por la misma metodología obteniendo tamaños similares aplicando un tratamiento térmico de 550 °C. Por otro lado, Liu Et al. (2012) [68] y Hoyos Et al. (2013) [69] utilizaron la síntesis de Pechini para nano partículas de NiFe_2O_4 con tratamientos térmicos de 600 y 500 °C también obteniendo nano partículas de menos de 100 nm. En cuanto al Cu_2O , se puede apreciar un tamaño de partícula significativamente mayor a comparación de las ferritas con un tamaño promedio de 314 nm y cuya distribución de diámetros se muestra en la figura 31 c.

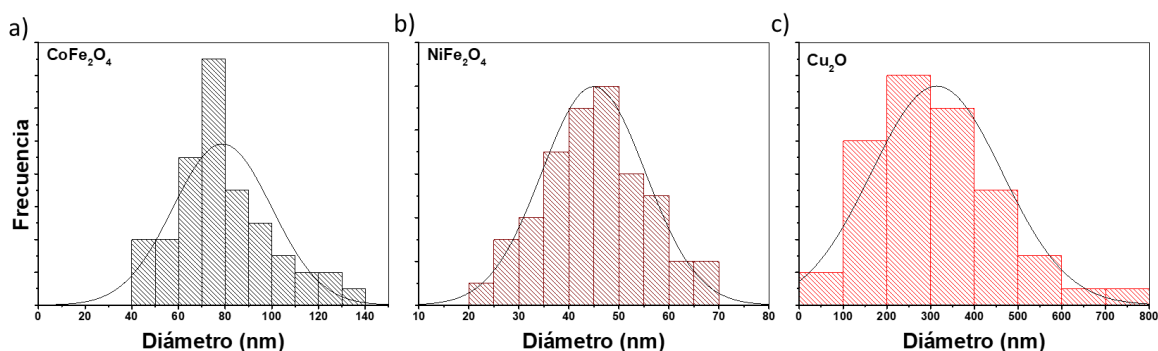


Figura 31. Distribución de diámetro de partículas de las fases individuales: a) CoFe_2O_4 , b) NiFe_2O_4 y c) Cu_2O .

Esto se atribuye al método de síntesis utilizado ya que la reacción de Benedict permite un mayor crecimiento de las partículas del Cu_2O , concordando con los resultados

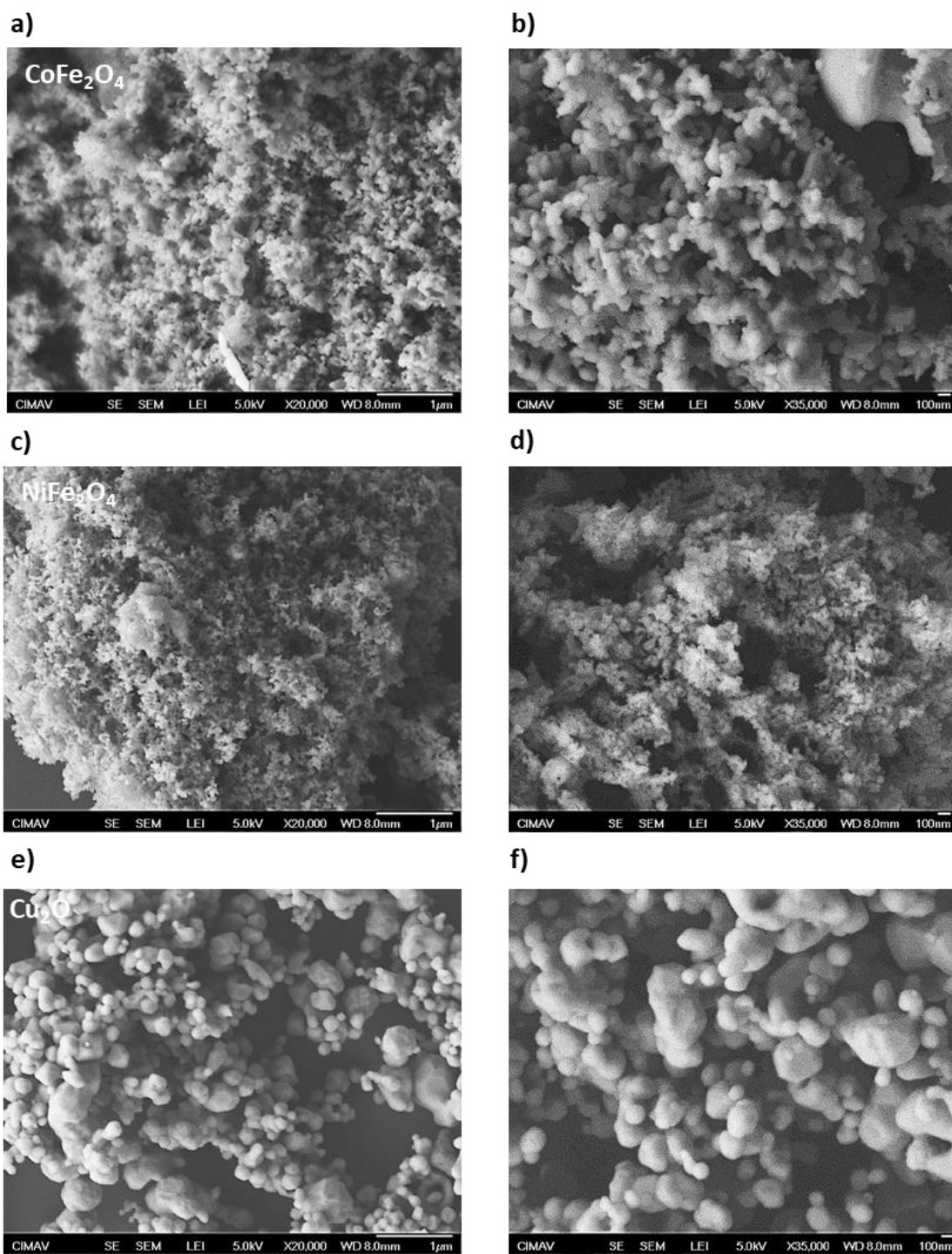


Figura 32. Micrografías tomadas por MEB de los materiales prístinos a 20,000X (izquierda) y 35,000X (derecha). a) y b) CoFe_2O_4 , c) y d) NiFe_2O_4 , e) y f) Cu_2O .

obtenidos por Chu Et al. (2015) [70] que obtuvieron un orden de magnitud similar, a pesar de que se utilizó PVP (polivinilpirrolidona) como sufactante a diferencia del PEG 300 utilizado en el presente trabajo de tesis.

4.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

En la figura 34 se muestran las micrografías tomadas por MET de las heterouniones a las proporciones de 50/50. En los incisos a y b, que corresponden a las heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ respectivamente, pueden observarse partículas pequeñas rodeando a otras más grandes donde las últimas poseen un color más oscuro debido a la poca transmisión de electrones en la muestra. Según los resultados observados por MEB en la sección anterior, las partículas grandes pueden atribuirse al Cu_2O , mientras que las de los alrededores se atribuyen a las ferritas ya que los tamaños observados si se comparan con la escala son similares. Con la finalidad de comprobar lo anterior, en los incisos del c al f de la figura 34, se muestran las imágenes correspondientes a los mapeos realizados para obtener la distribución de los elementos presentes en los materiales lo cual comprueba que las partículas grandes corresponden al Cu_2O debido a la alta presencia de Cu en esa zona, mientras que las ferritas corresponden a las partículas pequeñas debido a la presencia de Fe, Co y Ni según el caso.

La transferencia de carga entre las heterouniones se da por el contacto físico entre los dos materiales por los que se encuentran conformadas. Algunos otros autores han encontrado efectos sinérgicos en sus materiales debido a este contacto que establece la transferencia de carga de una fase a otra, Guan Et al. (2020) [71] sintetizó heterouniones

de $\text{LaFeO}_3/\text{BiOBr}$ encontrando una actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes superior a la de los materiales individuales, así como Chen Et al. (2019) [72] encontró el mismo efecto para heterouniones de $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ atribuyendo los resultados a la inhibición de la recombinación de los portadores de carga lo cual a su vez beneficia la absorción de luz y genera una mayor actividad fotocatalítica.

4.5 Area BET

En la figura 34 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de las fases individuales y sus respectivas áreas BET. De acuerdo a Kajama Et al. (2015) [73], las isotermas observadas corresponden al tipo III que describen materiales no porosos o con macroporos y que tienen una débil interacción adsorbato-adsorbente, esto es de esperarse si se considera que el análisis realizado fue mediante fisisorción de nitrógeno que se asocia con valores de entalpía similares a los de la condensación y donde únicamente intervienen fuerzas de Van der Waals. Además, en cada una de las isotermas, puede observarse una ligera histéresis, la cual es atribuida a los espacios interparticulares de los materiales, esto concuerda con la distribución de tamaño observada por MEB, ya que a medida que las partículas tienen un tamaño promedio mayor (lo cual se refleja con la disminución del área BET) la histéresis se hace más pronunciada, siendo más apreciable en el Cu_2O y similar en las ferritas.

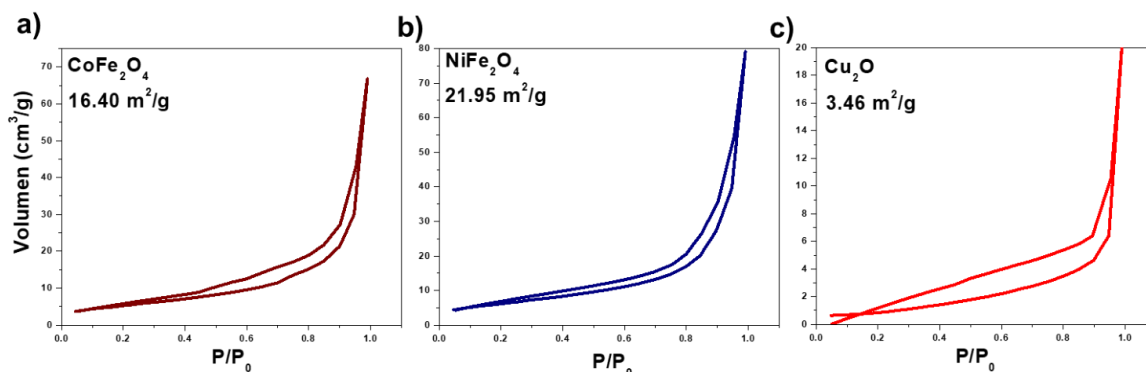


Figura 33. Isothermas de adsorción-desorción para los materiales prístinos y sus respectivas áreas BET estimadas. a) CoFe_2O_4 , b) NiFe_2O_4 y c) Cu_2O .

En relación a los valores de área BET estimados, las diferencias se atribuyen al método de síntesis, siendo mayores las de las ferritas con áreas de 16.40 y 21.95 m^2/g para la CoFe_2O_4 y para la NiFe_2O_4 respectivamente, mientras que para el Cu_2O el área disminuye en un orden de magnitud con 3.46 m^2/g . Por otro lado, en la figura 35 se muestran las isothermas de adsorción-desorción para las heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ (incisos a-c) y la de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ (incisos d-f) así como sus áreas BET correspondientes. Como es de esperarse, las isothermas siguen presentando las mismas características con respecto a los materiales prístinos ya que, la combinación entre fases no modifica la porosidad de los fotocatalizadores. Por otro lado, las áreas BET resultaron con valores intermedios a los presentados en los materiales, lo cual es atribuido a combinación de tamaños entre las diversas fases y a la proporción utilizada en la preparación de cada una de las heterouniones.

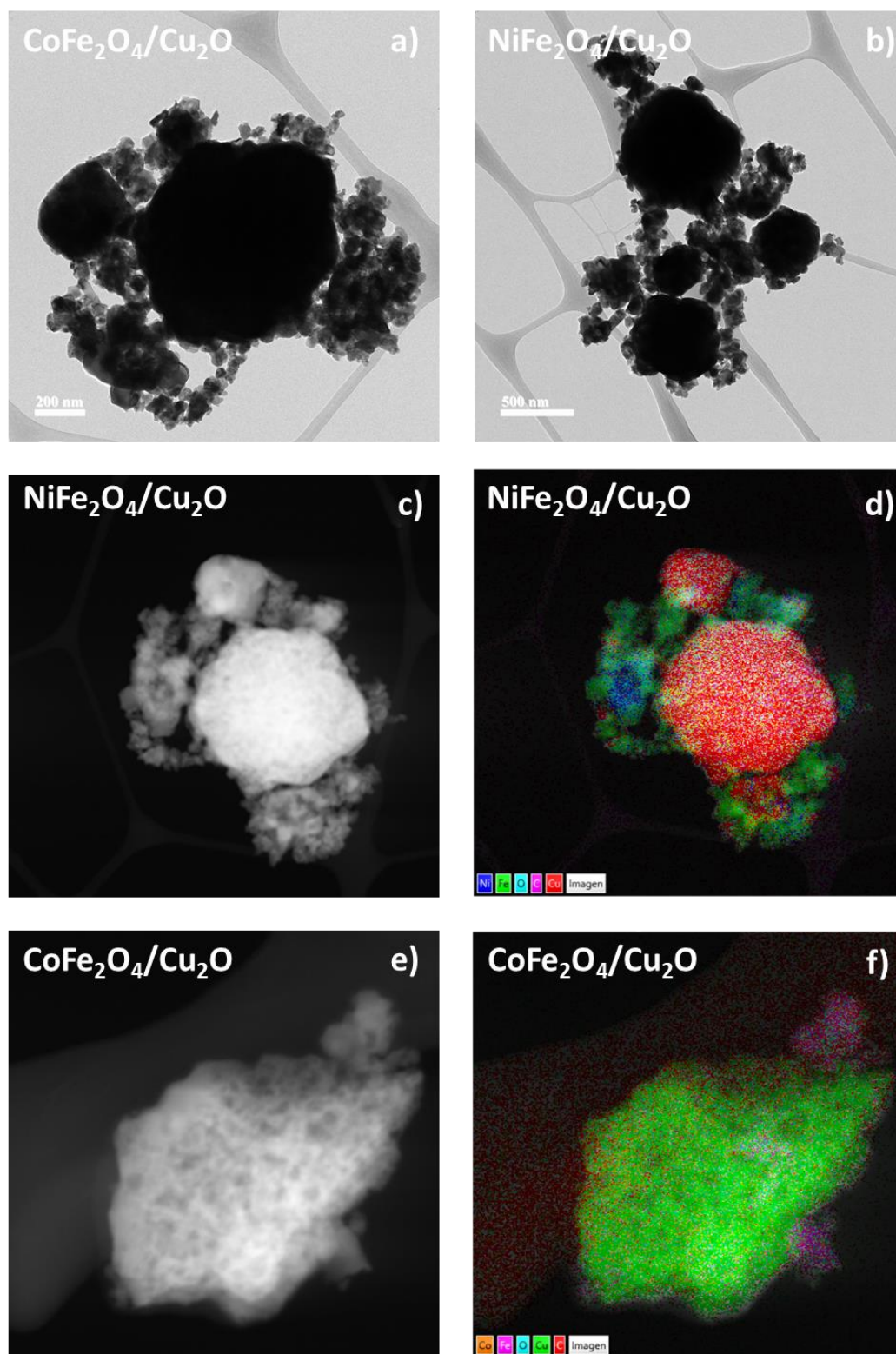


Figura 34. Imágenes tomadas por MET representativas de las heterouniones a la proporción de 50/50, a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$, b) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$, c) y d) mapeo $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$, e) y f) mapeo $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$.

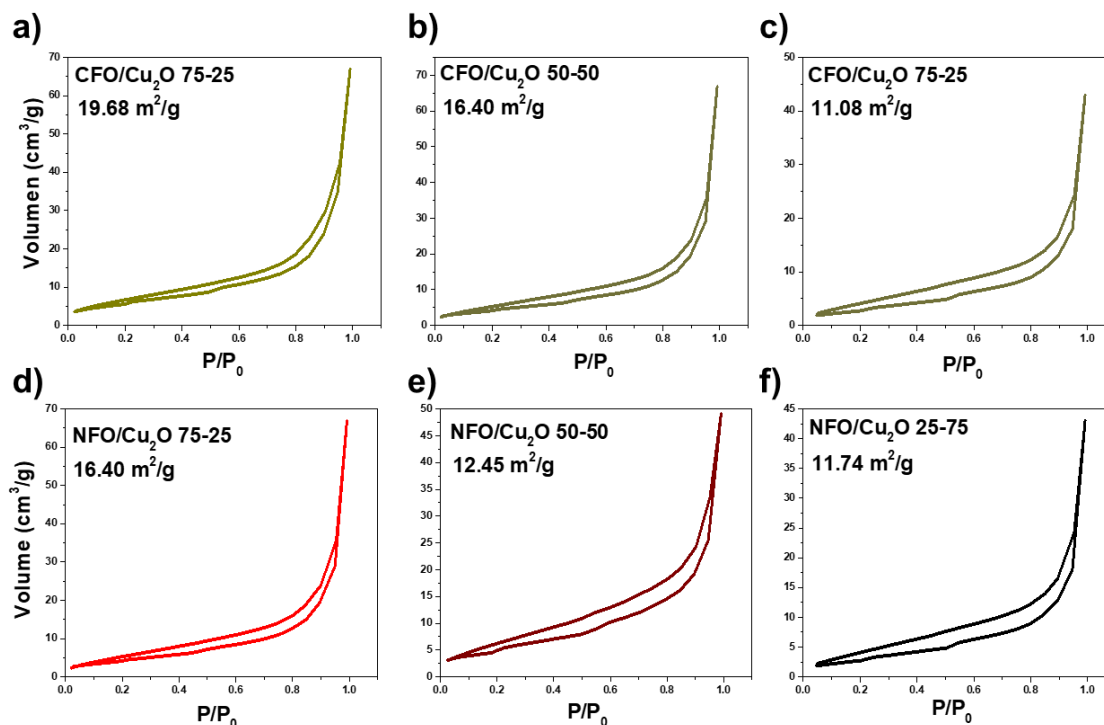


Figura 35. Áreas BET de las heterouniones generadas, a) al c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$, d) al f) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$.

4.6 Espectroscopía UV-Visible

En la figura 36, se muestran las gráficas Tauc calculadas por reflectancia difusa para los materiales prístinos. Los band gap de las fases individuales son de 1.39, 1.78 y 2.08 eV en transición directa para la CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y el Cu_2O respectivamente. Kumat Et al. (2019) [74], sintetizaron nano partículas de CoFe_2O_4 con diferentes morfologías encontrando una variación el band gap de 1.41 a 1.32 eV, esta variación la atribuyen a las distorsiones en la red cristalina que provoca que los iones de Co^{2+} en la estructura espinela, sean redistribuidos de los sitios octaédricos (que tienen tendencia a ocupar) hacia sitios tetraédricos. Para partículas esféricas, el valor encontrado fue de 1.41 eV y es el más cercano al calculado en el presente trabajo de tesis, esto concuerda con las micrográficas

presentadas de MEB ya que las partículas de CoFe_2O_4 sintetizadas tienen forma esferoidal y el mismo orden de magnitud que las sintetizadas por Kumat Et al., sin embargo, la amplia distribución de tamaños presentada en la sección 4.3 puede explicar el ligero corrimiento.

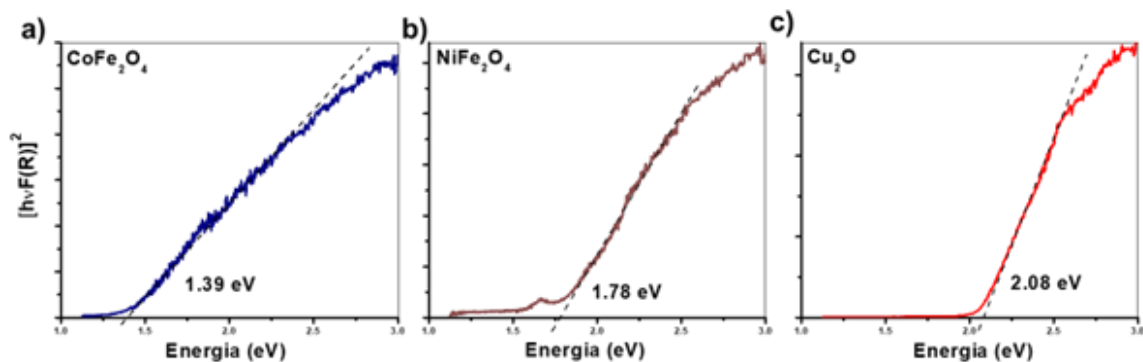


Figura 36. Gráficas de Tauc en transición directa para los materiales prístinos. a) CoFe_2O_4 , b) NiFe_2O_4 y c) Cu_2O .

Por otro lado, los 1.78 eV de la NiFe_2O_4 en transición directa, concuerdan con los valores reportados por Ren Et al. (2014) [75] quienes sintetizaron nanopartículas por el método hidrotérmico obteniendo tamaños de partícula de 40 – 60 nm de diámetro y un valor de band gap de 1.70 eV, no obstante, es importante notar en el espectro UV-Vis de la NiFe_2O_4 de la figura 36 b, que aproximadamente entre los 1.55 y 1.71 eV aparece un ligero pico de absorción con un máximo en los 1.66 eV, Ren Et al. no llevan a cabo una discusión sobre esto, sin embargo el pico lo atribuyen a una absorción característica que posee la NiFe_2O_4 que otros autores tales como Chen Et al. (2018) [76] relacionan con la transición electrónica de los orbitales d del Ni en los sitios ²octaédricos de la estructura espinela ya que existe un desdoblamiento donde se generan orbitales doblemente degenerados o $\text{Ni}3d\text{-}t_{2g}$ y orbitales triplemente degenerados o $\text{Ni}3d\text{-}e_g$ a partir de los 5 orbitales atómicos existentes del subnivel d en el Ni^{2+} .

Finalmente, el valor de band gap calculado para el Cu_2O , concuerda con los resultados presentados por Yu Et al. (2018) [77] que sintetizaron partículas de Cu_2O de un orden similar de tamaño encontrando un band gap de entre 1.98 y 2.04 eV.

En la figura 37, se presentan los band gap obtenidos de las dos heterouniones sintetizadas a las diferentes proporciones. Para la heterounión de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$, puede observarse que a medida que aumenta la proporción de la ferrita, su pico característico de 1.66 eV se hace más pronunciado además de que el valor de band gap se acerca más al de este material en fase pura variando de 2.06 eV en la proporción 25/75 a los 1.95 eV en la proporción 75/25. Por otro lado, para la heterounión de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$, puede observarse la misma tendencia en cuanto al corrimiento de band gap desde los 1.90 a los 1.66 eV para las proporciones de 25/75 a 75/25 respectivamente.

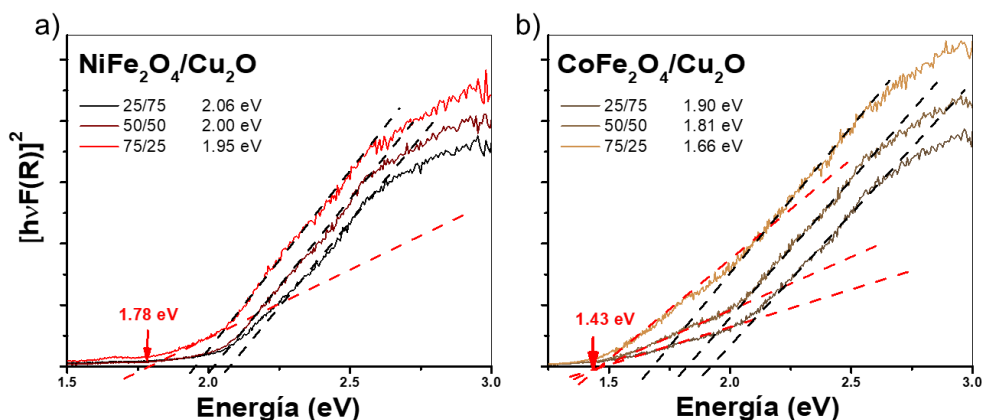


Figura 37. Gráficas de Tauc en transición directa para las heterouniones generadas de: a) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$.

Otros autores han obtenido un corrimiento de sus valores de band gap al general materiales en heterounión. Liu Et al. (2021) [78] utilizó $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{BiOCl}$ para degradación fotocatalítica a distintas proporciones, así como Wang Et al. (2015) [79] variando las cantidades de cada semiconductor en heterouniones de $\text{BiOBr}/\text{Bi}_2\text{O}_3$. Sin embargo, es

importante señalar que en las heterouniones presentadas en la figura 37, existe también una absorción en la región señalada con las líneas punteadas rojas en cada una de las gráficas de Tauc que se hace más notoria en la heterounión de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y que, al calcular la intersección, se obtienen valores iguales o muy próximos al band gap de la ferrita, por lo que se puede inferir que en el material ocurren dos absorciones de luz a diferentes longitudes de onda. Esto se atribuye a que al generar las heterouniones, algunas de las partículas de las ferritas, quedan segregadas con respecto al Cu_2O , por lo que la ferrita individual es la que lleva a cabo la absorción de luz.

4.7 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Los espectros de las encuestas de XPS son mostrados en la figura 38 para los materiales prístinos, en estos espectros se indican los picos más importantes de las diversas capas y subcapas existentes en los materiales sintetizados, además de la existencia de picos adicionales de carbono adventicio asociado a la contaminación superficial de las muestras y donde se indican sus capas C 1s y C KLL. Para cada uno de los materiales, se realizó, además, un espectro de mayor resolución para los picos de los orbitales 2p para los metales de transición Co, Ni, Fe y Cu, así como los picos del oxígeno de cada una de las muestras.

Para la CoFe_2O_4 , el espectro de alta resolución que corresponde al elemento Co en los orbitales 2p que se muestra en la figura 39 a, es muy similar al obtenido por De Lima Et al. (2017) [80] que también sintetizó ferrita de cobalto, este autor, indica que existe la presencia de cationes Co^{2+} y ausencia de los cationes Co^{3+} ocupando sitios octaédricos.

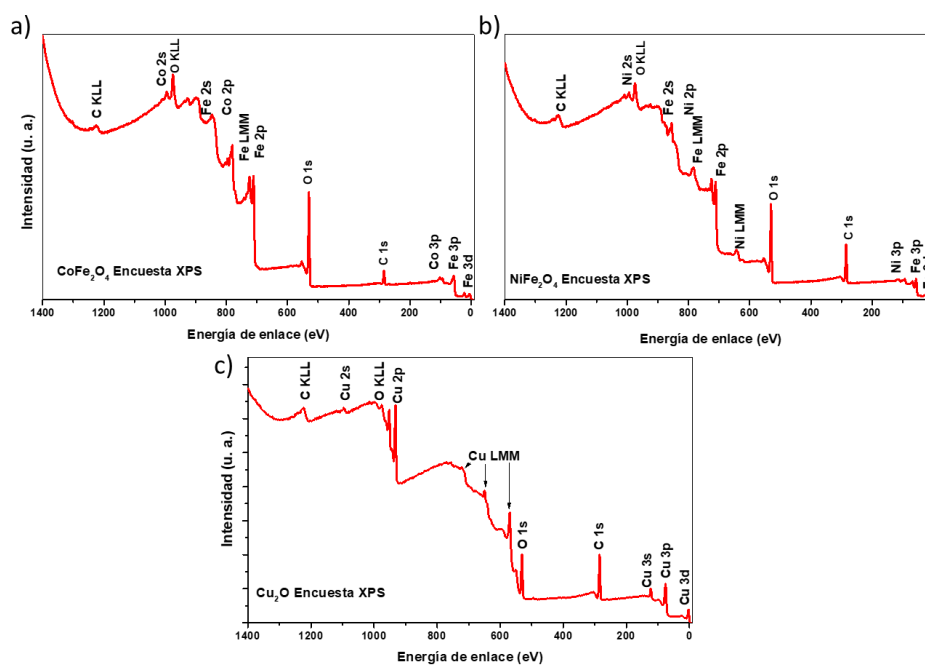


Figura 38. Espectro encuesta XPS de los materiales prístinos sintetizados. a) CoFe_2O_4 , b) NiFe_2O_4 y c) Cu_2O .

En la gráfica se encuentran los picos de los dobletes asociados al espín del electrón siendo las energías de 781.8 y 779.9 eV para el orbital $2p_{1/2}$ y de 797.0 y 795.8 eV para el orbital $2p_{3/2}$ en los sitios trivalente y bivalentes respectivamente, denominados sitios octaédricos/tetraédricos A o B, además de cuatro picos satélite: dos de ellos se atribuyen al orbital $2p_{1/2}$ con energías de 789.3 y 785.9 eV y los restantes al orbital $2p_{3/2}$ con energías de 804.7 y 802.6 eV. Por otro lado, en la figura 39 b se presenta el espectro XPS de alta resolución para los cationes de Fe^{3+} de la ferrita de cobalto. De la misma manera que con el espectro anterior, De Lima Et al. obtuvo un espectro muy similar asociando dos picos A y B por orbital con energías de 726.9 y 724.3 eV para el orbital $2p_{1/2}$ y de 713.1 y 710.7 eV para el orbital $2p_{3/2}$ además de tres picos satélite con las energías de 733.7, 719.4 y 715.9 eV. Estos picos son atribuidos a los cationes de Fe^{3+} , sin embargo, los sitios B en

cada orbital, corresponden a las energías de enlace de los cationes Fe^{2+} por lo que los sitios octaédricos en el material se encuentran ocupados tanto por cationes de Fe^{2+} y Fe^{3+} sugiriendo la existencia de una estructura espinela con determinado grado de inversión.

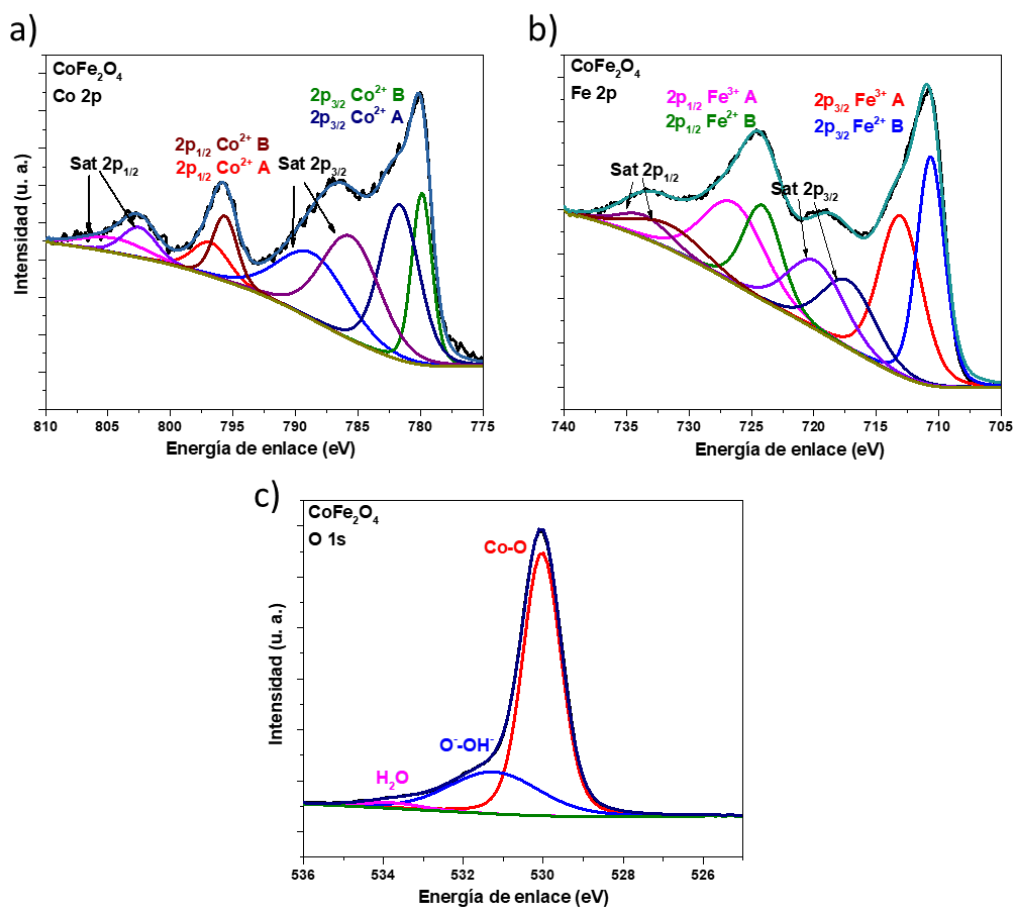


Figura 39. Espectros XPS de los diferentes elementos presentes en la CoFe_2O_4 . a) Orbitales 2p de los cationes de Co^{2+} , b) Orbitales 2p de los cationes de Fe^{3+} y c) Orbitales 1s de los aniones de O^{2-} .

Respecto de los picos de oxígeno mostrados en la figura 39 c, de acuerdo a Kumar Et al. (2018) [81], los picos se atribuyen al oxígeno en la red cristalina con un valor de 530.0 eV y las energías de enlaces restantes de 531.3 y 533.7 eV a la humedad, contaminantes y oxígeno en la red.

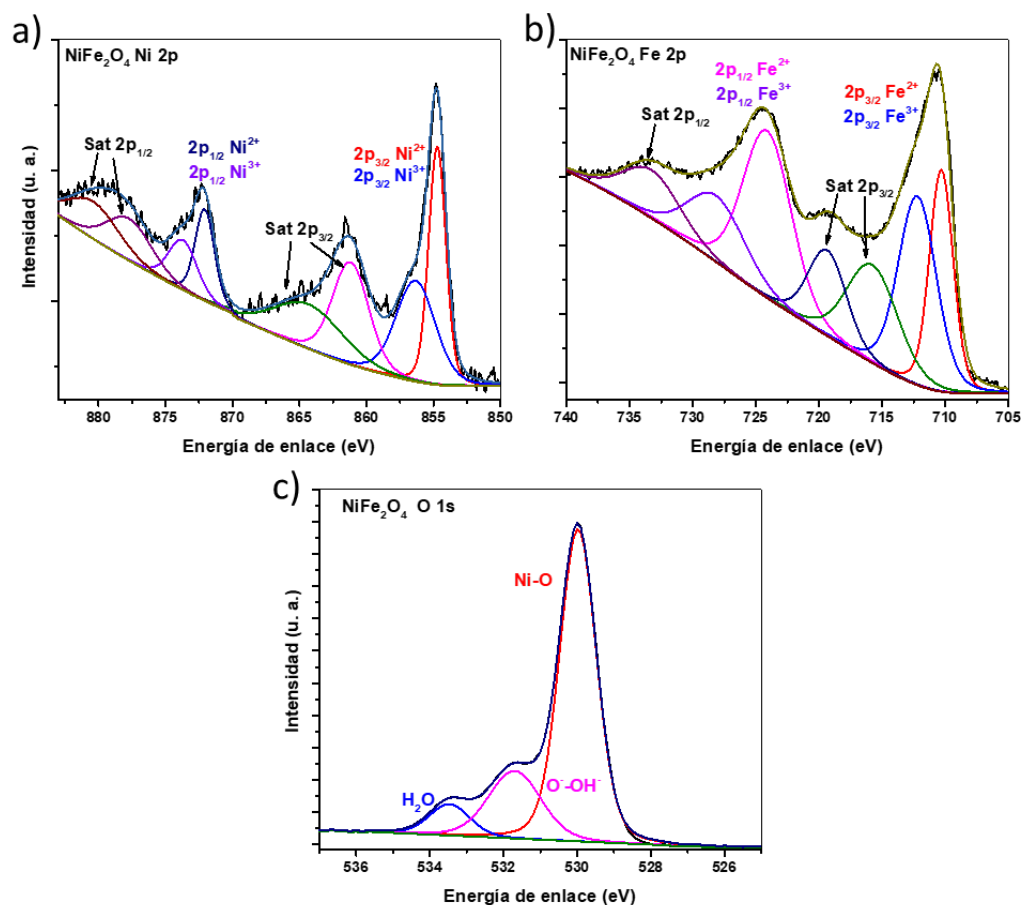


Figura 40. Espectros XPS de los elementos presentes en la NiFe₂O₄. a) Orbitales 2p de los cationes de Ni²⁺, b) orbitales 2p de los cationes de Fe³⁺ y c) Orbitales 1s de los aniones de O²⁻.

En la figura 40 se muestran los espectros en alta resolución de los metales de transición y el oxígeno en la NiFe₂O₄. De acuerdo con Bhosale Et al. (2018) [82], los dobletes observados en los orbitales Ni 2p_{1/2} y Ni 2p_{3/2} son atribuidos a los cationes de tipo Ni²⁺ y Ni³⁺ con energías de 854.7, 856.4, 872.1 y 873.9 eV respectivamente existiendo también picos satélites para el orbital 2p_{1/2} en 880.7 y 877.8 eV y picos satélite en el orbital 2p_{3/2} con las energías de 864.8 y 861.3 eV, mientras que, los dobletes de los orbitales Fe 2p_{1/2} and Fe 2p_{3/2}, son asociados a los estados en el hierro Fe²⁺ and Fe³⁺ con energías de 710.3, 712.3, 724.3 y 728.3 eV respectivamente con sus picos satélite de

energías de 733.7, 719.4 y 715.9 eV. Esto sugiere que la NiFe_2O_4 sintetizada posee cierto grado de inversión en su estructura espinela al igual que la CoFe_2O_4 , además, el espectro mostrado del O 1s se también se atribuye a al oxígeno en la red cristalina con un valor de 530.0 eV y las energías de enlaces restantes de 531.3 y 533.7 eV a la humedad, contaminantes y el oxígeno en la red cristalina. En la tabla 2, se muestra un resumen con todas las energías para orbital y satélite de las ferritas sintetizadas.

Tabla 2. Energías de los picos de los orbitales de las diversas especies químicas existentes en la CoFe_2O_4 y la NiFe_2O_4 .

CoFe₂O₄			NiFe₂O₄		
Elemento	Orbital	Energía (eV)	Elemento	Orbital	Energía (eV)
Co ²⁺	2p _{3/2} A	781.8	Ni ²⁺	2p _{3/2} A	854.7
	2p _{3/2} B	779.9	Ni ³⁺	2p _{3/2} B	856.4
	2p _{1/2} A	797	Ni ²⁺	2p _{1/2} A	872.1
	2p _{1/2} B	795.8	Ni ³⁺	2p _{1/2} B	873.9
Sat	2p _{3/2} A	789.3	Sat	2p _{3/2} A	880.7
	2p _{3/2} B	785.9		2p _{3/2} B	877.8
	2p _{1/2} A	804.7		2p _{1/2} A	864.8
	2p _{1/2} B	802.6		2p _{1/2} B	861.3
Fe ²⁺	2p _{3/2} A	726.9	Fe ²⁺	2p _{3/2} A	710.3
Fe ³⁺	2p _{3/2} B	724.3	Fe ³⁺	2p _{3/2} B	712.3
Fe ²⁺	2p _{1/2} A	713.1	Fe ²⁺	2p _{1/2} A	724.3
Fe ³⁺	2p _{1/2} B	710.7	Fe ³⁺	2p _{1/2} B	728.6
Sat	2p _{3/2} A	732.2	Sat	2p _{3/2} A	733.7
	2p _{3/2} B	734		2p _{1/2} A	719.4
	2p _{1/2} A	717.6		2p _{1/2} B	715.9
	2p _{1/2} B	720.2			
O ²⁻	M-O	533.7	O ²⁻	M-O	530
	O-OH	531.3		O-OH	531.7
	H ₂ O	530		H ₂ O	533.5

Finalmente, en la figura 41, se presentan los picos obtenidos en alta resolución para las partículas de Cu_2O siendo los del inciso a los que corresponden al Cu^{+1} cuyos valores de energía son de 953.7 y 973.7 para los orbitales 2p_{1/2} y 2p_{3/2} respectivamente y que son

comparables a los reportados por Vasquez Et al. (1998) [83] indicando que el estado de oxidación corresponde únicamente al Cu_2O y el cual puede verificarse además con el difractograma presentado en la sección 4.2 del presente trabajo.

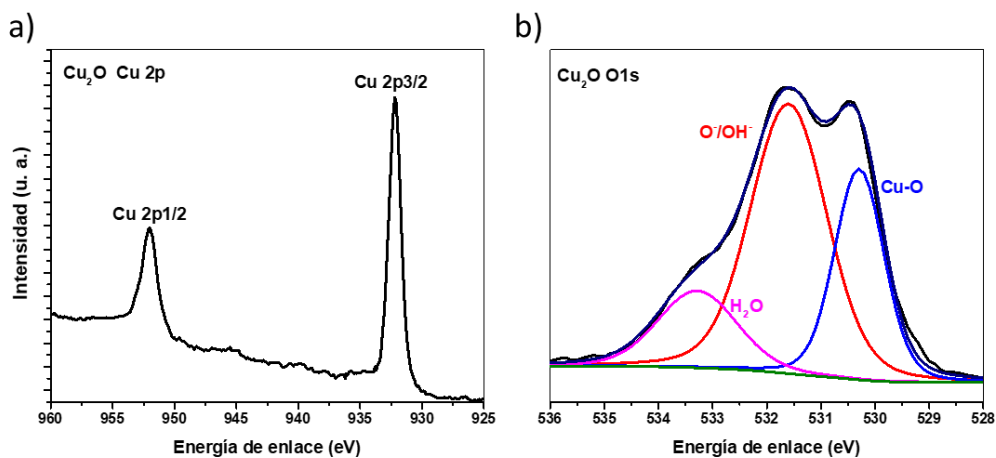


Figura 41. Espectros de XPS de los elementos presentes en el Cu_2O . a) Orbitales 2p de los cationes de Cu^+ y b) Orbitales 1s de los aniones de O^{2-} .

Adicionalmente, el espectro de alta resolución para el orbital 1s del oxígeno, es mostrado en la figura 41 b que de acuerdo a Tao Et al. (2018) [84], las energías de enlace de 530.1, 531.6 y 533.3 eV se atribuyen al oxígeno en la red cristalina, el oxígeno adsorbido y el contenido de humedad en la muestra respectivamente. En la tabla 3 se incluye el valor de la energía de los picos del Cu_2O mencionados.

Tabla 3. Valores de las energías de los picos de las especies químicas del Cu_2O sintetizado

Cu_2O		
Elemento	Orbital	Energía (eV)
Cu^{1+}	$2p_{3/2}$	973.7
Cu^{1+}	$2p_{1/2}$	953.7
O^{2-}	M-O	530.1
	O-OH	531.6
	H_2O	533.3

4.8 Efecto Hall

En la tabla 4, se muestran los coeficientes de Hall y los valores de los portadores de carga para los materiales prístinos y las heterouniones. Puede observarse que las ferritas en fase pura son semiconductores de tipo n, mientras que el Cu_2O es de tipo p. Como ya ha sido mencionado con anterioridad en los antecedentes, el tipo de portadores de carga (huecos o electrones) en cada material prístino es congruente con la literatura ya que para las mismas ferritas Solis Et al. (2014) [33] y Bellad Et al. (1998) [34] obtuvieron semiconductores tipo n mientras que Nian Et al. (2008) [35] han sintetizado Cu_2O de tipo p. Para explicar la naturaleza tipo n de las ferritas, diversos autores como Ponmudi Et al. (2019) y Liu Et al. (2016) establecen que la existencia de portadores de carga mayoritarios negativos en estos en materiales sin haber sido dopados se atribuye principalmente a las vacancias de oxígeno debido a la generación de estados donadores como consecuencia de dichas vacancias [85, 86].

Tabla 4. Resumen de los coeficientes de Hall R_H , tipo de semiconductor y portadores de carga N obtenidos para los materiales prístinos y las heterouniones.

Material	Proporción	R_H (cm^3/C)	N (cm^{-3})	Tipo
CoFe₂O₄	-	-85.27	-7.32×10^{16}	n
NiFe₂O₄	-	-623.59	-1.00×10^{16}	n
Cu₂O	-	208.83	2.99×10^{16}	p
CoFe₂O₄/Cu₂O	25/75	-54.23	-1.15×10^{17}	n
	50/50	-41.04	-1.52×10^{17}	n
	75/25	-4.38	-14.23×10^{17}	n
NiFe₂O₄/Cu₂O	25/75	-22.10	-2.82×10^{17}	n
	50/50	-7.59	-8.22×10^{17}	n
	75/25	-37.49	-1.66×10^{17}	n

Por otro lado, Nian Et al. (2009) [87] atribuye la naturaleza de semiconductor p del Cu_2O a la ausencia de vacancias de oxígeno ya que con ello el único catión existente en la red es el del Cu^{1+} por lo que no existe una transferencia de carga de electrones entre los cationes Cu^{2+} y Cu^{1+} , esto respalda los resultados obtenidos de XPS en la sección anterior ya que se encontró que únicamente estaba presente el catión Cu^{1+} en las muestras sintetizadas.

Para validar los valores obtenidos de los portadores de carga en los materiales, se midió TiO_2 P25 cuyo valor obtenido de N_D fue de $-1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, resultado que coincide con el obtenido por Maity Et al. (2018) [88] donde se estudiaron los portadores de carga para monocristales de anatasa y rutilo donde se concluye que la movilidad de los portadores de carga mayoritarios es afectada por la morfología del material y su cristalinidad. Es importante notar que el orden de magnitud de $\sim 10^{16}$ se mantiene para todos los materiales prístinos, mientras que en las heterouniones (cuyos portadores de carga mayoritarios son electrones) existe el aumento de un orden obteniendo portadores de carga de $\sim 10^{17}$ atribuyéndolo a una separación de cargas más eficiente por la formación de las heterouniones.

Desafortunadamente, hasta el momento, no existen publicaciones donde se haya realizado un estudio del aumento de portadores de carga en heterouniones mediante efecto Hall, sin embargo, diversos autores relacionan una separación de cargas más eficiente a una menor impedancia electroquímica (Che Et al. 2018 y Das Et al. 2021) [89, 90], esta magnitud física, se relaciona directamente con la resistividad de los materiales la cual a su vez se encuentra íntimamente relacionada con la concentración de portadores de carga

mayoritarios, ya que, al aumentar estos, aumenta la resistividad de los materiales y se puede hablar de una separación de cargas más eficiente en el material.

4.9 Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos UV (UPS).

Debido a la preparación de las muestras y a la naturaleza conductora del carbón gráfico, el nivel de fermi para cada material prístino se encuentra alineado con el nivel de fermi de la cinta de grafito utilizada, por lo tanto, E_f para cada material se asignó arbitrariamente como cero y las posiciones de BV de cada material se compararon de acuerdo a ello. En la figura 43 se pueden apreciar los espectros de UPS obtenidos, siendo las posiciones de las bandas de valencia de 1.00, 1.46 y 0.58 eV para la CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y el Cu_2O respectivamente. A continuación, con el valor del band gap se estimaron las posiciones de la banda de conducción de cada material y se elaboró el diagrama que se muestra en la figura 42.

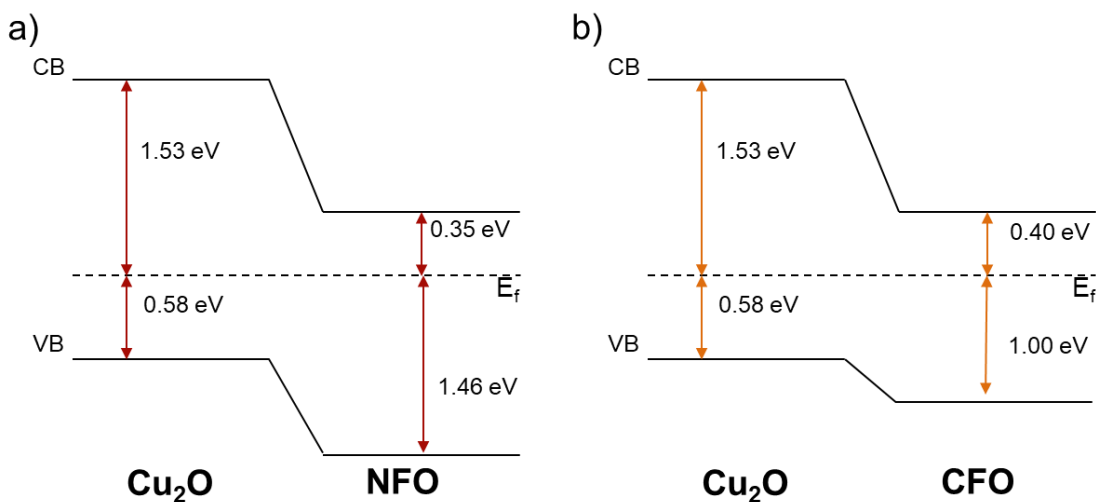


Figura 42. Diagrama de la posición de las bandas para las heterouniones generadas de a) $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$.

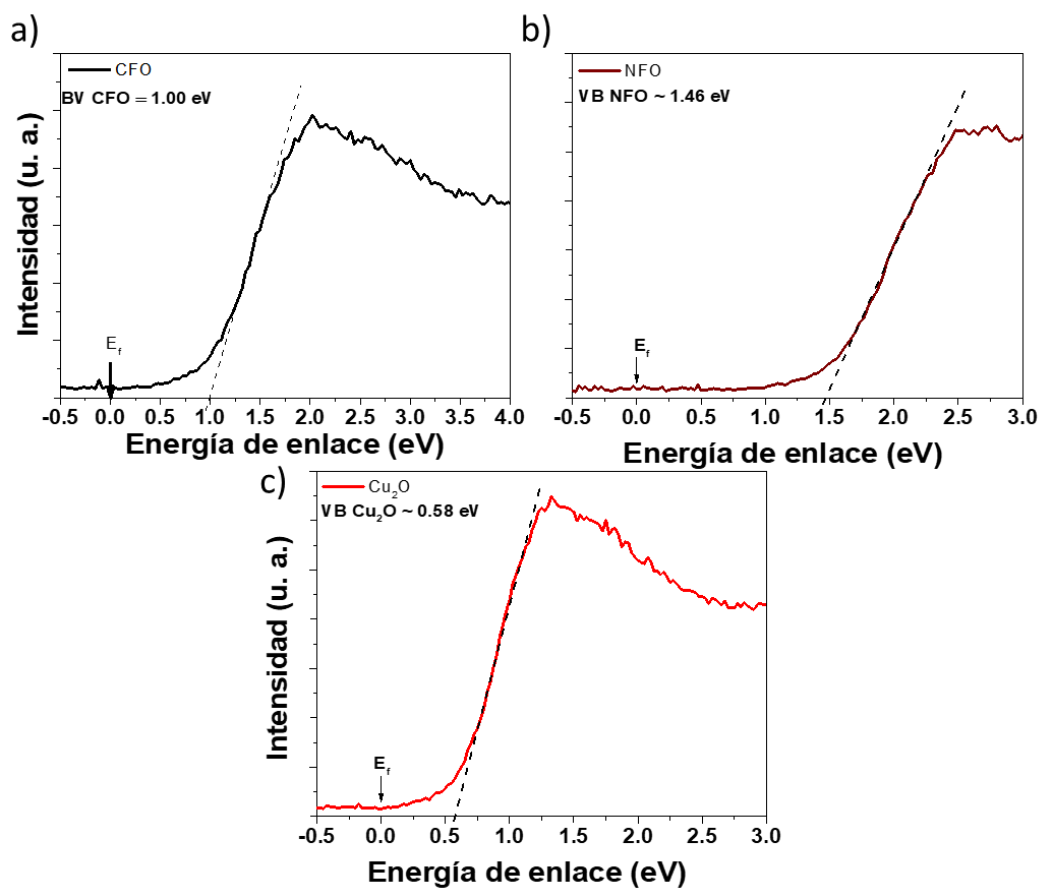


Figura 43. Espectros de UPS obtenidos para cada uno de los materiales prístinos. a) CoFe_2O_4 , b) NiFe_2O_4 y c)

Cu_2O .

Es importante notar que en una heterounión de tipo p-n, se establece que las posiciones de BV y BC del material tipo n se encuentra por debajo de las posiciones de las bandas del material tipo p para que la transferencia de carga se lleve a cabo ya que los electrones son transferidos de la banda de conducción del material p al n y viceversa para los huecos en la banda de valencia, esta configuración, puede apreciarse claramente en la figura 43 lo cual respalda que los resultados obtenidos de las posiciones de las bandas de valencia y de conducción de cada material son consistentes.

4.10 Coeficientes de absorción y dispersión

Previo a la medición de las suspensiones fotocatalíticas, se realizó una prueba midiendo la absorbancia de la glicerina y utilizando como blancos la misma y agua destilada para corroborar si los picos de la glicerina podían sustraerse con el blanco por completo. En la figura 44, se muestran las gráficas obtenidas, observándose que la medición utilizando glicerina como blanco arroja un valor de absorbancia de cero durante el barrido de interés que es desde los 400 a los 800 nm.

Posteriormente, se midió el coeficiente de extinción de cada una de las muestras de acuerdo al procedimiento establecido en la sección 3.4.1. En las gráficas mostradas en la figura 45, se pueden apreciar los resultados obtenidos para los materiales puros y para las heterouniones a las diferentes longitudes de onda utilizadas.

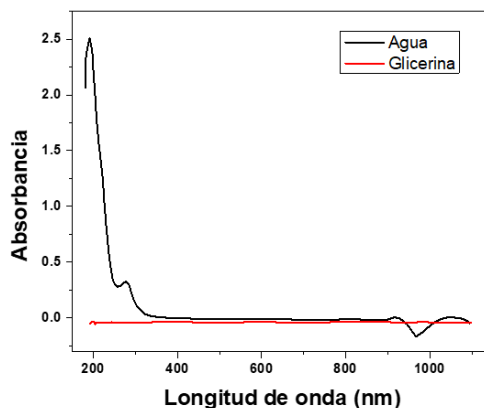


Figura 44. Gráficas obtenidas para la medición de la absorbancia de la glicerina con agua como blanco (línea negra) y glicerina como blanco (línea roja).

En las mediciones efectuadas del coeficiente de extinción, se obtuvo una recta para cada longitud de onda y mediante la pendiente por regresión lineal se obtuvo el coeficiente de extinción específico β^* a dicha longitud, además, se añadió un punto en el origen ya

que, a una concentración de cero, no existe ni absorción ni dispersión de luz. Satuf Et al. (2005) [88] obtuvieron la misma tendencia al medir suspensiones de TiO₂ P25 de diversas marcas comerciales lo cual respalda los resultados obtenidos.

Por otro lado, los coeficientes de absorción de los diversos materiales se aprecian en la figura 46. Al igual que con el coeficiente de extinción, puede apreciarse un comportamiento lineal para cada longitud de onda en cada material que como es de esperarse a una concentración de cero no habrá absorción de luz. De forma similar al coeficiente de extinción, al realizar una regresión lineal, la pendiente obtenida equivale a un coeficiente de absorción específico κ^* a una longitud de onda dada, en la figura 47, se muestran las gráficas del coeficiente de absorción obtenido con el cálculo de estas pendientes.

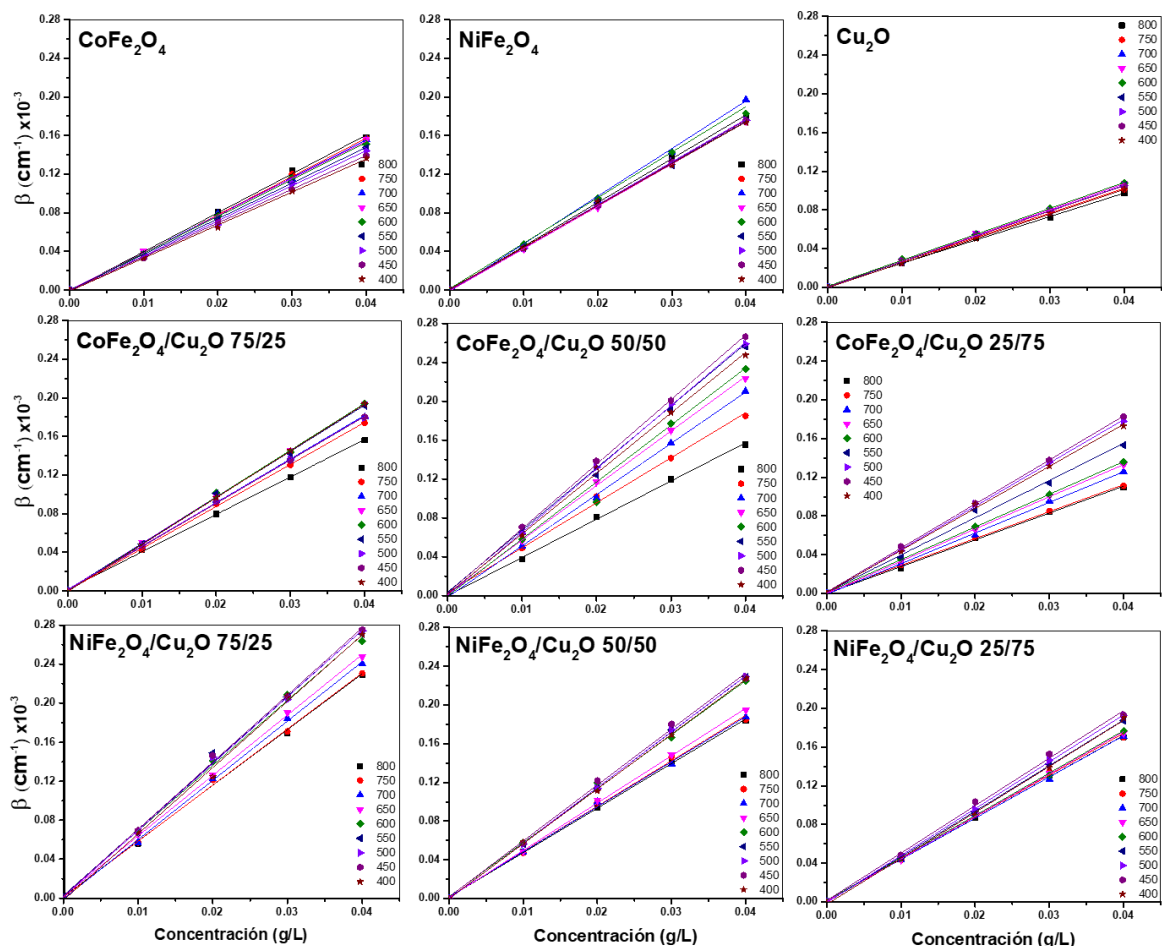


Figura 45. Coeficiente de extinción vs concentración de las suspensiones en glicerina de los materiales prístinos y en heterounión en un barrido de longitud de onda de 400 a 800 nm.

En la figura 48, se pueden apreciar los coeficientes de dispersión y absorción de los materiales, para las heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ en comparación con los materiales prístinos. Puede observarse que el coeficiente de dispersión se mantiene con valores muy uniformes a lo largo de todas las longitudes de onda a las que se realizó el barrido en las muestras, por otro lado, con respecto del coeficiente de absorción, es posible notar una pendiente similar a la de los band gap de los materiales, indicando que la absorción de luz de cada uno de estos varía de acuerdo al band gap. Además, La absorción

de luz para los materiales en heterounión aumentó de forma considerable, esto se atribuye al aumento de portadores de carga de los materiales en heterounión que se discutió en la sección 4.8, ya que, con el aumento de los electrones, se favorece la capacidad de absorción de luz en los materiales (Ouyang Et al. 2019) [91].

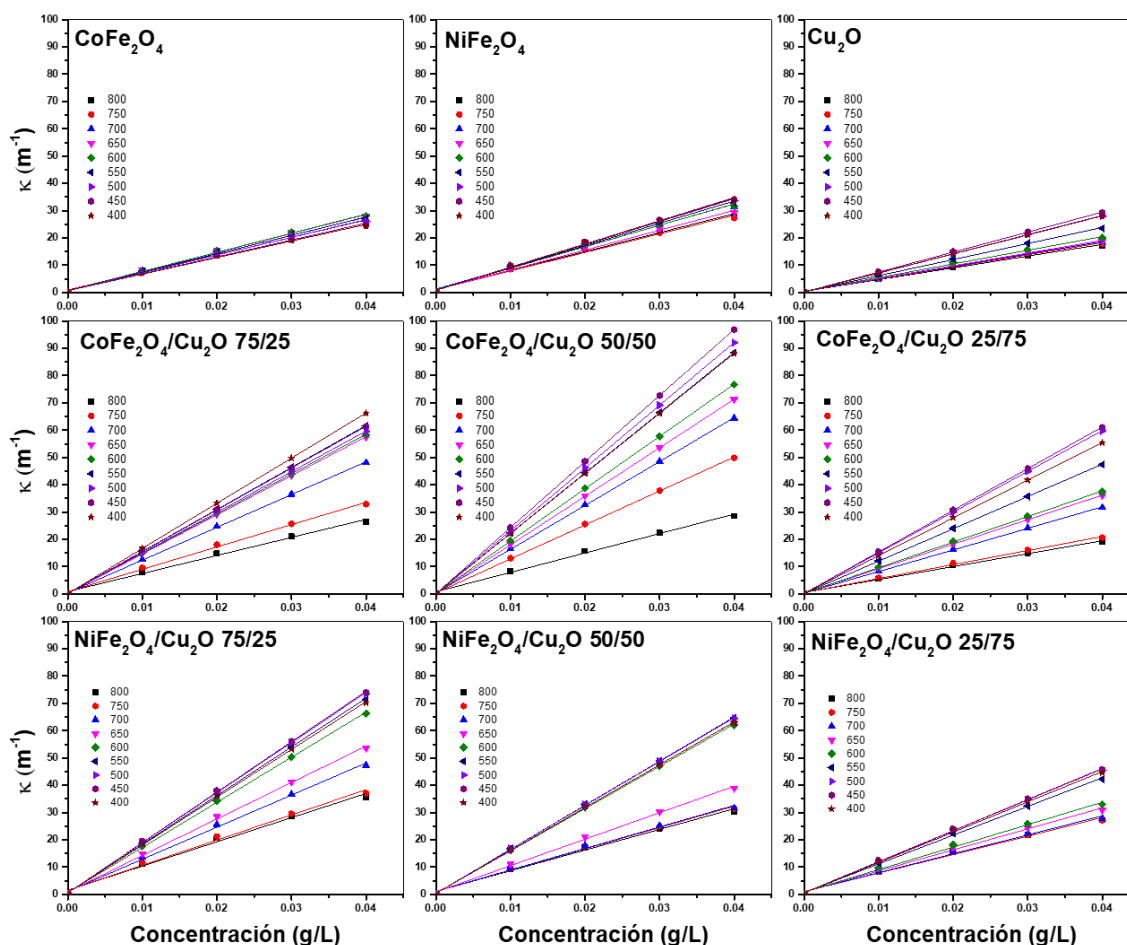


Figura 46. Coeficiente de extinción vs concentración de las suspensiones en glicerina de los materiales prístinos y en heterounión en un barrido de longitud de onda de 400 a 800 nm.

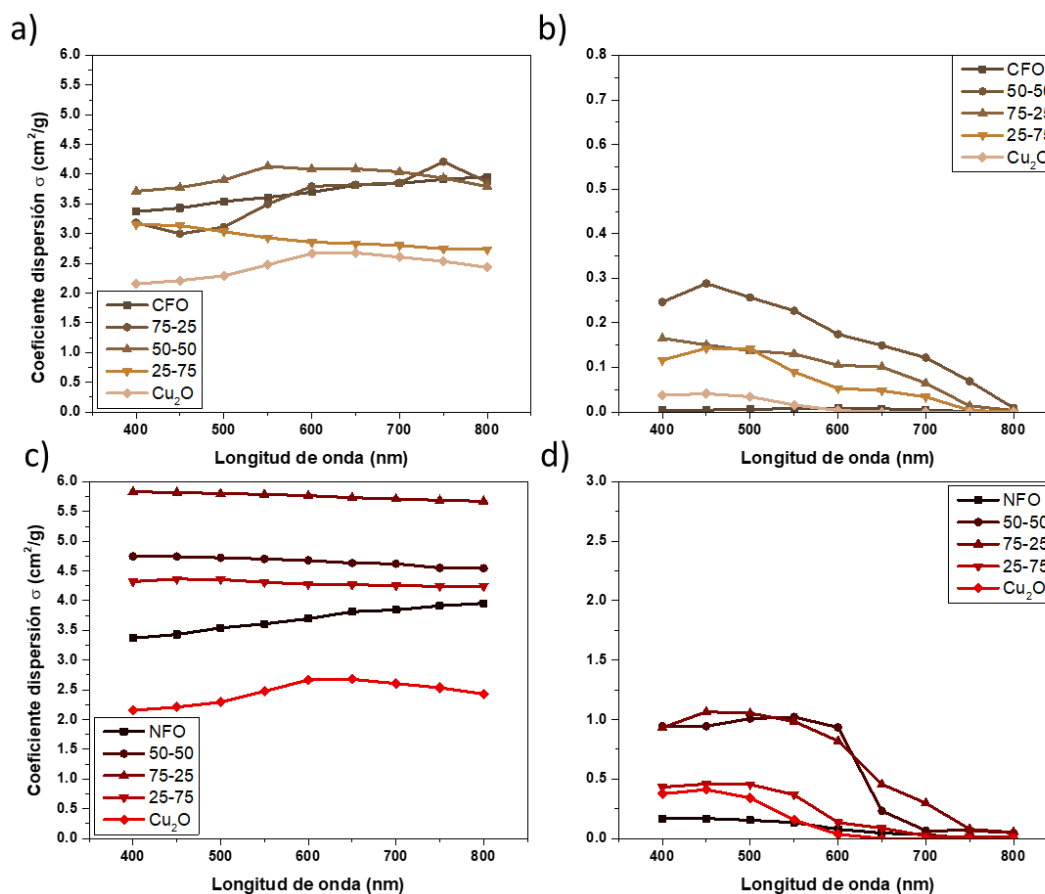


Figura 47. Coeficientes de absorción y dispersión de los materiales prístinos y heterouniones. a) Coeficiente de dispersión de las heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$. b) Coeficiente de absorción de las heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$. c) Coeficiente de dispersión de las heterouniones de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$. d) Coeficiente de absorción de las heterouniones de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$.

4.11 Evaluación fotocatalítica

En la figura 48, se muestran las evaluaciones fotocatalíticas para las heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ (incisos a y b respectivamente) y de los materiales prístinos en comparación con el TiO_2 P25 a las 8 horas de reacción (inciso c), además, se incluye una gráfica donde se muestra la producción de hidrógeno a las 24 h para cada uno de los materiales. Como es posible observar, los materiales con una mayor producción de hidrógeno corresponden a las heterouniones que tienen valores hasta 100 veces mayores

que con respecto de los materiales prístinos, las heterouniones con mayor producción de hidrógeno, fueron la heterounion 75/25 de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ y la de 50/50 de la $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ con actividades fotocatalíticas de 37 y 30 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$. Esto es consistente con los resultados obtenidos en los coeficientes de absorción y dispersión de los materiales, así como el efecto Hall, ya que las heterouniones fueron los materiales con mayor capacidad de absorción de luz y con un mayor número de portadores de carga, corroborando la mejora en la eficiencia de la separación de cargas gracias a la heterouniones de tipo p-n generadas.

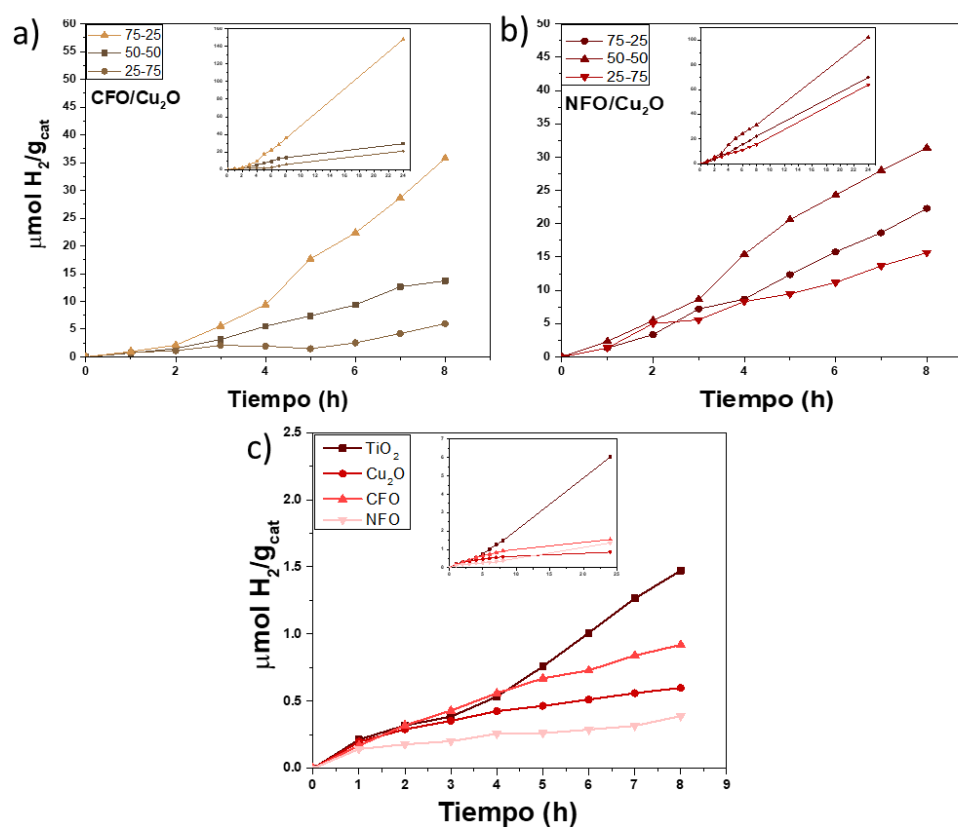
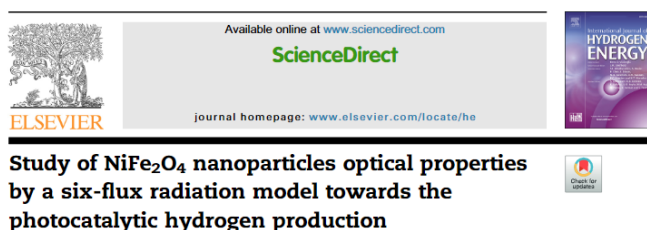


Figura 48. Evaluación fotocatalítica de los materiales prístinos y las heterouniones a las 8 y 24 horas. a) Heterouniones de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$. b) Heterouniones de $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$. c) Materiales prístinos vs TiO_2 P25.

6. CONCLUSIONES

Los materiales prístinos CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y Cu_2O fueron sintetizados exitosamente mediante el método de Pechini y la reacción de Benedict sin la evidencia de fases adicionales obteniéndose materiales no porosos con un band gap en transición directa de 1.39, 1.78 y 2.08 eV para la CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 y Cu_2O respectivamente. En cuanto a las heterouniones, existe un corrimiento hacia el valor del material que se encuentra en mayor proporción y aparición de bandas adicionales por la segregación de las ferritas en las heterouniones. Las heterouniones generadas fueron de tipo p-n de acuerdo a las posiciones determinadas por medio de UPS. Además, existe un aumento significativo del coeficiente de absorción y de los portadores de carga en las heterouniones que se relaciona directamente con la actividad fotocatalítica siendo las heterouniones $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ a 25/75 y $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ a 50/50 las que presentan la mayor producción de hidrógeno.

7. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA



**J.L. Domínguez-Arvizu, J.A. Jiménez-Miramontes, J.M. Salinas-Gutiérrez,
M.J. Meléndez-Zaragoza, A. López-Ortiz, V. Collins-Martínez***

Departamento de Ingeniería y Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., 31136, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:
Received 23 June 2018
Accepted 23 August 2018
Available online 12 November 2018

Keywords:
Hydrogen production
Six-flux radiation model
Absorption and scattering coefficients
Photocatalytic water splitting

ABSTRACT

At present, synthesis of visible-light active materials for hydrogen production through water splitting has become one of the most important challenges in photocatalysis. Of equal importance, photocatalyst optical properties are essential information in order to determine reaction kinetics involved in water splitting. Transition metals spinel ferrites MFe₂O₄ exhibit remarkable activity under visible light for this reaction. However, their optical properties have not been fully determined in photocatalytic kinetic studies. In this research, synthesized and commercial NiFe₂O₄ nanoparticles were compared. NiFe₂O₄ was synthesized by the Pechini method and both materials were studied: structural, textural and optical characterization was performed through XRD, TEM, TGA, BET surface area and UV/Vis spectroscopy and photocatalytic evaluation was performed for hydrogen production. NiFe₂O₄ optical properties were determined by UV/Vis spectroscopy and using a simplified theoretical model for the Radiative Transfer Equation (RTE) called Six-Flux Model (SFM). All performed characterizations and obtained coefficients for the ferrites were compared finding differences between absorption and scattering coefficients, which were attributed to the porosity of the synthesized ferrite.

© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. Fajrina and M. Tahir, “A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 2, pp. 540–577, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.200.
- [2] Midilli, A., Ay, M., Dincer, I., & Rosen, M. A. (2005). On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs. *Renewable and sustainable energy reviews*, 9(3), 255-271.
- [3] Liu, G., Sheng, Y., Ager, J. W., Kraft, M., & Xu, R. (2019). Research advances towards large-scale solar hydrogen production from water. *EnergyChem*, 1(2), 100014.
- [4] E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. A. Adelodun, and K. H. Kim, “Solar energy: Potential and future prospects,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, no. September 2017, pp. 894–900, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.094.
- [5] J. Yan, P. Verma, Y. Kuwahara, K. Mori, and H. Yamashita, “Recent progress on black phosphorus-based materials for photocatalytic water splitting,” *Small Methods*, vol. 2, no. 12, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1002/smtd.201800212.
- [6] Maeda, K., & Domen, K. (2010). Photocatalytic water splitting: recent progress and future challenges. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(18), 2655-2661.
- [7] J. L. Domínguez-Arvizu, J. A. Jiménez-Miramontes, J. M. Salinas-Gutiérrez, M. J. Meléndez-Zaragoza, A. López-Ortiz, and V. Collins-Martínez, “Optical properties determination of NiFe₂O₄ nanoparticles and their photocatalytic evaluation towards

- hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 51, pp. 30242–30248, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.180.
- [8] Dom, R., Chary, A. S., Subasri, R., Hebalkar, N. Y., & Borse, P. H. (2015). Solar hydrogen generation from spinel ZnFe_2O_4 photocatalyst: effect of synthesis methods. *International Journal of Energy Research*, 39(10), 1378-1390.
- [9] Domínguez-Arvizu, J. L., Jiménez-Miramontes, J. A., Salinas-Gutiérrez, J. M., Meléndez-Zaragoza, M. J., López-Ortiz, A., & Collins-Martínez, V. (2019). Study of NiFe_2O_4 nanoparticles optical properties by a six-flux radiation model towards the photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(24), 12455-12462.
- [10] Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., & Al-Ghamdi, A. A. (2017). Heterojunction photocatalysts. *Advanced materials*, 29(20), 1601694.
- [11] He, G., Wen, Y., Ma, C., Li, X., Gao, L., & Sun, Z. (2021). Photocatalytic hydrogen evolution of nanoporous CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(7), 5369-5377.
- [12] Peng, T., Zhang, X., Lv, H., & Zan, L. (2012). Preparation of NiFe_2O_4 nanoparticles and its visible-light-driven photoactivity for hydrogen production. *Catalysis Communications*, 28, 116-119.
- [13] Hong, D., Yamada, Y., Sheehan, M., Shikano, S., Kuo, C. H., Tian, M. & Fukuzumi, S. (2014). Mesoporous nickel ferrites with spinel structure prepared by an aerosol spray pyrolysis method for photocatalytic hydrogen evolution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(11), 2588-2594.

- [14] Soto-Arreola, A., Huerta-Flores, A. M., Mora-Hernández, J. M., & Torres-Martínez, L. M. (2018). Comparative study of the photocatalytic activity for hydrogen evolution of MFe_2O_4 ($M = Cu, Ni$) prepared by three different methods. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 357, 20-29.
- [15] Ortega López, Y., Medina Vázquez, H., Salinas Gutiérrez, J., Guzmán Velderrain, V., Lopez Ortiz, A., & Collins Martínez, V. (2015). Synthesis method effect of $CoFe_2O_4$ on its photocatalytic properties for H_2 production from water and visible light. *Journal of Nanomaterials*, 2015.
- [16] Rodríguez-Rodríguez, A. A., Moreno-Trejo, M. B., Meléndez-Zaragoza, M. J., Collins-Martínez, V., López-Ortiz, A., Martínez-Guerra, E., & Sánchez-Domínguez, M. (2019). Spinel-type ferrite nanoparticles: synthesis by the oil-in-water microemulsion reaction method and photocatalytic water-splitting evaluation. *International journal of hydrogen energy*, 44(24), 12421-12429.
- [17] Benlembarek, M., Salhi, N., Benrabaa, R., Djaballah, A. M., Boulahouache, A., & Trari, M. (2022). Synthesis, physical and electrochemical properties of the spinel $CoFe_2O_4$: Application to the photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [18] Kondo, J. (1998). Cu_2O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation. *Chemical communications*, (3), 357-358.
- [19] Kwon, Y., Soon, A., Han, H., & Lee, H. (2015). Shape effects of cuprous oxide particles on stability in water and photocatalytic water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(1), 156-162.

- [20] Hasan, M., Mavrokefalos, C. K., Compton, R. G., Rohan, J. F., & Foord, J. S. (2016, April). Electrochemical deposition of Cu_2O thin film as efficient photocatalyst for water splitting reaction. In ECS Meeting Abstracts (No. 38, p. 1944). IOP Publishing.
- [21] Luévano-Hipólito, E., Torres-Martínez, L. M., Sánchez-Martínez, D., & Cruz, M. A. (2017). Cu_2O precipitation-assisted with ultrasound and microwave radiation for photocatalytic hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 42(18), 12997-13010.
- [22] Chang, C. J., Lee, Z., Chu, K. W., & Wei, Y. H. (2016). $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{ZnS}$ core-shell spheres as magnetically recyclable photocatalysts for hydrogen production. *Journal of the Taiwan institute of chemical engineers*, 66, 386-393.
- [23] Hafeez, H. Y., Lakhera, S. K., Narayanan, N., Harish, S., Hayakawa, Y., Lee, B. K., & Neppolian, B. (2019). Environmentally sustainable synthesis of a $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2/\text{rGO}$ ternary photocatalyst: a highly efficient and stable photocatalyst for high production of hydrogen (solar fuel). *ACS omega*, 4(1), 880-891.
- [24] Srinivas, K., Chen, Y., Su, Z., Yu, B., Karpuraranjith, M., Ma, F. & Yang, D. (2022). Heterostructural $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoO}$ nanoparticles-embedded carbon nanotubes network for boosted overall water-splitting performance. *Electrochimica Acta*, 404, 139745.
- [25] Zhang, H., Nengzi, L. C., Li, B., Cheng, Q., Gou, J., & Cheng, X. (2020). Successfully synthesis of $\text{FeSe}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ heterojunction with high performance for hydrogen evolution reaction. *Renewable Energy*, 155, 717-724.
- [26] Zeng, J., Song, T., Lv, M., Wang, T., Qin, J., & Zeng, H. (2016). Plasmonic photocatalyst $\text{Au/g-C}_3\text{N}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for enhanced visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution. *RSC Advances*, 6(60), 54964-54975.

- [27] Yan, L. J., Zuo, J., Cheng, Y., Ge, T. T., Yan, X. J., & Hu, X. F. (2012). Synthesis of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ Magnetic Complex and Its Application in Photocatalytic Degradation. In *Advanced Materials Research* (Vol. 486, pp. 356-361). Trans Tech Publications Ltd.
- [28] Lou, Y., Zhang, Y., Cheng, L., Chen, J., & Zhao, Y. (2018). A stable plasmonic $\text{Cu}@\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ heterojunction for enhanced photocatalytic hydrogen generation. *ChemSusChem*, 11(9), 1505-1511.
- [29] Li, Z., Liu, J., Wang, D., Gao, Y., & Shen, J. (2012). $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}/\text{TiO}_2$ nanotube Ohmic heterojunction arrays with enhanced photocatalytic hydrogen production activity. *International journal of hydrogen energy*, 37(8), 6431-6437.
- [30] Li, G., Huang, J., Chen, J., Deng, Z., Huang, Q., Liu, Z. & Cao, R. (2019). Highly active photocatalyst of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ octahedron for hydrogen generation. *ACS omega*, 4(2), 3392-3397.
- [31] Chen, B., Yu, J., Wang, R., Zhang, X., He, B., Jin, J. & Gong, Y. (2022). Three-dimensional ordered macroporous $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-Cu}_2\text{O-TiO}_2$ heterojunction for enhanced hydrogen production. *Science China Materials*, 65(1), 139-146.
- [32] Solís, C., Somacescu, S., Palafox, E., Balaguer, M., & Serra, J. M. (2014). Particular transport properties of NiFe_2O_4 thin films at high temperatures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(42), 24266-24273.
- [33] Bellad, S. S., & Bhosale, C. H. (1998). Substrate temperature dependent properties of sprayed CoFe_2O_4 ferrite thin films. *Thin Solid Films*, 322(1-2), 93-97.
- [34] Nian, J. N., Hu, C. C., & Teng, H. (2008). Electrodeposited p-type Cu_2O for H_2 evolution from photoelectrolysis of water under visible light illumination. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(12), 2897-2903.

- [35] Beiser, A. (2003). Concepts of modern physics. Tata McGraw-Hill Education.
- [36] Kittel, C., & McEuen, P. (2018). Introduction to solid-state physics. John Wiley & Sons.
- [37] Hummel, R. E. (2011). Electronic properties of materials (Vol. 3). New York: Springer.
- [38] Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., & Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. In Advanced oxidation processes for wastewater treatment (pp. 135-175). Academic Press.
- [39] Serpone, N. (2000). Photocatalysis. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- [40] Candal, R., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. Red CYTED VIII-G.
- [41] Colón, G. (2016). Towards the hydrogen production by photocatalysis. Applied Catalysis A: General, 518, 48-59.
- [42] Voiry, D., Shin, H. S., Loh, K. P., & Chhowalla, M. (2018). Low-dimensional catalysts for hydrogen evolution and CO₂ reduction. Nature Reviews Chemistry, 2(1), 1-17.
- [43] Xiong, L., & Tang, J. (2021). Strategies and challenges on selectivity of photocatalytic oxidation of organic substances. Advanced Energy Materials, 11(8), 2003216.
- [44] Ren, B., Huang, Y., Han, C., Nadagouda, M. N., & Dionysiou, D. D. (2016). Ferrites as photocatalysts for water splitting and degradation of contaminants. In Ferrites and ferrates: chemistry and applications in sustainable energy and environmental remediation (pp. 79-112). American Chemical Society.

- [45] Jain, A., Ong, S. P., Hautier, G., Chen, W., Richards, W. D., Dacek, S. & Persson, K. A. (2013). Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL materials*, 1(1), 011002.
- [46] Khan, M. M., Adil, S. F., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal oxides as photocatalysts. *Journal of Saudi chemical society*, 19(5), 462-464.
- [47] Zaleska-Medynska, A. (2018). *Metal oxide-based photocatalysis: fundamentals and prospects for application*. Elsevier.
- [48] Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., & Al-Ghamdi, A. A. (2017). Heterojunction photocatalysts. *Advanced materials*, 29(20), 1601694.
- [49] Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z. & Wang, X. (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*, 43(15), 5234-5244.
- [50] Casbeer, E., Sharma, V. K., & Li, X. Z. (2012). Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review. *Separation and Purification Technology*, 87, 1-14.
- [51] Sunde, T. O. L., Grande, T., & Einarsrud, M. A. (2016). Modified pechini synthesis of oxide powders and thin films. *Handbook of sol-gel science and technology*.
- [52] David, N. L. (2009). *Lehninger princípios de bioquímica*. In *Lehninger princípios de bioquímica* (pp. 1158-1158).
- [53] Wang, D., Mo, M., Yu, D., Xu, L., Li, F., & Qian, Y. (2003). Large-scale growth and shape evolution of Cu₂O cubes. *Crystal growth & design*, 3(5), 717-720.

- [54] Bae, J., Han, H., Kim, Y., Ahn, H., Kim, M., & Kim, W. B. (2021). Surfactant–Controlled synthesis of polygonal-stacked Cu₂O for morphology effect on lithium-ion battery anode performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 150, 109849.
- [55] Mehrabadi, B. A., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D., & Regalbuto, J. R. (2017). A review of preparation methods for supported metal catalysts. *Advances in catalysis*, 61, 1-35.
- [56] Jin, Z., Hu, R., Wang, H., Hu, J., & Ren, T. (2019). One-step impregnation method to prepare direct Z-scheme LaCoO₃/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts for phenol degradation under visible light. *Applied Surface Science*, 491, 432-442.
- [57] Tian, Y., Ge, L., Wang, K., & Chai, Y. (2014). Synthesis of novel MoS₂/g-C₃N₄ heterojunction photocatalysts with enhanced hydrogen evolution activity. *Materials characterization*, 87, 70-73.
- [58] Palanivel, B., Shkir, M., Alshahrani, T., & Mani, A. (2021). Novel NiFe₂O₄ deposited S-doped g-C₃N₄ nanorod: Visible-light-driven heterojunction for photo-Fenton like tetracycline degradation. *Diamond and Related Materials*, 112, 108148.
- [59] Hemenger, P. M. (1973). Measurement of high resistivity semiconductors using the van der Pauw method. *Review of Scientific Instruments*, 44(6), 698-700.
- [60] Satuf, M. L., Brandi, R. J., Cassano, A. E., & Alfano, O. M. (2005). Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(17), 6643-6649.
- [61] Boyjoo, Y., Ang, M., & Pareek, V. (2013). Some aspects of photocatalytic reactor modeling using computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, 101, 764-784.

- [62] Truelove, J. S. (1987). Discrete-ordinate solutions of the radiation transport equation. *Journal of Heat Transfer (Transactions of the ASME (American Society of Mechanical Engineers), Series C); (United States)*, 109(4).
- [63] Puma, G. L., & Brucato, A. (2007). Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models. *Catalysis Today*, 122(1-2), 78-90.
- [64] Li, S., Zheng, Y., Qin, G. W., Ren, Y., Pei, W., & Zuo, L. (2011). Enzyme-free amperometric sensing of hydrogen peroxide and glucose at a hierarchical Cu₂O modified electrode. *Talanta*, 85(3), 1260-1264.
- [65] Cabrera, M. I., Alfano, O. M., & Cassano, A. E. (1996). Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(51), 20043-20050.
- [66] Muniz, F. T. L., Miranda, M. R., Morilla dos Santos, C., & Sasaki, J. M. (2016). The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 72(3), 385-390.
- [67] Gharibshahian, M., Mirzaee, O., & Nourbakhsh, M. S. (2017). Evaluation of superparamagnetic and biocompatible properties of mesoporous silica coated cobalt ferrite nanoparticles synthesized via microwave modified Pechini method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 425, 48-56.
- [68] Liu, X. M., & Gao, W. L. (2012). Preparation and magnetic properties of NiFe₂O₄ nanoparticles by modified pechini method. *Materials and Manufacturing Processes*, 27(9), 905-909.

- [69] Hoyos, J. R., Zabotto, F. L., Garcia, D., & Kiminami, R. H. G. A. (2013). Microwave sintering of nickel ferrite synthesized by the Pechini method. *Cerâmica*, 59, 360-365.
- [70] Chu, X. Z., Cheng, Z. P., Xu, J. M., Zhao, Y. J., Zhang, W. G., & Lee, C. H. (2015). Synthesis of submicrometer-sized Cu_2O with morphological evolution in a one-pot reaction. *Materials Letters*, 159, 297-300.
- [71] Guan, S., Yang, H., Sun, X., & Xian, T. (2020). Preparation and promising application of novel $\text{LaFeO}_3/\text{BiOBr}$ heterojunction photocatalysts for photocatalytic and photo-Fenton removal of dyes. *Optical Materials*, 100, 109644.
- [72] Chen, J., Zhan, J., Zhang, Y., & Tang, Y. (2019). Construction of a novel $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterojunction photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity. *Chinese Chemical Letters*, 30(3), 735-738.
- [73] Kajama, M. N., Nwogu, N. C., & Gobina, E. (2015). Hydrogen permeation using nanostructured silica membranes. *Sustain Dev Plan VII*, 193, 447-456.
- [74] Kumar, Y., Sharma, A., & Shirage, P. M. (2019). Impact of different morphologies of CoFe_2O_4 nanoparticles for tuning of structural, optical and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 778, 398-409.
- [75] Ren, A., Liu, C., Hong, Y., Shi, W., Lin, S., & Li, P. (2014). Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for antibiotic degradation using magnetic $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterostructures. *Chemical engineering journal*, 258, 301-308.
- [76] Chen, D., Zhang, F., Wang, W., Yang, Y., & Qian, G. (2018). Synergistic effect of PANI and NiFe_2O_4 for photocatalytic hydrogen evolution under visible light. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(4), 2121-2129.

- [77] Yu, X., Kou, S., Zhang, J., Tang, X., Yang, Q., & Yao, B. (2018). Preparation and characterization of Cu_2O nano-particles and their photocatalytic degradation of fluroxypyr. *Environmental technology*, 39(22), 2967-2976.
- [78] Liu, J., Li, Y., Huang, L., Wang, C., Yang, L., Liu, J. & Song, Y. (2021). Fabrication of novel narrow/wide band gap $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2/\text{BiOCl}$ heterojunction with high antibacterial and degradation efficiency under LED and sunlight. *Applied Surface Science*, 567, 150713.
- [79] Wang, Q., Jiao, D., Lian, J., Ma, Q., Yu, J., Huang, H. & Li, J. (2015). Preparation of efficient visible-light-driven $\text{BiOBr}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ heterojunction composite with enhanced photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 474-482.
- [80] De Lima Alves, T. M., Amorim, B. F., Torres, M. A. M., Bezerra, C. G., de Medeiros, S. N., Gastelois, P. L. & de Almeida Macedo, W. A. (2017). Wasp-waisted behavior in magnetic hysteresis curves of CoFe_2O_4 nanopowder at a low temperature: Experimental evidence and theoretical approach. *RSC advances*, 7(36), 22187-22196.
- [81] Kumar, Y., Sharma, A., Ahmed, M. A., Mali, S. S., Hong, C. K., & Shirage, P. M. (2018). Morphology-controlled synthesis and enhanced energy product (BH) max of CoFe_2O_4 nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 42(19), 15793-15802.
- [82] Bhosale, S. V., Ekambe, P. S., Bhoraskar, S. V., & Mathe, V. L. (2018). Effect of surface properties of NiFe_2O_4 nanoparticles synthesized by dc thermal plasma route on antimicrobial activity. *Applied Surface Science*, 441, 724-733.
- [83] Vasquez, R. P. (1998). Cu_2O by XPS. *Surface Science Spectra*, 5(4), 257-261.
- [84] Tao, X., Wu, Y., & Sha, H. (2018). Cuprous oxide-modified diatomite waste from the brewery used as an effective adsorbent for removal of organic dye: adsorption

- performance, kinetics and mechanism studies. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(10), 1-19.
- [85] Ponmudi, S., Sivakumar, R., Sanjeeviraja, C., Gopalakrishnan, C., & Jeyadheepan, K. (2019). Facile fabrication of spinel structured n-type CuAl_2O_4 thin film with nano-grass like morphology by sputtering technique. *Applied Surface Science*, 483, 601-615.
- [86] Liu, L., Mei, Z., Tang, A., Azarov, A., Kuznetsov, A., Xue, Q. K., & Du, X. (2016). Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO. *Physical Review B*, 93(23), 235305
- [87] Nian, J. N., Tsai, C. C., Lin, P. C., & Teng, H. (2009). Elucidating the conductivity-type transition mechanism of p-type Cu_2O films from electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 156(7), H567.
- [88] Maity, P., Mohammed, O. F., Katsiev, K., & Idriss, H. (2018). Study of the bulk charge carrier dynamics in anatase and rutile TiO_2 single crystals by femtosecond time-resolved spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(16), 8925-8932.
- [89] Che, H., Liu, C., Hu, W., Hu, H., Li, J., Dou, J., ... & Dong, H. (2018). NGQD active sites as effective collectors of charge carriers for improving the photocatalytic performance of Z-scheme $\text{gC}_3\text{N}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunctions. *Catalysis Science & Technology*, 8(2), 622-631.
- [90] Das, A., Patra, M., Bhagavathiachari, M., & Nair, R. G. (2021). Role of type II heterojunction in $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ nanodiscs for enhanced visible-light photocatalysis through the synergy of effective charge carrier separation and charge transport. *Materials Chemistry and Physics*, 263, 124431.

- [91] Ouyang, W., Teng, F., He, J. H., & Fang, X. (2019). Enhancing the photoelectric performance of photodetectors based on metal oxide semiconductors by charge-carrier engineering. *Advanced Functional Materials*, 29(9), 1807672.

APÉNDICE 1: MODELO DE SEIS FLUJOS

Notación

R = albedo (Probabilidad de absorción de un fotón) definido en la ec I. [-]

$p_s, p_{ar}, p_{ab}, p_{izq}, p_{der}$ = Probabilidad de que un fotón sea absorbido o dispersado hacia un lado, arriba, abajo, izquierda o derecha respectivamente [-]

$\Delta x, \Delta y, \Delta z$ = Dimensiones del cubo sobre el que se realiza el balance de radiación [m]

a_p = Área transversal de una partícula [m^2]

n_p = Número de partículas por unidad de volumen [m^{-3}]

$G, g_{ad}, g_{ab}, g_{ar}, g_{izq}, g_{der}, g_{atr}$ g_s = Flujo de radiación incidente sobre el volumen de radiación, radiación hacia adelante, abajo, arriba, izquierda, derecha, atrás y a los lados respectivamente [W/m^2]

β_λ = Coeficiente de extinción específico a longitud de onda λ [m^2/kg]

κ_λ = Coeficiente de absorción específico a longitud de onda λ [m^2/kg]

σ_λ = Coeficiente de dispersión específico a longitud de onda λ [m^2/g]

L = Longitud de la celda de cuarzo [m]

λ_0 = Trayectoria libre media del haz de luz [m]

C_m = Concentración de la suspensión fotocatalítica [kg/m^3]

a = Parámetro definido en la ec. X [-]

b = Parámetro definido en la ec. XI [-]

R_{corr} = Parámetro definido en la ec. XII [-]

G_0 = Flujo de radiación en la celda de cuarzo en $x=0$ [W/m^2]

G_L = Flujo de radiación en la celda de cuarzo en $x=L$ [W/m^2]

λ_{corr} = Trayectoria libre media del haz de luz corregida definida en la ec. XV [m]

γ = Parámetro adimensional definido en la ec. XVI [-]

El modelo de seis flujos, o six flux model (SFM) es una simplificación del comportamiento de la radiación en medios heterogéneos donde ocurre la dispersión y absorción de luz por partículas suspendidas, se asume que la radiación puede ser absorbida o dispersada a través de las seis direcciones de un cubo de dimensiones infinitesimales y se hacen las siguientes suposiciones:

- El espacio entre partículas es grande lo cual aplica a concentraciones bajas de fotocatalizador.
- Las partículas están distribuidas en el medio dispersante de forma aleatoria.

- El medio dispersante no absorbe ni las partículas emiten radiación.
- Cuando un fotón incide sobre una partícula, únicamente puede ser absorbido o dispersado con una probabilidad R y $1-R$ respectivamente, donde R representa el cociente entre el coeficiente de absorción y el de extinción:

$$R = \frac{\kappa_{\lambda}}{\beta_{\lambda}} \quad (\text{I})$$

- La dispersión puede ocurrir únicamente en las seis direcciones del cubo.
- La probabilidad de que la dispersión ocurra a los lados y arriba y abajo en el cubo es igual (Figura I), por lo tanto:

$$p_s = p_{arr} = p_{ab} = p_{izq} = p_{der} \quad (\text{II})$$

Para comenzar el análisis, se realiza un balance de radiación sobre un volumen ΔV donde índice radiación G y g como se indica en la figura I:

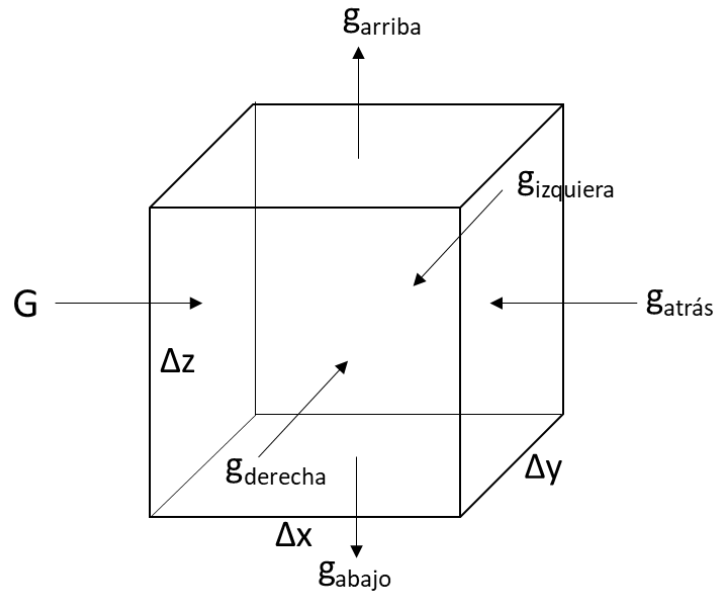


Figura I. Balance de radiación que se aplica sobre un elemento de volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$ hacia las seis direcciones de las caras del cubo.

Matemáticamente, el balance anterior se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \Delta y \Delta z G|_{x+\Delta x} &= \Delta y \Delta z G|_x - \Delta y \Delta z G(1-R)n_p a_p \Delta x - & (III) \\ \Delta y \Delta z G R(p_b + 4p_s)n_p a_p \Delta x &+ \Delta y \Delta x R g_{ab} R p_s n_p a_p \Delta z + \\ \Delta y \Delta x R g_{ar} R p_s n_p a_p \Delta z &+ \Delta x \Delta z R g_{izq} R p_s n_p a_p \Delta y + \\ \Delta x \Delta z R g_{der} R p_s n_p a_p \Delta y &+ \Delta y \Delta z R g_{atr} R p_s n_p a_p \Delta x \end{aligned}$$

Donde dividiendo la ecuación por el volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$ y tomando el límite cuando Δx tiende a cero se obtiene una ecuación diferencial ordinaria:

$$\frac{dG}{dx} = \frac{1}{\lambda_o} [G(Rp_f - 1) + 4g_s R p_s + g_{atr} R p_b] \quad (IV)$$

Siendo $\lambda_0 = 1/C_m \beta \lambda$.

De la misma forma, realizando un balance de radiación en la dirección opuesta tenemos:

$$\frac{dg_{atr}}{dx} = \frac{1}{\lambda_0} [(Rp_f - 1)g_{atr} - 4g_s Rp_s - GRp_b] \quad (V)$$

Las incógnitas en las ecuaciones IV y V son G , g_{atr} y g_s por lo que es necesario plantear una ecuación diferencial más donde se realice un balance de radiación a los lados del cubo, sin embargo; debido a que en las celdas de cuarzo el haz de luz incidente viaja solamente a través de la dirección x:

$$\frac{dg_s}{dy} = \frac{dg_s}{dz} = 0 \quad (VI)$$

Por lo tanto:

$$g_s = \frac{Rp_s}{1 - Rp_{ad} - Rp_{atr} - 2Rp_s} (G + g_{atr}) \quad (VII)$$

Sustituyendo las ecuaciones diferenciales ordinarias IV y V se obtiene el siguiente sistema de EDO:

$$\frac{dG}{dx} = \frac{a}{\lambda_0} (R_{corr} g_{atr} - G) \quad (VIII)$$

$$\frac{dg_{atr}}{dx} = \frac{a}{\lambda_0} (g_{atr} - R_{corr}G) \quad (\text{IX})$$

Con:

$$a = 1 - Rp_s - \frac{4R^2p_s^2}{1 - 4Rp_s} \quad (\text{X})$$

$$b = Rp_s + \frac{4R^2p_s^2}{1 - 4Rp_s} \quad (\text{XI})$$

$$R_{corr} = \frac{b}{a} \quad (\text{XII})$$

Al resolver las EDO VIII y IX con las condiciones de frontera:

$$G = 0 \quad \text{si} \quad x = 0 \quad (\text{XIII})$$

$$g_b = 0 \quad \text{si} \quad x = L$$

Se obtiene:

$$\frac{G_L}{G_o} = \frac{1}{(1 - \gamma)} \left(\frac{2\sqrt{1 - R_{corr}^2}}{1 + \sqrt{1 - R_{corr}^2}} \right) \exp\left(-\frac{L}{R_{corr}}\right) \quad (\text{XIV})$$

Donde el cociente G_L/G_o representa la transmitancia obtenida en la celda de cuarzo, finalmente, para el cálculo de la ecuación XIV es necesario el cálculo de los siguientes parámetros:

$$\lambda_{corr} = \frac{\lambda_o}{a\sqrt{1 - R_{corr}^2}} \quad (\text{XV})$$

$$\gamma = \frac{1 - \sqrt{1 - R_{corr}^2}}{1 + \sqrt{1 - R_{corr}^2}} \exp\left(-\frac{2L}{\lambda_{corr}}\right) \quad (\text{XVI})$$

APÉNDICE 2: ALGORITMO DE PROGRAMACIÓN PARA EL MODELO DE SEIS FLUJOS

En la figura II se muestra el diagrama de flujo del algoritmo utilizado para el ajuste de los coeficientes de absorción de las suspensiones fotocatalíticas.

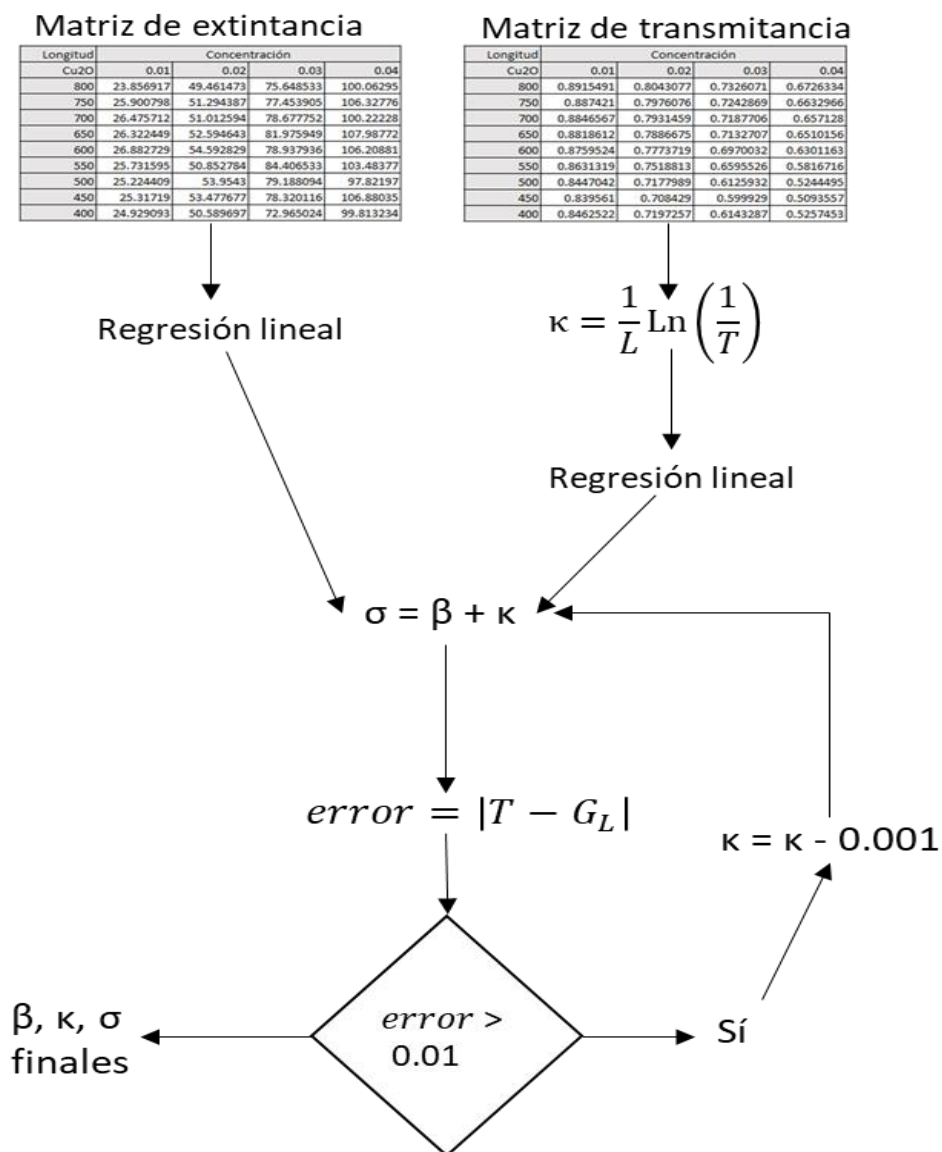


Figura II. Diagrama de flujo del algoritmo empleado para el cálculo de los coeficientes de absorción y dispersión de las suspensiones fotocatalíticas.

Se leen las matrices de los coeficientes de extinción y de la transmitancia, posteriormente se calcula para la transmitancia un coeficiente de absorción κ y se aplica una regresión lineal a ambos coeficientes a una longitud de onda dadas. Posteriormente se obtiene σ por diferencia y se calculan los parámetros para el modelo de seis flujos para obtener una transmitancia teórica G_L a una longitud de onda y concentración en particular, el valor obtenido se compara con la transmitancia T , si el error entre ambos es mayor a 0.01, se vuelve a repetir el cálculo de G_L hasta obtener un error igual o menor a este valor.