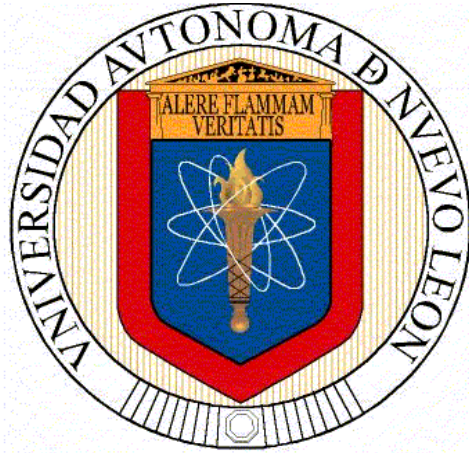


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**SÍNTESIS de $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ BIOMIMÉTICO PARA LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO POR VÍA FOTOELECTROQUÍMICA Y
FOTOCATALÍTICA**

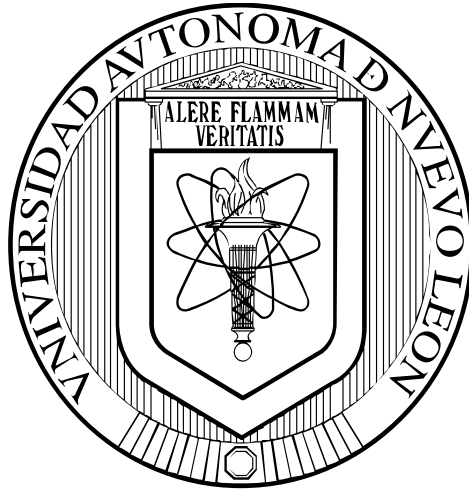
POR

OMAR ALI CARRASCO JAIM

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

MAYO 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL**



**SÍNTESIS de $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ BIOMIMÉTICO PARA LA PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO POR VÍA FOTOELECTROQUÍMICA Y
FOTOCATALÍTICA**

POR

OMAR ALI CARRASCO JAIM

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

MAYO 2015



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Oficio SDEP-161-2015

ING. LÁZARO VARGAS GUERRA

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

Estimado Ing. Vargas:

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

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

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

ATENTAMENTE,
"ALERE FLAMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria a 23 de abril del 2015

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ÁLVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado



SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO

C.c.p. Archivo.
Rtp.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIC

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil de la UANL
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado

Por este medio le comunico que el **LQI Omar Ali Carrasco Jaim**, estudiante de la Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental ha concluido satisfactoriamente su trabajo de tesis titulado **"Síntesis de $In_{2.77}S_4$ Biomimético para la Producción de Hidrógeno por vía Foelectroquímica y Fotocatalítica"**, por lo que no tengo inconveniente en solicitarle amablemente gire las instrucciones para dar paso a los trámites correspondientes y atender la solicitud del Examen de grado del LQI Carrasco para cumplir con los requisitos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra institución.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me despido quedando a sus órdenes.

ATENTAMENTE
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria, a 16 de abril del 2015

Dr. Christian Gómez Solís
Director de Tesis



"Educación de clase mundial,
un compromiso social"

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. C.P. 66455
Tel.: 1442 4400 Fax: 1442 4443
<http://www.fic.uanl.mx>



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIC

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil de la UANL
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado

En atención a su oficio en el que se me informa que fui designado como Evaluador de la Tesis "**Síntesis de $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ Biomimético para la Producción de Hidrógeno por vía Foelectroquímica y Fotocatalítica**", que presenta el LQI Omar Ali Carrasco Jaim, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis, dictamino que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular, le retiro mis distinguidas consideraciones y un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE
"ALERE FLAMMAM VERITATIS"
Cd. Universitaria, a 16 de abril del 2015

Dra. María Elvira Zarazúa Morín
Co-Director de Tesis



"Educación de clase mundial,
un compromiso social"

Ave. Universidad S/N Ciudad Universitaria
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. C.P. 66455
Tel.: 1442 4400 Fax: 1442 4443
<http://www.fic.uanl.mx>



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Dr. José Ricardo Gómez Romero
Profesor Emérito

Departamento de Química
División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Abril 16 del 2015

Dr. César Antonio Juárez Alvarado
Subdirector de Estudios de Posgrado
Facultad de Ingeniería Civil de la UANL
Presente.-

Estimado Dr. Juárez Alvarado

En atención a su oficio en el que se me informa que fui designado como Evaluador de la Tesis “**Síntesis de $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ Biomimético para la Producción de Hidrógeno por vía Fotoelectroquímica y Fotocatalítica**”, que presenta el **LQI Omar Ali Carrasco Jaim**, como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental, me permito informar a Usted que después de haber leído y evaluado la calidad de la tesis, dictamino que la misma es **APROBADA**.

Sin otro particular, le retiro mis distinguidas consideraciones y un afectuoso saludo.

ATENTAMENTE

Dr. José Ricardo Gómez Romero
Evaluador Externo

Unidad Iztapalapa

San Rafael Atlixco # 186, Col. Vicentina, México D.F., 09340, Apdo. Postal 55-534.

Tels.: (52-55) 58-04-4668, (52-55) 58-04-4669, Fax: (52-55) 58-04-4666, E.mail: gomr@xanum.uam.mx




COMPROBANTE DE CORRECCIÓN

Tesista: OMAR ALI CARRASCO JAIM

Tema de la tesis: SÍNTESIS DE In₂.77S₄ BIOMIMÉTICO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR VÍA FOTOELECTROQUÍMICA Y FOTOCATALÍTICA.

Este documento certifica la corrección DEFINITIVA
Del trabajo de tesis arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.

Recomendaciones adicionales: (NINGUNA)

Nombre y firma de quien corrigió: 
Arq. Ramón Longoria Ramírez


DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, a 27 de ABRIL de 2015

**SÍNTESIS de $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ BIOMIMÉTICO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO
POR VÍA FOTOELECTROQUÍMICA Y FOTOCATALÍTICA**

Aprobación de la tesis:

DR. CHRISTIAN GÓMEZ SOLÍS

Director de Tesis

DRA. MARÍA ELVIRA ZARAZÚA MORÍN

Co-Director de Tesis

DR. JOSÉ RICARDO GÓMEZ ROMERO

Evaluador Externo

DR. CÉSAR ANTONIO JUÁREZ ALVARADO

Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Omar Ali Carrasco Jaim

Fecha de graduación: Mayo 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título del estudio: SÍNTESIS DE $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ BIOMIMÉTICO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR VÍA FOTOELECTROQUÍMICA Y FOTOCATALÍTICA

Número de páginas: Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con especialidad en Ingeniería Ambiental.

Área de Estudio: Ingeniería Ambiental

Propósito y Método del Estudio: En este trabajo de tesis se propone al método biomimético como una ruta alternativa para incrementar la producción de hidrógeno de materiales fotocatalíticos. Para ello se desarrolló una metodología para la síntesis de $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético utilizando hojas de *Mimosa pudica* como plantilla. Los métodos de síntesis empleados para la obtención del material fueron hidrotermal y precipitación química. El material fue caracterizado por las técnicas de difracción de rayos X en polvos, microscopía electrónica de barrido (incluyendo análisis EDXS), espectroscopía ultravioleta-visible, fotoluminiscencia, análisis textural (método BET) y electroquímicas, incluyendo espectroscopía de impedancia electroquímica y voltametría lineal. Posteriormente fueron realizadas las pruebas de producción de hidrógeno a partir de la descomposición del agua utilizando para la vía fotocatalítica una lámpara de luz ultravioleta (254 nm), mientras que para la vía fotoelectroquímica un simulador solar con una lámpara de Xe heterocromática. Finalmente, se determinó el efecto que tiene el uso de las hojas de *Mimosa pudica* en la producción de hidrógeno del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$.

Contribuciones y Conclusiones: Los resultados de este trabajo permitieron obtener el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ por dos métodos diferentes a los reportados en la literatura. Además, utilizar las hojas de *Mimosa pudica* como plantilla en la síntesis de este $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ permitió modificar solo la morfología resultante, obteniendo microesferas porosas similares a las que existen en la superficie de la hoja y con ello, se logró incrementar la producción de hidrógeno del material. La caracterización del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético realizada permitió observar el efecto que produce utilizar la plantilla de *Mimosa pudica* en la morfología del material, encontrando que con este cambio se produce un desplazamiento en las bandas de conducción (BC) y de valencia (BV) del semiconductor, aumentando la eficiencia en la transferencia electrónica, así como una inhibición del proceso de recombinación del par hueco-electrón. Además, con esta morfología se incrementó el área superficial del material hasta 61.37 g/m^2 y 58.72 g/m^2 para las muestras InMA1-HT(β) e InMA0-PQ(β), respectivamente. En la evaluación fotocatalítica, las muestras preparadas utilizando la plantilla presentaron mejores resultados en comparación con las muestras que se prepararon sin ella. La muestra InMA1-HT(β) obtuvo un incremento de aproximadamente 3 veces más la producción de hidrógeno fotocatalítico respecto al material sin plantilla ($73.08 \text{ } \mu\text{mol/g}$ y $22.05 \text{ } \mu\text{mol/g}$, respectivamente), mientras que la muestra InMA0-PQ(β) obtuvo aproximadamente 7 veces más que el material sin plantilla ($53.79 \text{ } \mu\text{mol/g}$ y $8.26 \text{ } \mu\text{mol/g}$, respectivamente). Las pruebas fotoelectroquímicas indicaron un aumento exponencial en la producción de hidrógeno, logrando $8192.78 \text{ } \mu\text{mol/g}$ y $583.01 \text{ } \mu\text{mol/g}$ de hidrógeno para las muestras InMA1-HT(β) e InMA0-PQ(β), en comparación con los materiales preparados sin plantilla.

Dr. Christian Gómez Solís
Director de Tesis

Dra. María Elvira Zarazúa Morín
Co-Director de Tesis

DEDICATORIA

A mis padres,
por el apoyo que me han brindado
durante toda mi vida.

A mi hermana,
por su apoyo y comprensión

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, agradecerle de todo corazón a **Dios**, el alfa y omega de todo lo que hacemos. Gracias por darme la fortaleza para superar las duras pruebas del camino.

Agradezco también a quienes conmigo forman el grupo de investigación del departamento de Ecomateriales y Energía del Instituto de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León. A la **Dra. Leticia Myriam Torres Guerra** y al **Dr. Isaías Juárez Ramírez** por todo el apoyo brindado durante este tiempo, dentro y fuera del ambiente de trabajo.

Al **Dr. Christian Gómez Solís** por haberme dado la oportunidad de desarrollar este trabajo como su alumno de maestría. Por su apoyo y paciencia, sus enseñanzas, sus llamadas de atención, pero sobre todo por su amistad y confianza. Muchísimas gracias.

A la **Dra. Elvira Zarazúa Morín** le agradezco por todos sus comentarios, sus críticas constructivas y su buena vibra transmitida. Al **Dr. Juan Carlos Ballesteros** por sus críticas y comentarios siempre acertados, pero principalmente por su asesoría.

Especialmente a mis amigos y compañeros de laboratorio, las **M.C. Ali Huerta** y **LQI Magda Hernández**, así como a la **QFB Yazmín García**, gracias por siempre estar ahí. A mis nuevos amigos, los cuales conocí en el Instituto Helmholtz-Zentrum Berlin, y recuerdo con mucho cariño como **“My New Big International Family”**.

Por último, a **mi familia** por el apoyo incondicional que me ha brindado siempre. En todas las decisiones pasadas y futuras.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1

1.1 Problemática energética.....	1
1.2 Fuentes sustentables de energía	2
1.3 El hidrógeno como combustible.....	5
1.4 Rutas para producir hidrógeno a partir de la luz solar	7
1.5 Principios básicos en la generación del hidrógeno	8
1.5.1 Generación de hidrógeno fotocatalítico.....	8
1.5.2 Generación de hidrógeno fotoelectroquímico.....	10
1.6 Sulfuro de indio	11
1.7 Nuevas estructuras: la biomimética.....	15
1.8 Plantilla: la <i>Mimosa pudica</i>	20

CAPÍTULO 2

2.1 Materiales preparados por biomimética.....	25
2.2 Síntesis de $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$	32
2.3 Hipótesis	34
2.4 Objetivos	34
2.4.1 General.....	34
2.4.2 Particulares.....	34

CAPÍTULO 3

3.1 Técnicas analíticas.....	37
3.1.1 Técnicas espectrométricas.	37
3.1.2 Técnicas microscópicas.....	39
3.1.3 Técnicas espectroscópicas.....	41
3.1.4 Técnicas electroquímicas.....	42
3.1.5 Otras técnicas.....	45
3.2 Técnicas experimentales.....	47
3.2.1 Método hidrotermal.....	47
3.2.2 Método de precipitación química.....	49
3.3 Mimosa pudica.....	50
3.3.1 Tratamiento de las hojas de <i>Mimosa pudica</i>	50

3.3.2 Caracterización de las hojas de <i>Mimosa pudica</i>	51
3.4 $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético	51
3.4.1 Síntesis del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético por el método hidrotermal.	51
3.4.2 Síntesis del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético por el método de precipitación química.	52
3.4.3 Caracterización del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético.	53
3.5 Pruebas de hidrógeno	55
3.5.1 Evaluación fotocatalítica.	55
3.5.2 Evaluación fotoelectroquímica.	56
CAPÍTULO 4	
4.1 Nomenclatura de las muestras	60
4.2 Caracterización de las hojas de <i>Mimosa pudica</i>	61
4.2.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido.....	61
4.3 Caracterización del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético.....	62
4.3.1 Caracterización de difracción de rayos X (DRX).	62
4.3.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).....	64
4.3.3 Caracterización por fisisorción de nitrógeno (BET).	69
4.3.4. Caracterización por espectroscopía UV-Vis (UV-Vis).....	74
4.3.5 Caracterización por fotoluminiscencia (FL).	77
4.3.6 Caracterización electroquímica.	79
4.4 Pruebas de hidrógeno	89
4.4.1 Pruebas fotocatalíticas.....	89
4.4.2 Pruebas fotoelectroquímicas.....	93
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	98
REFERENCIAS	101
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Concentración de CO ₂ atmosférico.....	2
Figura 2. Estadísticas de la energía renovable.	3
Figura 3. Energía solar sobre la superficie terrestre.....	4
Figura 4. Ilustración esquemática de la disociación del agua vía fotocatalítica sobre la superficie de un semiconductor.	9
Figura 5. Ilustración de una celda fotoelectroquímica.	10
Figura 6. Diagrama de bandas de semiconductores de la familia de los calcogenuros.	12
Figura 7. Representación de la estructura cristalina del β -In ₂ S ₃	14
Figura 8. Diagrama de fase <i>T-x</i> del sistema In-S.	15
Figura 9. Diagrama de energía para la división del agua; a) sistema fotocatalítico Z, b) sistema convencional.	16
Figura 10. Esquema de los procesos en la fotosíntesis natural y artificial.	21
Figura 11. Abatimiento de las hojas de <i>Mimosa pudica</i>	22
Figura 12. Proceso de réplica de la morfología de las alas de mariposa en la síntesis de TiO ₂	26
Figura 13. Degradación fotocatalítica de cristal violeta con a) TiO ₂ cáscaras de uva, b) P25, c) TiO ₂ cáscaras de cebolla, d) TiO ₂ cáscaras de tomate.	27
Figura 14. Preparación de TiO ₂ a partir de cloroplastos extraídos de la planta de espinaca.	28
Figura 15. a) Espectro de absorción y b) Espectro de fotoluminiscencia del Au/TiO ₂ sintetizado con alas de mariposa.	29
Figura 16. Espectro de absorción UV-Vis del material Bi ₂ WO ₆	30
Figura 17. Eficiencia en la degradación fotocatalítica de rodamina B utilizando TiO ₂ preparado con la plantilla de polen.	31
Figura 18. Imágenes del precursor In _{2.77} S ₄ ; a) y b) MEB; c) y d) MET.....	32
Figura 19. Proceso de síntesis de los materiales del sistema Cu-In-S.	33

Figura 20. Difracción de rayos X producida por un cristal.	38
Figura 21. Esquema con los procesos inducidos cuando un haz de electrones incide sobre los niveles energéticos de un átomo: a) dispersión elástica de electrones, b) emisión de electrones secundarios y c) emisión de rayos X.	40
Figura 22. Voltamperograma cíclico obtenido para un proceso redox reversible.	43
Figura 23. Curva típica i-t para un sistema transitorio <i>On-Off</i>	44
Figura 24. Reactor hidrotermal.	52
Figura 25. Sistema fotocatalítico para la producción de hidrógeno.	56
Figura 26. Sistema fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno.	57
Figura 27. Imágenes MEB de la <i>Mimosa pudica</i>	61
Figura 28. Difractogramas del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ sintetizado por el método hidrotermal; muestras InMA1-HT y InMA1-HT(β).....	62
Figura 29. Difractogramas del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ sintetizado por el método de precipitación química; muestras InMA0-PQ y InMA0-PQ(β).	63
Figura 30. Imágenes de MEB de a) y b) <i>Mimosa pudica</i> ; c) y d) InMA1-HT; e) y f) InMA1-HT(β); g) y h) InMA0-PQ; i) y j) InMA0-PQ(β).	65
Figura 31. Mecanismo propuesto de crecimiento del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético.	67
Figura 32. Isotherma de adsorción-desorción para las muestras preparadas por el método hidrotermal.....	70
Figura 33. Distribución de tamaño de poro de las muestras preparadas por hidrotermal.	71
Figura 34. Isotherma de adsorción-desorción para las muestras preparadas por precipitación química.	72
Figura 35. Distribución de tamaño de poro de las muestras preparadas por precipitación química.	73
Figura 36. Espectros de absorción UV-Vis de las muestras.....	75
Figura 37. Espectro de emisión de fotoluminiscencia de las muestras preparadas por hidrotermal.	77

Figura 38. Espectro de emisión de fotoluminiscencia de las muestras preparadas por precipitación química.	78
Figura 39. Fotorespuesta de las muestras preparadas por el método hidrotermal.	79
Figura 40. Fotorespuesta de las muestras preparadas por precipitación química.	81
Figura 41. Voltamperogramas lineales de las muestras en una solución 0.3 M de TBAPF ₆ en acetonitrilo como electrolito soporte.	82
Figura 42. Diagrama de Nyquist de todas las muestras en Na ₂ SO ₄ 0.5 M a -0.5 V.	84
Figura 43. Análisis de Mott-Schottky para las muestras preparadas por hidrotermal.	85
Figura 44. Análisis de Mott-Schottky para las muestras preparadas por precipitación química.	86
Figura 45. Diagrama de bandas de las muestras preparadas por ambos métodos de síntesis.	87
Figura 46. Producción de hidrógeno fotocatalítico.	89
Figura 47. Ciclos sucesivos para la producción de hidrógeno fotocatalítico.	91
Figura 48. Prueba cronoamperométrica de las muestras preparadas por hidrotermal.	93
Figura 49. Prueba cronoamperométrica de las muestras preparadas por precipitación química.	94

LISTA DE TABLAS

Tabla I. Capacidad de generación de energía estimada de diferentes fuentes de energía renovable libre de carbón para el año 2050.	4
Tabla II. Productos textiles comerciales fabricados con diseños bioinspirados.	19
Tabla III. Nomenclatura utilizada para las muestras sintetizadas.	60
Tabla IV. Análisis de EDSX de las muestras preparadas.	67
Tabla V. Composición atómica de las muestras preparadas.	68
Tabla VI. Valores de área superficial específica.	73
Tabla VII. Valores de energía de banda prohibida.	76
Tabla VIII. Potenciales de oxidación y reducción de las muestras preparadas.	82
Tabla IX. Comparación de <i>band gap</i> obtenidos por dos métodos.	83
Tabla X. Posiciones de las bandas de conducción y valencia de las muestras preparadas por ambos métodos.	86
Tabla XI. Producción de hidrógeno fotocatalítico.	90
Tabla XII. Eficiencia en la producción de hidrógeno fotocatalítico en ciclos sucesivos.	92
Tabla XIII. Producción de hidrógeno fotoelectroquímico.	95

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática energética

Uno de los principales desafíos que enfrenta la humanidad en el siglo XXI es el de suministrar a la población mundial la energía suficiente para alcanzar el nivel de calidad de vida deseado. El consumo de energía de la población actual, de casi 7 billones de personas es 15 TW, y se estima que las cifras se incrementarán a 9 billones y 30 TW en el 2050. Los combustibles fósiles, que cubren aproximadamente el 85% de nuestro consumo energético, no serán capaces de abastecer este incremento y, a largo plazo, será sólo cuestión de las reservas disponibles [1, 2].

Con base en la actual tasa de consumo, las reservas disponibles se valoran en una cantidad para 150-400 años de crudo, 40-80 años de aceite, y 60-160 años de gas natural. Sin embargo, este tiempo se podrá hacer más corto debido a que las reservas se vuelven cada vez más difíciles de recuperar [3].

Una preocupación tal vez mucho más seria relacionada con el uso de combustibles fósiles, es el impacto al medio ambiente [4]. El punto principal en este aspecto es la emisión de gases de efecto invernadero, en particular el CO₂, y su contribución al calentamiento global [5]. Desde el inicio de la Revolución Industrial, el nivel del CO₂ en la atmósfera se ha incrementado de 280 a 394 ppm, y actualmente se eleva cerca de 2 ppm cada año.

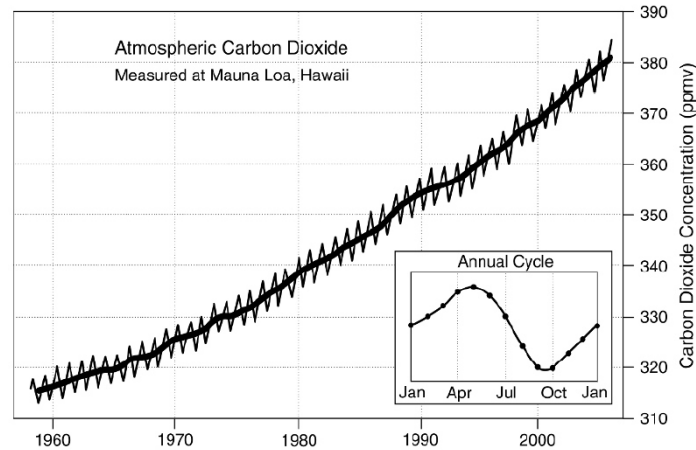


Figura 1. Concentración de CO₂ atmosférico [2].

De acuerdo con el Panel Internacional de Cambio Climático, el nivel de CO₂ superior a 450 ppm lleva consigo un alto riesgo de causar un calentamiento en más de 2°C [6]. Algunos modelos climáticos indican que esta acumulación de CO₂ eventualmente podría producir un calentamiento global comparable en magnitud, pero con signo contrario, a los efectos de la última edad de hielo [7]. Las consecuencias pueden ser impredecibles y catastróficas, como los huracanes y tsunamis recientes, que tendrán un impacto negativo severo en los ecosistemas y en la sociedad humana.

1.2 Fuentes sustentables de energía

A pesar de los esfuerzos realizados por implementar tecnologías renovables para suministrar energía con alta demanda, los combustibles fósiles continuarán teniendo un papel importante en las décadas venideras.

Actualmente, la energía renovable constituye sólo una pequeña fracción del total de la energía utilizada en diferentes partes del mundo, como se indica en la Figura 2 [8].

Por ejemplo, en el año 2002, sólo el 0.06% de la energía primaria en Estados Unidos provenía de fuentes renovables, y de esta cifra, sólo el 0.5% de la energía solar.

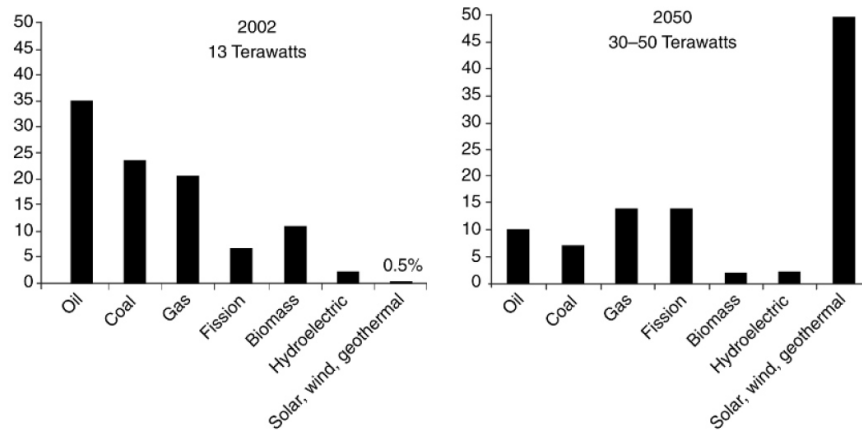


Figura 2. Estadísticas de la energía renovable [8].

Dicha situación debe cambiar por una en donde las emisiones de CO₂ son reguladas a niveles ambientales seguros. Esto es lo que el ganador del premio Nobel de Química en 1996, el Dr. Rick Smalley, refiere como el Reto Terawatt [9].

El Sol es la fuente de energía natural de la Tierra, que impulsa la circulación de corrientes del viento y de los océanos en todo el mundo, los ciclos de evaporación y condensación del agua que forman los ríos y lagos, los ciclos biológicos de la vida y de la fotosíntesis. La energía solar es la fuente de energía libre e inagotable que tenemos disponible y que tiene el potencial de proveer toda la energía que necesitamos [2]. Aproximadamente 1.2×10^5 TW de energía se liberan por encima de la atmósfera terrestre. A pesar de ello, ésta se ve disminuida. Cerca de 600-1000 TW llegan a la superficie terrestre en sitios disponibles para su captación y transformación [10].

Cubriendo 0.16% de la masa terrestre con sistemas de conversión de energía solar con el 10% de eficiencia, se pueden proveer 20 TW de energía, aproximadamente el doble del consumo mundial energético producido por combustibles fósiles [11].

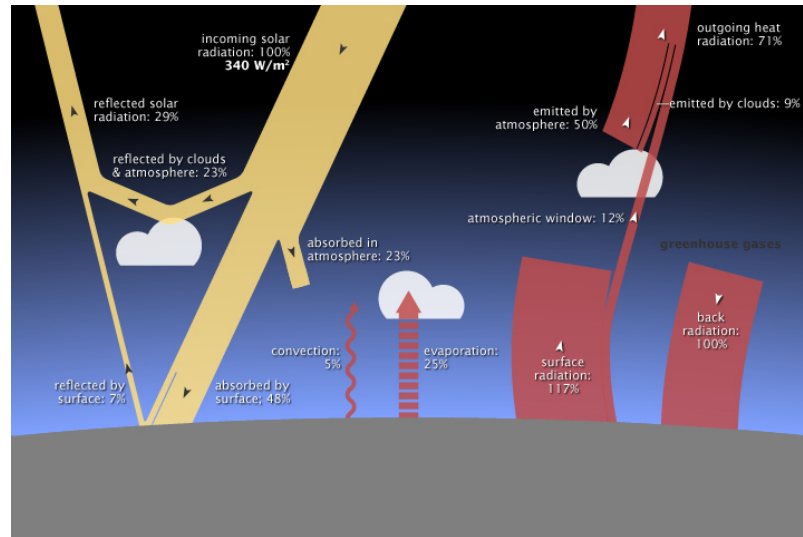


Figura 3. Energía solar sobre la superficie terrestre [10].

Considerando la cantidad total estimada de energía demandada para el año 2050, la energía adicional por año que se necesita por encima de los 12.8 TW producidos por combustibles fósiles no son alcanzables por ninguna de las opciones de energía renovable disponibles; como la biomasa, el viento, nuclear o hidroeléctrica [12].

Tabla I. Capacidad de generación de energía estimada de diferentes fuentes de energía renovable libre de carbón para el año 2050 [12].

Fuente	Potencia disponible (TW)	Descripción
Biomasa	7-10	Toda la masa de tierra cultivable del planeta debe ser usada, excepto el área que se ocupa para el hogar de 9 billones de personas.
Viento	2.1	Se tiene que capturar toda la Clase 3 (vientos de 5.1 m/s a 10 m sobre el suelo) de toda la masa terrestre con molinos de viento.
Nuclear	8	Requiere la construcción de 800 nuevas plantas nucleares.
Hidroeléctrica	1.5	Requiere el deterioro de todos los ríos disponibles.

La energía solar claramente es la fuente de energía renovable libre de carbón más grande entre todas las opciones de energías renovables que se tienen disponibles.

1.3 El hidrógeno como combustible

La energía solar puede ser procesada de diferentes maneras; por ejemplo, mediante conversión eléctrica, química o térmica [13, 14]. Sin embargo, este tremendo potencial que tiene para contribuir como fuente de energía libre de carbón, no puede competir con los combustibles fósiles debido a las perspectivas de costo y desempeño. Las celdas fotovoltaicas, que aparecieron hace varias décadas, sólo han sido utilizadas ampliamente en vehículos espaciales. En la vía terrestre, su aplicación ha sido limitada hacia puntos muy específicos en lugares donde la electricidad a bajo costo no es una opción. Actualmente, el costo objetivo de energía es de \$0.40 USD/Watt, el cual se proyecta en \$125 USD/m², requiriendo para ello de una conversión de aproximadamente 50% de eficiencia. Esta combinación costo-eficiencia requiere nuevas tecnologías fotovoltaicas [14, 15].

A medida que la contribución de la energía solar incrementa, se vuelve difícil para los sistemas eléctricos hacer frente al comportamiento intermitente propio de la naturaleza sobre la radiación solar (ciclos día/noche, nubes). Hasta cierto punto, las capacidades de almacenamiento actuales no serán suficientes en un futuro, por lo que tendrán que implementarse nuevas soluciones. Una de las posibilidades más atractivas es almacenar la energía solar en forma de combustible químico. La energía de un fotón proveniente de la luz visible está dentro de un intervalo de 1-3 eV, que corresponde a 100-300 kJ/mol, energía más que suficiente para llevar a cabo muchas reacciones de síntesis químicas [16]. Dentro de los combustibles químicos están incluidos: el hidrógeno, el metano, el metanol, la gasolina, el diésel, etc.

Una manera eficiente de aprovechar el CO₂ emitido a la atmósfera es capturarlo y reutilizarlo en la síntesis de combustibles químicos, utilizando la luz solar como fuente de energía. El reto más importante dentro de este procedimiento sería minimizar el gasto energético involucrado en la captura del CO₂ [17, 18, 19].

Basado en esta consideración, el aprovechamiento de la energía solar aplicado a la conversión del hidrógeno parece ser una alternativa más prometedora. La característica principal de usar hidrógeno como combustible es su naturaleza libre de contaminación. La combustión del hidrógeno, a diferencia de los combustibles fósiles, no genera CO₂. Cuando se produce su combustión en presencia de aire, el producto principal es agua con oxígeno, que se puede aprovechar directamente para producir electricidad [20].

El agua es una fuente muy abundante y conveniente para la producción del gas. Se estima que aproximadamente 3.5×10^{13} L de agua son necesarios para almacenar la energía que se utiliza en todo el mundo, en un año, en forma de hidrógeno (4.7×10^{20} J). Esto corresponde al 0.01% del agua de lluvia anual, o el 2×10^{-6} % de la cantidad total de agua en los océanos [21].

La reacción de disociación del agua se puede representar como se describe a continuación:



La media reacción de reducción es una transferencia sencilla de dos electrones, mientras que cuatro electrones están involucrados en la oxidación del agua para la formación del oxígeno. Además, el hidrógeno puede ser convertido rápidamente en energía eléctrica utilizando celdas y electrolizadores [22]. Esto ofrece una perspectiva

hacia una nueva infraestructura basada en la energía solar, energía eléctrica e hidrógeno.

1.4 Rutas para producir hidrógeno a partir de la luz solar

Existen diferentes maneras para obtener hidrógeno a partir de la disociación del agua empleando la luz solar; por ejemplo, conversión termoquímica, métodos fotobiológicos y fotosíntesis artificial, entre otros.

En la conversión termoquímica [23], el calor proveniente de la luz solar, de alrededor de 2000°C, se utiliza para llevar a cabo la fotodescomposición del agua, en presencia de un semiconductor. Los inconvenientes principales en este procedimiento son la selección y el control de los materiales capaces de trabajar bajo estas condiciones, además de los costos elevados requeridos para concentrar la luz solar. Los métodos fotobiológicos, por su parte, están basados en el uso de microorganismos fotosintéticos oxigénicos/anoxogénicos, bajo condiciones anaeróbicas [24]. Esta tecnología también es un método eficiente para generar hidrógeno a partir de agua residual, pero sigue presentando el problema de la formación de CO₂ como subproducto de la reacción.

La electrólisis del agua es otro método para producir hidrógeno. Es esencial la conversión de energía eléctrica en energía química en forma de hidrógeno, con oxígeno puro como otro producto útil de la reacción. Sin embargo, la electrólisis es un proceso mucho más costoso cuando se usa en gran escala, con respecto a las técnicas de producción basadas en combustibles fósiles [25].

Desde que Fujishima y Honda reportaron la disociación fotoelectroquímica del agua usando el TiO₂ como electrodo, en 1972, muchas investigaciones se han enfocado en

estudiar este proceso utilizando fotoelectrodos o fotocatalizadores [26]. Ambos procesos, fotocatalítico y fotoelectroquímico son similares a la fotosíntesis en las plantas, por ello, son considerados temas interesantes y prometedores.

Una de las principales ventajas de la disociación del agua vía fotoelectroquímica es que el hidrógeno y el oxígeno son producidos en electrodos separados. Esto evita las serias consideraciones de seguridad y permite una fácil separación de los gases producidos sin necesidad de utilizar otro método, que incremente los costos de operación. En la última década, la fotocatalisis, por su parte, no sólo se ha vuelto mucho más atractiva para producir hidrógeno y oxígeno usando fuentes renovables de energía, sino también para realizar diversas síntesis orgánicas, junto con el tratamiento y purificación de agua y aire, con sus respectivos beneficios ambientales [27]. La división del agua por fotocatalisis presenta ventajas sobre la fotoelectroquímica, destacando una alta simplicidad de operación.

En ambos sistemas, la estructura del semiconductor juega el papel más importante en la generación eficiente del hidrógeno [28].

1.5 Principios básicos en la generación del hidrógeno

1.5.1 Generación de hidrógeno fotocatalítico.

El proceso de la fotocatalisis sobre la superficie del semiconductor incluye tres etapas importantes: 1) la absorción de fotones con energía excedente al band gap del semiconductor, permitiendo la generación de los pares hueco-electrón; 2) la separación de cargas seguida por la migración de éstos transportadores fotogenerados en las partículas del semiconductor, y 3) las reacciones químicas en la superficie entre éstos transportadores con diferentes compuestos, por ejemplo la molécula de agua [29].

Cuando un semiconductor es usado para romper la molécula de agua, la posición energética de su banda de conducción debe ser más negativa que el potencial de reducción del agua para producir hidrógeno; por otro lado, la banda de valencia debe ser más positiva que el potencial de oxidación del agua para producir oxígeno.

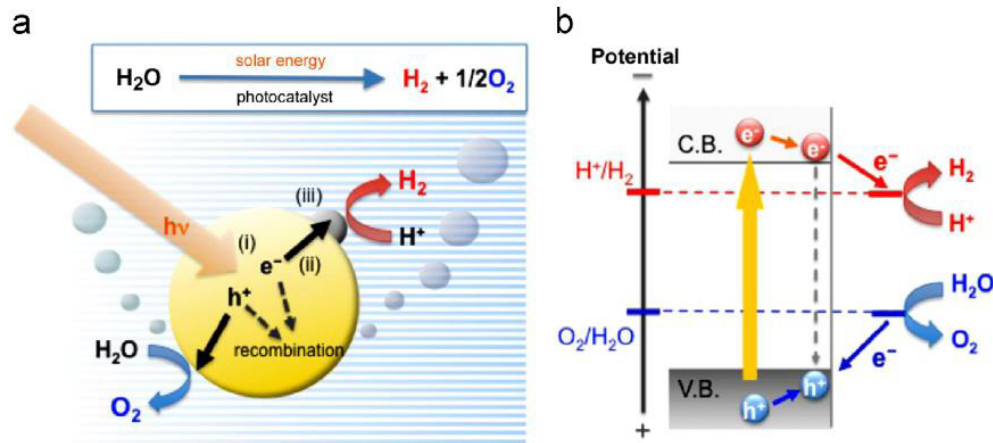


Figura 4. Ilustración esquemática de la disociación del agua vía fotocatalítica sobre la superficie de un semiconductor [30].

Los procesos individuales involucrados en la generación fotocatalítica del hidrógeno se ilustran en la Figura 4, e incluyen la absorción de la luz por parte del semiconductor, la generación de las cargas (huecos y electrones), la recombinación y separación de estas cargas, la migración de los huecos y electrones, así como su captura y transferencia hacia moléculas de agua u otros compuestos. Todos estos procesos afectan la producción final de hidrógeno de todo el sistema. La cantidad total de hidrógeno generado se determina por la cantidad de electrones excitados en la interface agua/semiconductor donde se lleva la reducción del agua [30].

Después de que se crean los pares hueco-electrón, la recombinación de las cargas y los procesos de separación/migración se vuelven procesos competitivos dentro del semiconductor, por lo que afectarán la eficiencia de la reacción [31]. La recombinación

de cargas reduce el número de pares hueco-electrón, emitiendo luz o generando fonones. Esto incluye la recombinación superficial y la denominada *bulk*, clasificándose como procesos de desactivación, siendo inefectivos para la disociación del agua [32].

1.5.2 Generación de hidrógeno fotoelectroquímico.

En la Figura 5 se muestra un diagrama de energía de una celda fotoelectroquímica basada en un fotoánodo simple y un metal como contra-electrodo. El componente principal de la celda fotoelectroquímica es el semiconductor, que convierte los fotones incidentes en pares hueco-electrón. Estos pares hueco-electrón son separados por un campo eléctrico dentro del semiconductor. Los electrones fotogenerados son arrastrados hacia la parte posterior conductora donde se realiza el contacto, y son transportados al contra electrodo de metal a través de un cable externo. En el metal, los electrones reducen el agua para formar hidrógeno. Los huecos fotogenerados son arrastrados hacia la interface semiconductor/electrolito, donde propician la oxidación del agua para formar oxígeno [33].

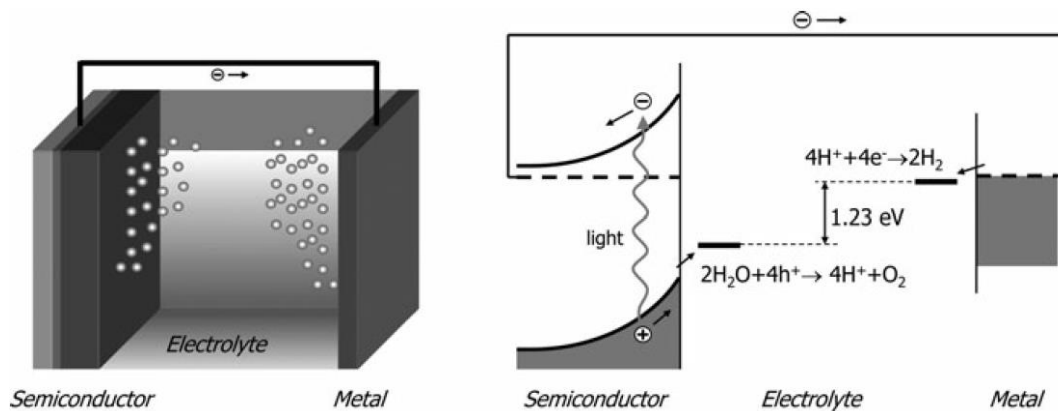
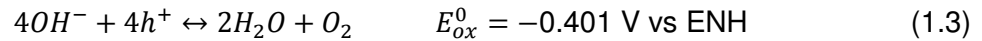
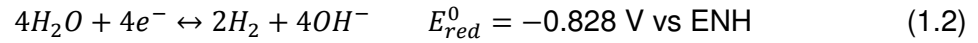
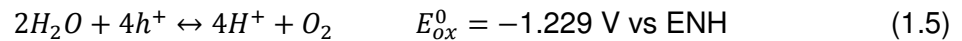
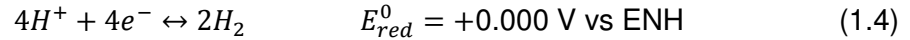


Figura 5. Ilustración de una celda fotoelectroquímica [33].

Para un electrolito alcalino, las reacciones de reducción y oxidación pueden ser descritas como:



Para un ambiente ácido, las reacciones apropiadas se pueden obtener sustrayendo o añadiendo protones e iones hidroxilo a la reacción de disociación del agua.



El cambio de la energía libre de Gibbs para la reacción total de la disociación del agua es dada por la expresión:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (1.6)$$

A una temperatura de 298 K y concentración estándar (1 mol/L), el voltaje de la celda fotoelectroquímica ΔE de -1.229 V corresponde al cambio de la energía libre de Gibbs de 237 kJ/mol H_2 , indicando que la reacción de disociación del agua termodinámicamente es forzosa, caso muy diferente de las reacciones fotocatalíticas, por ejemplo la fotodegradación de contaminantes orgánicos, donde el cambio de la energía libre de Gibbs es negativo [34].

1.6 Sulfuro de indio

Una amplia variedad de semiconductores han sido utilizados como fotocatalizadores bajo radiación ultravioleta. Basados en las propiedades de sus configuraciones electrónicas, estos fotocatalizadores se pueden clasificar en cuatro grupos:

1. Óxidos metálicos d^0 (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+})
2. Óxidos metálicos d^{10} (In^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+})

3. Óxidos metálicos f^0 (Ce^{4+})
4. Óxidos no metálicos.

Aunque más de 100 sistemas fotocatalíticos basados en óxidos metálicos hayan sido reportados como efectivos para la división del agua, la mayoría de ellos requieren el uso de luz ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) debido al gran *band gap* que presentan [35]. Sin embargo, es esencial utilizar eficientemente la luz visible para producir el hidrógeno en gran escala, y con ello, el desarrollo de fotocatalizadores apropiados.

Hasta principios del año 1990, sólo se conocía que algunos óxidos metálicos y algunos calcogenuros eran fotocatalíticamente activos bajo la luz visible. Dentro de los calcogenuros, el CdS es probablemente el sulfuro metálico más estudiado, ya que teóricamente parece ser el fotocatalizador más adecuado para la reacción de disociación del agua, debido a su *band gap* suficientemente pequeño para absorber luz visible, de 2.4 eV [36].

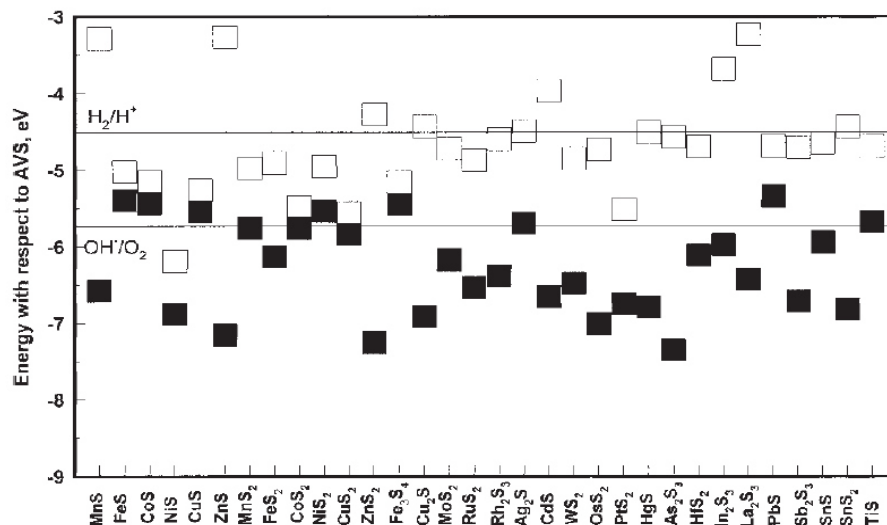


Figura 6. Diagrama de bandas de semiconductores de la familia de los calcogenuros [36].

El potencial de su banda de valencia es suficientemente elevado para reducir el agua, y el potencial de su banda de conducción es adecuado para la oxidación de la

misma, como se muestra en la Figura 6. Sin embargo, la irradiación prolongada al material provoca la fotocorrosión del CdS en iones Cd^{2+} y S^{2-} , especies más susceptibles a la oxidación que el agua, causando la degradación del mismo fotocatalizador [37].

Debido a la alta toxicidad del CdS, se han estudiado otras opciones para sustituir el uso de este semiconductor. Dentro de los materiales más prometedores se encuentra el In_2S_3 , un semiconductor de la familia de los calcogenuros con propiedades interesantes para la optoelectrónica, electrónica y fotovoltaica. Con base en estas propiedades, la aplicación del semiconductor ha sido desarrollada en muchas áreas, como la preparación de fósforos rojos y verdes en las televisiones, la degradación fotocatalítica de colorantes y como capa *buffer* en la preparación de celdas solares de tipo CuInS_2 [38].

El In_2S_3 es un semiconductor tipo n perteneciente al grupo III-VI, con un *band gap* de 2.0 a 2.2 eV. A presión atmosférica cristaliza en tres fases diferentes: la fase $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ (estructura cúbica), $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (estructura cúbica y hexagonal de tipo espinela) estable a temperaturas por debajo de 420°C , y $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ (estructura trigonal) obtenida a temperaturas mayores a 750°C . Ambas fases, α y β se describen como estructuras tipo espinelas; donde, por ejemplo en $[\text{Al}_2]\text{MgO}_4$, los átomos de Al ocupan todos los sitios octaédricos y los átomos Mg los sitios tetraédricos.

Contrariamente al caso de una estructura normal de espinela, un tercio de los sitios tetraédricos permanece vacío, que conduce a la fórmula un compuesto cuasi-cuaternario: $[\text{In}_2]_{\text{Oh}}[\text{In}_{2/3}\square_{1/3}]_{\text{Td}}\text{S}_4$ (\square son los sitios vacantes y Td y Oh representan los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente) [39], mostrado en la Figura 7.

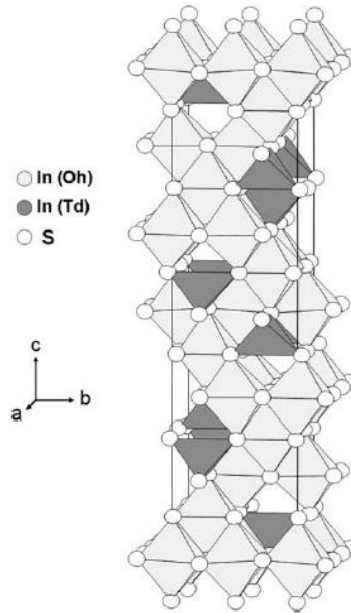


Figura 7. Representación de la estructura cristalina del β - In_2S_3 [39].

Al mismo tiempo, existe poca información sobre el número de fases reales del sistema In-S junto con su respectiva estequiometría. Muchos son los factores que impiden hacer un mapeo correcto del diagrama de fases del sistema, entre los cuales: 1) la facilidad de obtener estados metaestables en el sistema, y 2) la existencia de un gran número de fases en un nivel muy cercano de concentraciones, son los más importantes.

Actualmente se ha confirmado la existencia de siete fases, indicadas en la Figura 8, que son InS (baja temperatura), InS (alta temperatura), In_6S_7 , $\text{In}_{3-d}\text{S}_4$ ($\text{In}_{2.8}\text{S}_4$), In_2S_3 (baja temperatura) e In_2S_3 (alta temperatura); para las cuales, la composición se encuentra en un intervalo de 50-60% mol S [40].

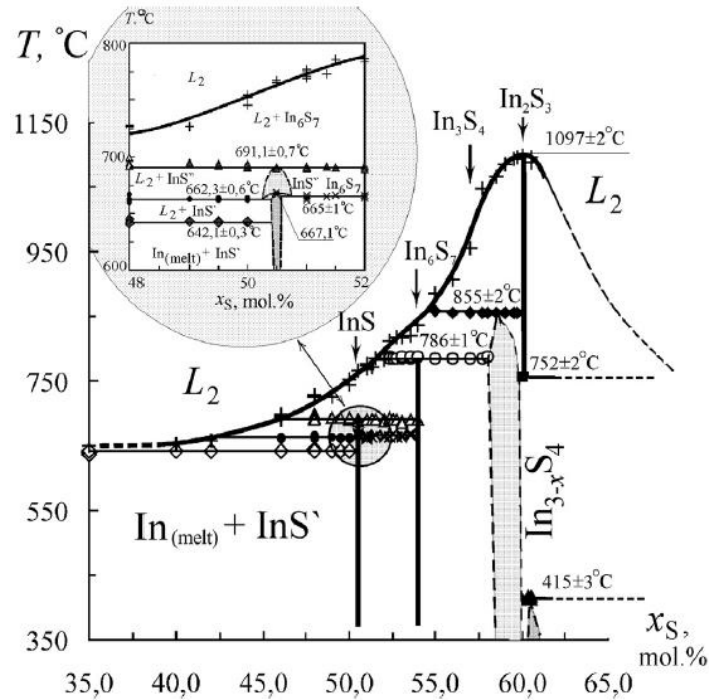


Figura 8. Diagrama de fase T - x del sistema In-S [40].

Se conoce que la fase estequiométrica In_2S_3 ha sido utilizada para procesos fotocatalíticos de degradación de colorantes y producción de hidrógeno. Además, que la variación de la estructura cristalina entre sus diversos polimorfos tiene efectos significativos en la eficiencia de la reacción [38, 41]. Composicionalmente, esta fase tiene un 60% mol S y 40% mol In, por lo que existe un grado pequeño de diferencia en composición respecto a otras fases, como por ejemplo $\text{In}_{3-x}\text{S}_4$, que se encuentra entre aproximadamente el 59% mol S y el 41% mol In [38].

1.7 Nuevas estructuras: la biomimética

Existen dos enfoques importantes que se han utilizado para aumentar la eficiencia de la reacción de disociación del agua bajo luz visible. El primer enfoque es aplicar el mecanismo de fotoexcitación entre dos semiconductores, denominado sistema

fotocatalítico Z, inspirado en la fotosíntesis natural de las plantas, mostrado en la Figura 9a. En este sistema, las reacciones de división del agua ocurren en dos partes: una para la evolución de hidrógeno y la otra para la evolución de oxígeno, que se combinan usando un par redox en la solución. Para la evolución del hidrógeno en el semiconductor, los electrones excitados reducen la molécula de agua a hidrógeno mientras que los huecos en la banda de valencia oxidan al agente reductor a su forma oxidada. Este sistema requiere menor energía, permitiendo que la luz visible sea aprovechada eficientemente, en comparación con sistemas fotocatalíticos convencionales [42].

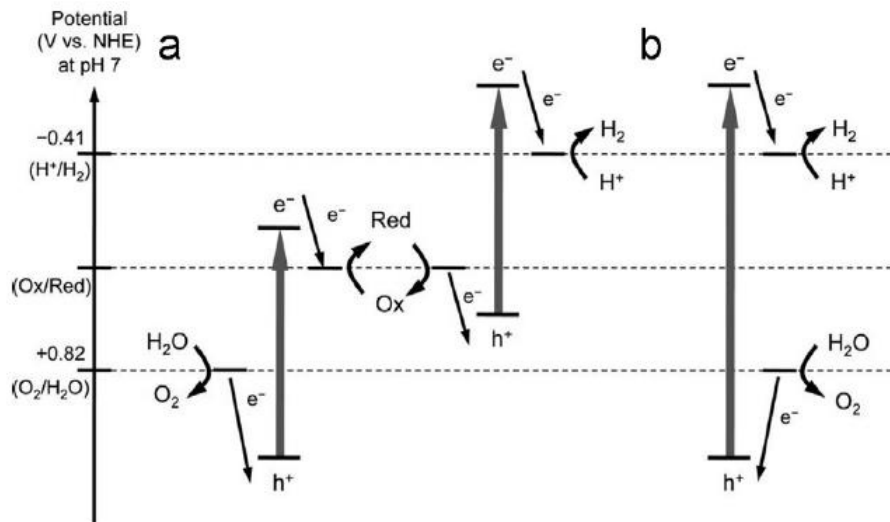


Figura 9. Diagrama de energía para la división del agua;
a) sistema fotocatalítico Z, b) sistema convencional [42].

El segundo enfoque hace mención a la respuesta de un solo semiconductor, como se indica en la Figura 9b. Debido a que sólo algunos semiconductores pueden absorber la luz visible y tienen el potencial suficiente para producir hidrógeno y oxígeno, se necesita encontrar otras maneras de satisfacer estos requerimientos de un *band gap* pequeño, preferentemente menor que 3 eV, estabilidad química frente a la

irradiación, además de tener bandas de conducción y de valencia adecuadas para la evolución de los gases. Algunos métodos que se han empleado incluyen la utilización de donadores de electrones [43], hibridación de orbitales O_{2p} [44], y la formación de soluciones sólidas [45]. Por otra parte, el diseño de estructuras especiales que favorezcan una elevada área superficial de contacto y una mejor captación de la luz, está recibiendo especial interés por su potencial aplicación en distintos campos tecnológicos [46].

Los sistemas biológicos forman una gran variedad de estructuras complejas con funciones específicas que les ayudan a adaptarse y sobrevivir al ambiente que los rodea. La relación entre estas estructuras bien definidas y organizadas dentro las especies biológicas, está encaminada por el flujo de energía y materia. Todos los organismos biológicos y los sistemas naturales se mantienen por este flujo. Por lo tanto, los materiales de la naturaleza revelan una estrecha relación con las funciones de conversión, captura, transporte y almacenamiento de energía [47].

La naturaleza siempre ha servido como modelo de imitación e inspiración para los humanos en el deseo de mejorar sus vidas. Adaptando mecanismos y características naturales, las investigaciones científicas han ayudado a entender los fenómenos asociados con los principios básicos en la resolución de muchos de los problemas de ingeniería, concluyendo en el desarrollo de nuevos dispositivos o en la mejora de su desempeño y funciones [48]. A través de la evolución, la naturaleza ha experimentado con principios de física, química, ingeniería mecánica, ciencia de los materiales y muchos otros campos que se relacionan con la ciencia y la ingeniería, y es en esta medida, que la biología ha creado y continúa creando soluciones efectivas que ofrecen grandes modelos de imitación o que sirven de inspiración para desarrollar nuevos métodos ingenieriles, procesos, materiales, algoritmos, etc.

La biomimética surge entonces como una herramienta para entender la relación entre los diseños propios de la naturaleza y los diseños creados por el hombre, utilizando métodos científicos de investigación y análisis a micro y nanoescala. De este modo, se define a la biomimética como el estudio de la formación, estructura o función de materiales producidos biológicamente, como las enzimas, y mecanismos y procesos biológicos específicos, como la fotosíntesis, con el propósito de sintetizar productos similares con mecanismos artificiales que imitan a los naturales [49]. No obstante, algunos autores prefieren utilizar el término bioinspirado para relacionar este proceso de imitación o emulación de modelos naturales.

A través de los años, la biomimética ha existido en el trabajo de ingenieros, arquitectos y científicos que trataron de imitar los diseños presentes en la naturaleza para desarrollar espléndidos y memorables inventos en la historia de la humanidad. La inspiración en el esqueleto humano y la fina estructura de los huesos soportando grandes cargas de peso con mucha estabilidad, permitió a Gustavo Eiffel evocar el diseño de la famosa torre Eiffel en París [50].

Los dispositivos que emergen de esta manera, buscan su integración en la vida diaria, por ejemplo en sensores inteligentes, nuevas celdas solares y electrónicos avanzados, definiendo así una nueva era de progreso científico. En este contexto, se puede mencionar el caso de los textiles inteligentes, por ejemplo, siendo un área importante de desarrollo científico y tecnológico por su gran potencial de comercialización e intereses públicos. Como se muestra en la Tabla II, existen actualmente productos en el mercado que están basados bajo estos principios.

Otra de las maneras en las que se trata de imitar a la naturaleza para lograr su comprensión, se encuentra la realidad virtual, simulaciones y la réplica de las estructuras de los materiales, debido a que son empleadas como términos que proveen

una clara descripción de la funcionalidad. Las estructuras son ampliamente imitadas, por ejemplo, el caso del panal de abejas. Éste es utilizado por las abejas como un modelo eficiente de empaquetamiento, sirviendo como lugar de resguardo, diferente del uso aplicado en la industria aeroespacial por el bajo peso y alta resistencia que se encuentra en ese arreglo específico. En ambos casos, tanto en el biológico para las abejas como para la industria aeroespacial, es la misma estructura que se presenta en el diseño [51].

Tabla II. Productos textiles comerciales fabricados con diseños bioinspirados [50].

Descripción	Propiedad Bioinspirada	Mecanismo	Producto
Repelente al agua, autolimpieza	Repelente al agua por efecto de la planta de loto	Nanocilindros como superficie repelente al H ₂ O	Schoeller®-WB-formula, canyon@Nanotex swela®.
Protección UV	Manchas oculares de algas como unidades de bloqueo sensibles a la radiación UV	Semiconductor de TiO ₂ , ZnO y SiO ₂	SunArt™
Tela sensible	Características sensitivas de la planta <i>Mimosa pudica</i>	Tecnología de Philips que integra materiales y electrónica textil	SKIN™
Ropa inteligente	Conos de pino	Esquiada con paneles de calor, controles de usuario y control de energía	HEATwear™
Ropa de camuflaje	Piel de camaleón	Patrones de color diseñados con colorantes específicos y tejidos selectivos	ULTRA FORCE™

En la actualidad existen investigaciones de una amplia variedad de estructuras biológicas con morfologías complejas que han sido estudiadas como modelo de imitación para la síntesis de materiales. Dentro de estas especies, se encuentran bacterias [52], membranas de huevo [53], polen [54], alas de mariposa [55], diatomeas [56] y hojas [57].

1.8 Plantilla: la *Mimosa pudica*

Una hoja natural es una sinergia de estructuras muy complejas y componentes específicos que llevan a cabo la fotosíntesis, proceso en el cual se capta y aprovecha la luz solar de manera eficiente convirtiéndola en energía química [58]. Basado en esto, la superficie de la hoja representa el modelo ideal de imitación para el aprovechamiento de la luz solar. Se ha demostrado que en las hojas se unen y definen perfectamente las estructuras en niveles bien elaborados, que resultan en materiales con alta porosidad, alta conectividad y áreas superficiales grandes para el transporte de materia [59].

La superficie de las hojas de las plantas está constituida por una estructura que favorece la captación de la luz solar, debido a varios procesos optimizados a través de la evolución:

1. Luz enfocada por lentes como células epidérmicas;
2. Difracción múltiple y absorción de la luz dentro de la estructura porosa;
3. Propagación de la luz en células columnares a través de la parénquima vegetal actuando como guía de la luz;
4. Mejoramiento de la intensidad y dispersión de la luz por la poca regularidad de las células mesofílicas por su arreglo en forma de esponja;

- Captación eficiente de la luz y una rápida separación de cargas sobre el área superficial de las capas nanométricas de tilacoides cilíndricos del cloroplasto.

Con el fin de aprovechar el sistema fotosintético natural que existe en la superficie de las hojas de las plantas, es necesario que para un sistema artificial ambos tengan la misma estructura, para promover una captación de la luz eficiente y una separación de cargas funcional análoga, que pueda absorber los fotones incidentes y transferir esta energía a una interface donador/aceptor, como se muestra en la Figura 10 [60, 61].

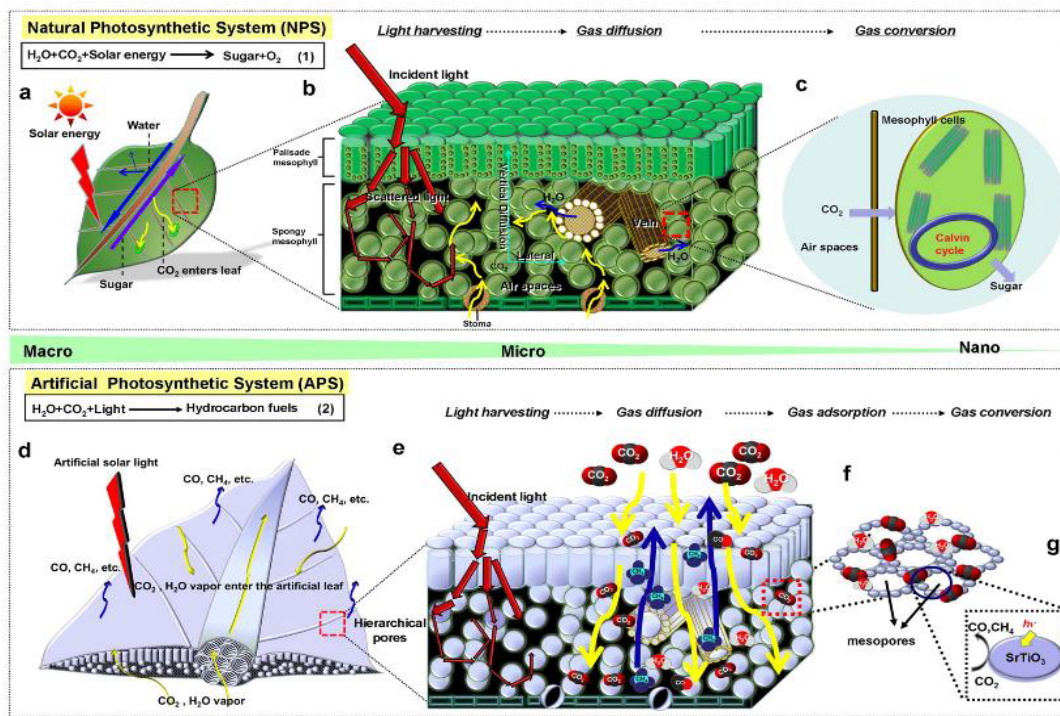


Figura 10. Esquema de los procesos en la fotosíntesis natural y artificial [60].

Algunas plantas, por ejemplo el *Helianthus annuus*, mejor conocido como girasol, presentan una extraordinaria habilidad que consiste en dirigir la posición de las hojas en dirección al Sol, durante el día, controlando la absorción de la luz, mejorando la velocidad de la fotosíntesis. Este conjunto de movimientos se conoce como heliotropismo. El fenómeno es realizado por células motoras, ubicadas en la

parénquima cortical, en un segmento flexible ubicado debajo de la flor, llamado pulvínulo. Las células motoras se especializan en bombear iones K^+ y Cl^- , además de otros iones, dentro de los tejidos de las hojas cambiando la presión ejercida dentro de las paredes de las células, llamada también presión de turgencia. El heliotropismo no es exclusivo de los girasoles. Se ha encontrado que el algodón, la soya y el garbanzo son algunas de las plantas más conocidas que también exhiben este movimiento.

Por otra parte, existen respuestas que se producen en dirección independiente a la dirección del estímulo. Estos movimientos se denominan movimientos násticos. Los movimientos násticos más frecuentes son los movimientos nocturnos de los ritmos circadianos, los cuales constituyen los movimientos de subida y bajada de las hojas en respuesta a los ritmos diarios de luz y oscuridad, con las hojas orientadas verticalmente en la oscuridad y horizontalmente en la luz [62].

Los movimientos násticos que se producen al tocar una planta se conocen con el nombre de movimientos tigmomásticos. Este tipo de movimientos son muy típicos de la *Mimosa pudica*, conocida como planta sensitiva, cuyos folíolos y a veces hojas enteras, se abaten al ponerse en contacto con algún cuerpo, mostrado en la Figura 11. También es un mecanismo de defensa ante depredadores, puesto que al replegarse en un gran porcentaje parece ser una planta mustia o marchita [63].

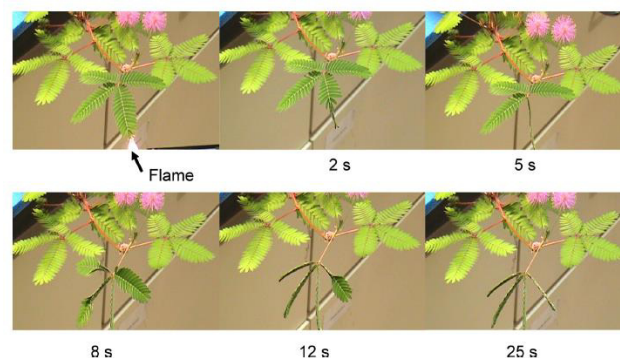


Figura 11. Abatimiento de las hojas de *Mimosa pudica* [63].

Al igual que los movimientos nocturnos, esta respuesta es el resultado de un cambio súbito de la presión de turgencia de las células del pulvínulo en la base de las hojas [64].

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

Los materiales bioinspirados son materiales sintéticos fabricados para imitar la estructura y las propiedades mecánicas de los materiales biológicos. Su diseño está basado en fenómenos puramente biológicos. En años recientes, las investigaciones se han enfocado en fabricar estructuras a nivel multiescala, para integrar funciones y fenómenos a través de la biomimética [49, 65, 66].

2.1 Materiales preparados por biomimética

En la búsqueda bibliográfica no se han reportado trabajos donde hayan utilizado hojas de *Mimosa pudica* como plantilla. Sin embargo, se resumen algunos materiales preparados por el método biomimético en los cuales se describe el efecto producido en las propiedades destinadas a aplicaciones relacionadas con la absorción de la luz.

En 2010, Liu y col. [67] sintetizaron el TiO_2 por ultrasonido utilizando alas de mariposa que sirvieron como plantilla. Las alas se lavaron con HCl al 6% y NaOH al 10%, para posteriormente ser sumergidas en la solución de etanol/ TiCl_4 /P123 y empezar con el tratamiento de ultrasonido por un período de 2.5-3 horas (20kHz, 600 W). Finalmente, las alas de mariposa se lavaron nuevamente con etanol y se calcinaron a una temperatura de 450°C por 3 horas. Determinaron que el TiO_2

sintetizado por este método presentaba la morfología característica laminar de las alas de mariposa, con crestas de aproximadamente 50 nm de diámetro. Además, se observó un incremento en el área superficial ($57.7 \text{ m}^2/\text{g}$), en la absorción de la luz en el intervalo del visible (400-500 nm) y una disminución del *band gap* a 2.94 eV, en comparación con el TiO_2 sin plantilla y el TiO_2 comercial, atribuyéndolo a la combinación del TiO_2 con la morfología biológica bien definida y distribuida de las alas de la mariposa.

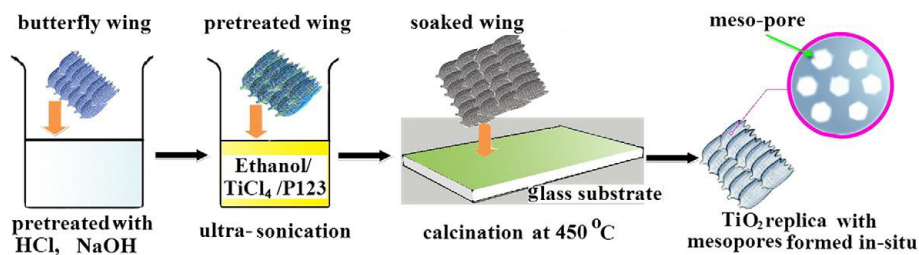


Figura 12. Proceso de réplica de la morfología de las alas de mariposa en la síntesis de TiO_2 [67].

En 2010, Miao y col. [68] utilizaron TiO_2 sintetizado con plantillas de cáscaras de tomate, cebolla, uvas y ajos, en la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos como cristal violeta, bajo luz ultravioleta. El proceso de síntesis se llevó a cabo de la siguiente manera: las cáscaras se removieron de forma manual, y se les dio un tratamiento con HCl. Posteriormente, se lavaron con agua y 2-propanol, hasta tenerlas completamente secas, para sumergirlas en una solución de tetraisopropóxido de titanio al 5% en 2-propanol y aplicar un tratamiento de ultrasonido (60kHz, 320 W) por 30 minutos. Se dejaron sumergidas por 12 horas y para finalizar, se filtraron y lavaron con agua destilada, para aplicar una calcinación a 450°C por 4 horas y obtener el producto final. Reportaron que las muestras de TiO_2 obtenidas mediante este método exhibieron morfologías similares a las alas de mariposa. Las pruebas de degradación señalan que la actividad fotocatalítica del TiO_2 sintetizado con las cáscaras de uva como plantilla fue

la muestra con un mayor porcentaje de degradación, respecto al P25 y un comportamiento similar al mismo, al obtenerse 98% y 92%, respectivamente.

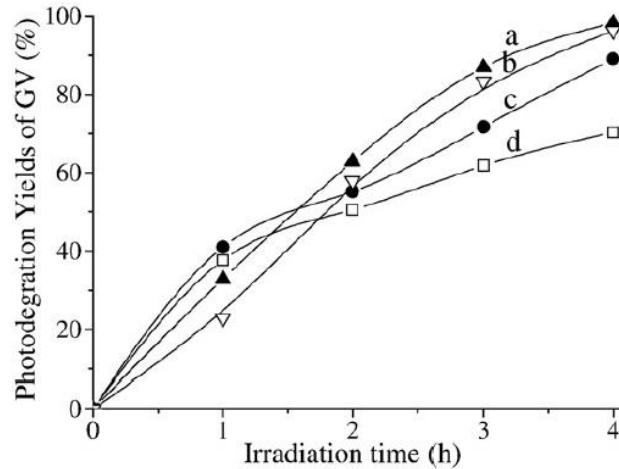


Figura 13. Degradación fotocatalítica de cristal violeta con a) TiO₂ cáscaras de uva, b) P25, c) TiO₂ cáscaras de cebolla, d) TiO₂ cáscaras de tomate [68].

En 2011, Liu y col. [69] sintetizaron TiO₂ por el método de ultrasonido, empleando los cloroplastos contenidos en las hojas de espinaca como plantilla. Estas hojas de espinaca se colocaron primeramente en una mezcla de solventes para extraer los cloroplastos. Terminado esto, se colocaron en una solución de TiCl₄/etanol y se procedió a realizar el tratamiento con ultrasonido por 2 horas (20 kHz, 100W). Para finalizar, el polvo obtenido se centrifugó y se le dio un tratamiento térmico a 450°C por 5 horas, para remover el material orgánico. Reportaron que el TiO₂ sintetizado de esta manera presentaba distancias entre capas de entre 2-4 nm, y un valor de área superficial de 64 m²/g, en comparación con el TiO₂ preparado sin el tratamiento de ultrasonido. Además, observaron que las propiedades ópticas del TiO₂ preparado por el método de ultrasonido con los cloroplastos como plantilla, se incrementaron cuatro veces más en comparación con el P25, en un intervalo de 400-650 nm, debido a la funcionalidad del TiO₂ y de la estructura biológica.

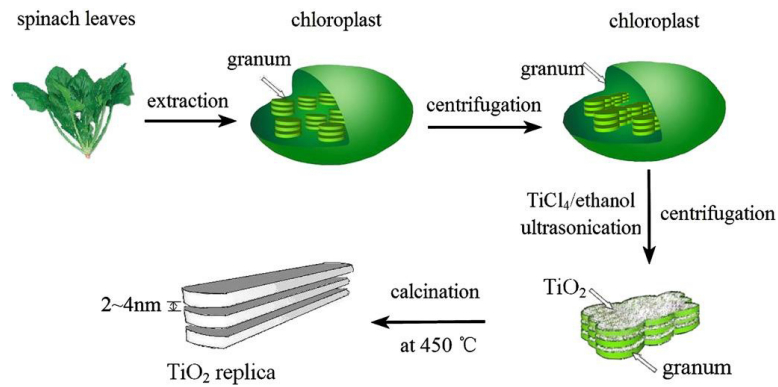


Figura 14. Preparación de TiO_2 a partir de cloroplastos extraídos de la planta de espinaca [69].

En 2012, Chen y col. [70] estudiaron el TiO_2 sintetizado por el método de Sol-Gel con alas de mariposa utilizadas como plantilla. Además, evaluaron el efecto en las propiedades fotocatalíticas del semiconductor depositando partículas de Au en la matriz de reacción. Las alas de mariposa que sirvieron como plantilla se lavaron con etanol anhidro. Posteriormente, se sumergieron en el precursor de titanio, el cual consistía en una mezcla de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ y Triton X100 en etanol, y se mantuvieron a una temperatura de 60°C por 14 horas. Finalizado esto, se quitaron de la solución y se lavaron con etanol absoluto, para concluir con una calcinación a 500°C por 2 horas y remover toda la materia orgánica. El TiO_2 calcinado se agregó a una solución de HAuCl_4 por 12 horas para incorporar Au en el sistema. Por último, se calcinó a 300°C y se obtuvo el producto final, Au/TiO_2 sintetizado con alas de mariposa. Los resultados de esta investigación mostraron una mayor actividad fotocatalítica en comparación con el P25, al lograr una descomposición completa de naranja de metilo en 80 minutos. La morfología de las alas de mariposa benefició la capacidad de captación de la luz en la región de 400-800 nm, al incrementar la cantidad de luz absorbida por el material, debido a un incremento en su área superficial ($117.6 \text{ m}^2/\text{g}$), con respecto al TiO_2 sin alas de mariposa.

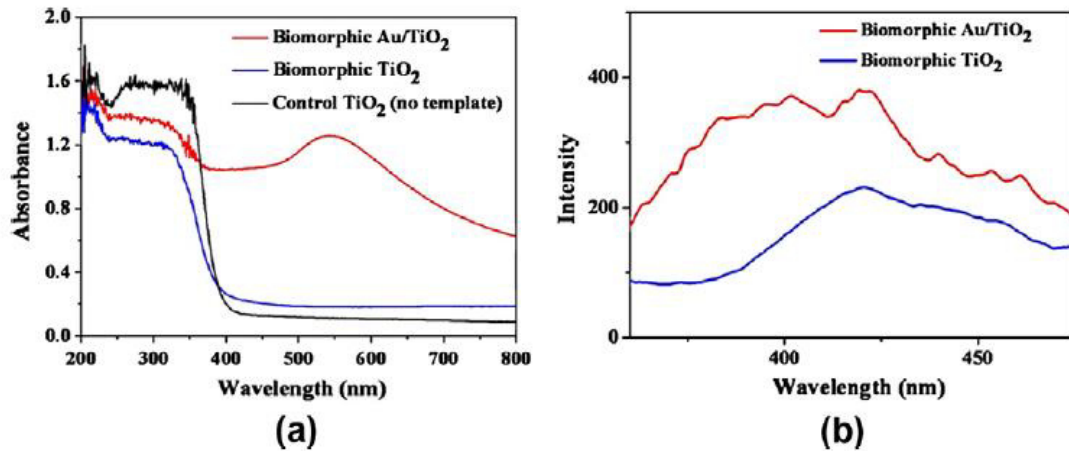


Figura 15. a) Espectro de absorción y b) Espectro de fotoluminiscencia del Au/TiO₂ sintetizado con alas de mariposa [70].

En 2012, Yao y col. [71] estudiaron las propiedades ópticas del Bi₂WO₆ sintetizado con alas de mariposa, utilizando Bi₂O₃ y WO₃ como precursores, los cuales se prepararon con H₅DTPA y NH₄OH. Las alas de mariposa se colocaron dentro de la solución y se mantuvieron por un período de 24 horas a 80°C, en un recipiente cerrado. Por último, se removieron del recipiente y se lavaron con abundante agua, para dar un tratamiento térmico a 500°C por 3 horas. Encontraron que la morfología de las alas de mariposa se mantuvo en el material resultante posterior a la calcinación, con ese arreglo laminar característico de las crestas que conforman las alas de mariposa, provocando en las propiedades ópticas un incremento de la absorción de la luz dentro de la región visible, en un intervalo de 450-800 nm, disminuyendo, además, su energía de banda prohibida a 2.56 eV, favoreciendo así la actividad fotocatalítica del Bi₂WO₆ sintetizado con plantillas en la descomposición de contaminantes orgánicos bajo luz visible, en comparación con el Bi₂WO₆ sintetizado sin alas de mariposa.

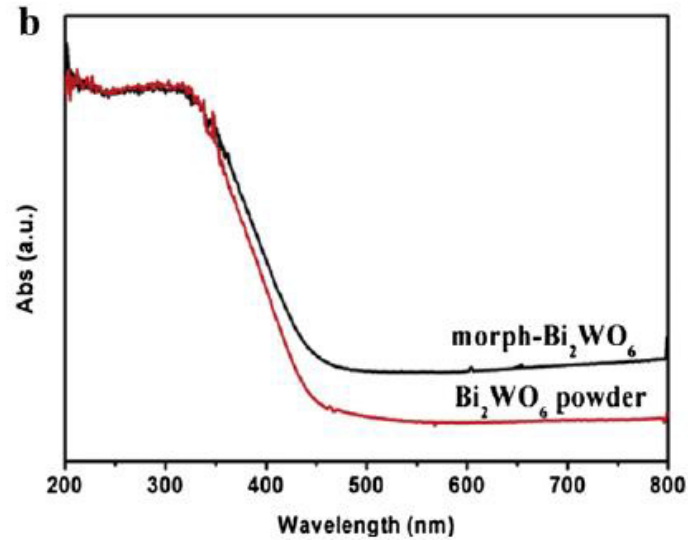


Figura 16. Espectro de absorción UV-Vis del material Bi₂WO₆ [71].

En 2013, He y col. [72], utilizando polen como plantilla en la síntesis de TiO₂, evaluaron su actividad fotocatalítica frente a la rodamina B. El procedimiento de síntesis fue como el que describe a continuación: los granos de polen se lavaron en etanol para ser agregados a la solución (Ti(OBu)₄) precursora de Ti, donde se mezclaron durante 10 horas. Posteriormente fueron separados para lavarlos y agregarlos nuevamente a la solución durante 10 horas más. Finalmente, se sometieron a una calcinación a 450°C por 1 hora. El TiO₂ preparado de esta manera presentó una morfología similar a los granos de polen, de forma elipsoidal, cristalizando en la fase de anatasa. El valor de área superficial medido se encontró en 96.2 m²/g, valor mayor que el del TiO₂ de referencia, debido a la red porosa del polen tomada como plantilla. Las pruebas fotocatalíticas frente a la rodamina B bajo luz UV mostraron un incremento en las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ sintetizado con los granos de polen, en comparación con el TiO₂ preparado sin plantilla, al llegar a un 95% de degradación en 120 min.

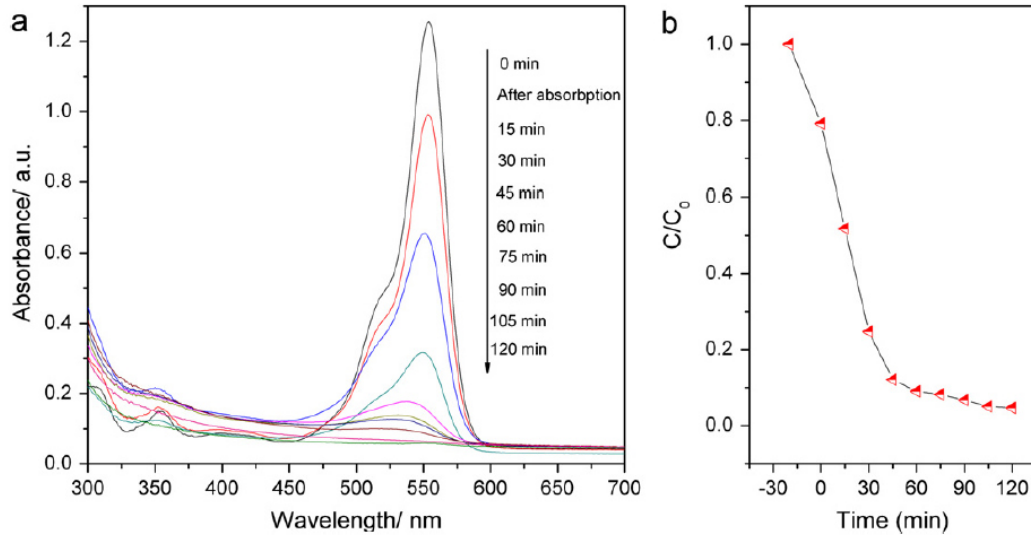


Figura 17. Eficiencia en la degradación fotocatalítica de rodamina B utilizando TiO_2 preparado con la plantilla de polen [72].

En las referencias descritas se observa la preparación de algunos semiconductores, enfocadas en mayor medida al TiO_2 , por el método biomimético; esto es, utilizando un material biológico como plantilla, para imitar sus características morfológicas y estructurales, en donde las alas de mariposa han sido las más aplicadas y estudiadas. Esta manera de preparar materiales ayuda a mejorar propiedades ópticas como la absorción de la luz, modificando también la energía de banda prohibida del semiconductor, además de incrementar propiedades fotocatalíticas definidas como el área superficial específica. Sin embargo, aún existe un amplio campo de trabajo para aplicar este método biomimético en diferentes tipos de materiales, no sólo óxidos metálicos, sino otras clases de familias, como los calcogenuros.

Por otro lado, el procedimiento de síntesis más recurrido para aplicar el método biomimético ha sido el denominado inmersión-calcinación, dejando un campo de estudio abierto para explorar y utilizar otras rutas alternas.

2.2 Síntesis de $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$

Las investigaciones que se tienen sobre el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ se describen a continuación, donde sólo se reporta a este sulfuro como un precursor para la síntesis de otros materiales, por lo que su estudio no ha sido ampliamente explorado.

En 2006, Lei y col. [73] estudiaron una ruta de síntesis para preparar $\text{M}^{\text{II}}\text{In}_2\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) y $\text{M}^{\text{I}}\text{In}_5\text{S}_8$ ($\text{M}^{\text{I}}=\text{Cu}, \text{Ag}$) utilizando el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ como precursor a bajas temperaturas, donde las microesferas del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ se utilizaron como material de partida para confinar el crecimiento del producto final. El $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ descrito como precursor, se obtuvo por una mezcla de solventes orgánicos y agua utilizando $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y NH_2CSNH_2 como reactivos. La mezcla se colocó dentro de un recipiente de Teflón y se sometió a un tratamiento térmico de 160°C durante 12h. Los resultados encontrados mostraron que el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ obtenido presentó una estructura cúbica tipo espinela, con parámetros de red de $a = 10.74 \text{ \AA}$, cristalizando en la misma estructura que otros materiales, como el MnIn_2S_4 , ZnIn_2S_4 , CdIn_2S_4 . Además, el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ utilizado presentó una morfología de microesferas con forma de agujas, la cual persistió en los materiales finales, confirmando así el efecto del precursor en la nueva ruta de síntesis de compuestos inorgánicos ternarios.

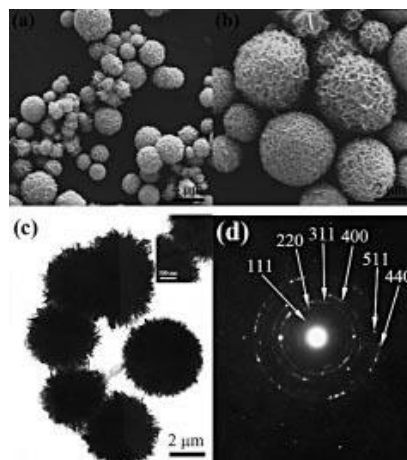


Figura 18. Imágenes del precursor $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$; a) y b) MEB; c) y d) MET [73].

En 2013, Lei y col. [74] llevaron a cabo la síntesis de materiales ternarios del grupo Cu-In-S, para obtener selectivamente CuInS_2 con estructura blenda de zinc, CuInS_2 con estructura tipo wurtzita y CuIn_5S_8 con estructura tipo espinela, como semiconductores funcionales aplicados en celdas solares, utilizando el precursor de $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ y diversos ligandos como 1-dodecanetiol, oleamina y ácido oleico en la síntesis por el método solvotermal. El procedimiento de síntesis del precursor se llevó a cabo de manera similar que en el trabajo realizado en 2006 [73], utilizando $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y NH_2CSNH_2 como materiales de partida. Los resultados de los experimentos mostraron que el grado de acidez-basicidad del sistema, así como los diferentes ligandos empleados fueron cruciales para obtener las fases de los tres productos finales, resultando en materiales con band gaps de 1.55, 1.54 y 1.51 eV.

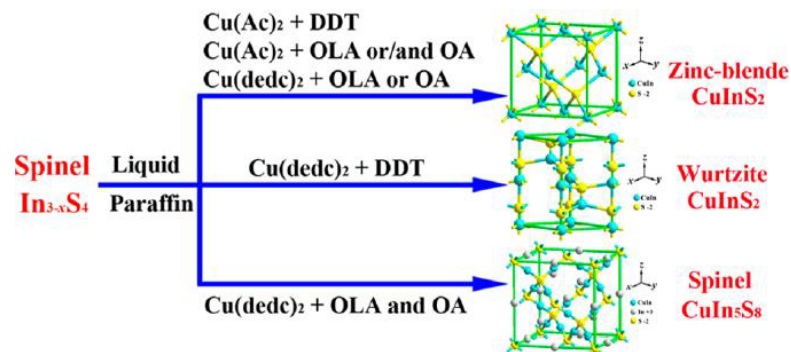


Figura 19. Proceso de síntesis de los materiales del sistema Cu-In-S [74].

Con base en los trabajos descritos, se observó que el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ ha sido obtenido únicamente aplicando el método solvotermal, y su aplicación se ha limitado a la utilización como precursor en la síntesis de otros sistemas de materiales relevantes en gran variedad de aplicaciones dentro del contexto fotovoltaico. Aún existe un amplio campo de trabajo para explorar la síntesis del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ por otros métodos alternos y estudiar su comportamiento no sólo como precursor, sino como material principal, abriendo gran número de aplicaciones potenciales para este compuesto.

Por ello, en el presente trabajo se estudiará la síntesis y caracterización del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ por dos métodos diferentes: precipitación química e hidrotermal. Aunado a esto, se implementará el uso de las hojas de *Mimosa pudica* como plantilla dentro de la síntesis, aplicando el método biomimético por éstos dos mismos métodos, precipitación química e hidrotermal, y se empleará como fotocatalizador en la producción de hidrógeno a partir de la descomposición del agua, por vía fotocatalítica y vía fotoelectroquímica.

2.3 Hipótesis

Al utilizar las hojas de *Mimosa pudica* como plantilla en la síntesis del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$, se imitará la morfología de éstas en el material preparado, incrementando su actividad fotocatalítica para su aplicación en la producción de hidrógeno a partir de la descomposición del agua.

2.4 Objetivos

2.4.1 General.

Preparar el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ por el método de hidrotermal y precipitación química, empleando en la síntesis hojas de *Mimosa pudica* como plantilla para desarrollar en el sulfuro una morfología similar a la de las hojas, y evaluar sus propiedades en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica.

2.4.2 Particulares.

1. Caracterizar las hojas de *Mimosa pudica* por microscopía electrónica de barrido para obtener los patrones morfológicos de referencia.

2. Preparar el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético utilizando las hojas de *Mimosa pudica* como plantilla por el método hidrotermal y precipitación química.
3. Caracterizar las propiedades del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético por difracción de rayos X en polvos, microscopía electrónica de barrido (incluyendo análisis EDXS), espectroscopía UV-Vis, fotoluminiscencia, análisis de área superficial (método BET), pruebas On-Off, espectroscopía de impedancia electroquímica y voltametría lineal.
4. Evaluar el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético sintetizado por ambos métodos en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica y fotoelectroquímica a partir de la descomposición del agua.
5. Comparar los resultados obtenidos del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético contra el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ preparado sin plantilla.
6. Establecer una relación del efecto de las hojas de *Mimosa pudica* utilizadas como plantilla en la síntesis del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ para el método de hidrotermal y de precipitación química utilizado en la producción de hidrógeno.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Técnicas analíticas

A continuación se describen las diferentes técnicas analíticas utilizadas para la obtención de los resultados en el presente trabajo.

3.1.1 Técnicas espectrométricas.

La espectroscopía de rayos X, al igual que la espectroscopía óptica, se basa en la medida de la emisión, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Es muy utilizada para la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los elementos de la tabla periódica.

3.1.1.1 Difracción de rayos X (DRX).

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal, formando un ángulo θ , una porción del haz se dispersa por la capa de átomos de la superficie. La

porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son: 1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda que la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.

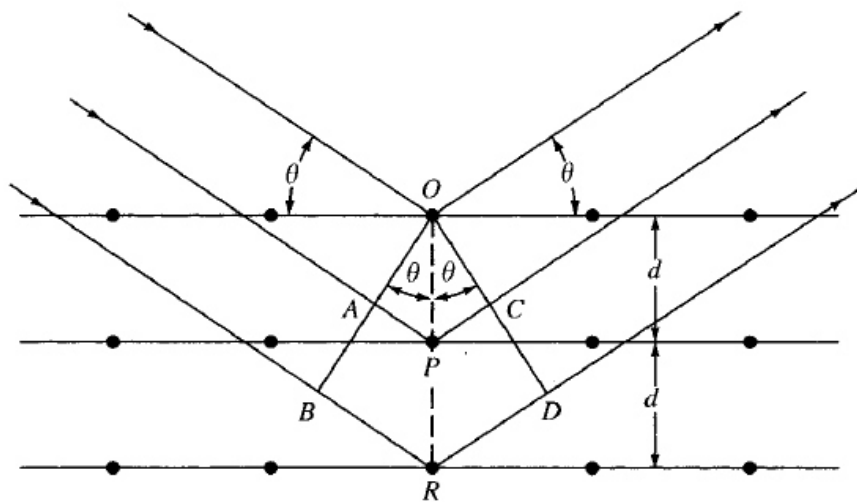


Figura 20. Difracción de rayos X producida por un cristal [75].

Cuando un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O , P y R (Figura 3.1). Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda \quad (3.1)$$

Donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero

$$AP = PC = d \sin\theta \quad (3.2)$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Así se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.3)$$

La ecuación (3.3) se conoce como *Ecuación de Bragg* [75].

3.1.2 Técnicas microscópicas.

Las técnicas microscópicas empleadas han sido útiles desde el punto de vista de la caracterización, tanto morfológica como composicional de las muestras.

3.1.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Ésta utiliza como fuente de excitación un haz de electrones focalizado mediante campos electromagnéticos. Una vez la muestra es excitada, se producen varios fenómenos; por ejemplo, emisión de la luz, emisión de electrones secundarios y Auger, emisión de rayos X, entre otros, requiriendo para ello un alto vacío. En este caso, se hace incidir el haz de electrones sobre la muestra y se analizan los electrones retrodispersados (aquellos que colisionan con la densidad electrónica de los átomos y son dispersados elásticamente), electrones secundarios o rayos X. El haz incidente se desplaza sobre la muestra haciendo un barrido x-y de forma que la posición en que encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcional a la señal emitida. El haz incidente está constituido por electrones con una energía de entre 5 y 30 keV.

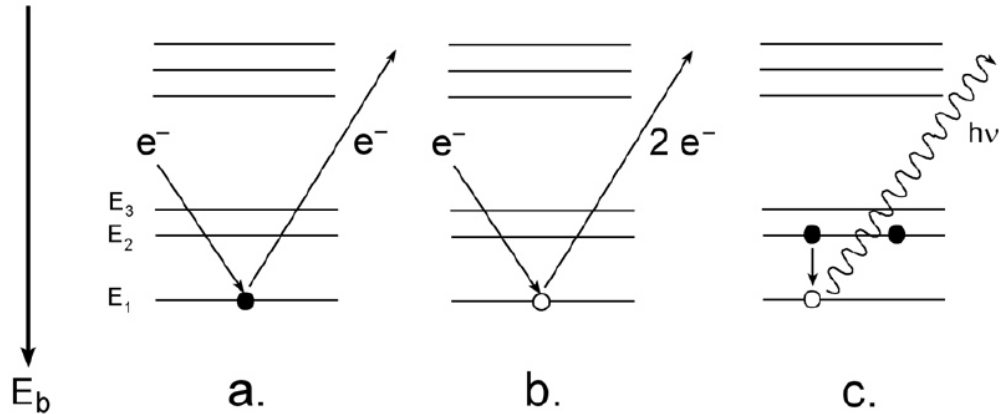


Figura 21. Esquema con los procesos inducidos cuando un haz de electrones incide sobre los niveles energéticos de un átomo: a) dispersión elástica de electrones, b) emisión de electrones secundarios y c) emisión de rayos X [76].

Las señales de electrones secundarios se forman en una delgada capa superficial. Al emitirse un elevado número de ellos, es posible ver un buen contraste. Por otra parte, al ser electrones de baja energía (<50 eV), éstos pueden ser desviados con facilidad, pudiéndose obtener información de zonas que no estén a la vista del detector. Mediante los electrones retrodispersados, se obtiene información de la variación en la composición superficial de la muestra. Por contraste de brillo, es posible detectar diferentes dominios atómicos presentes en la superficie, aunque no exista variación topográfica en ellos. Finalmente, mediante los rayos X emitidos por la muestra, es posible obtener información sobre los elementos presentes y su concentración [76].

Las muestras empleadas en SEM deben ser altamente conductoras ya que, de no ser así, durante la irradiación se produce una acumulación de carga que desvía el haz electrónico y, como consecuencia de ello, aparecen distorsiones en la imagen. Por ello, si las muestras analizadas son aislantes, se deben recubrir con una capa de Au para estudiarlas [77].

3.1.3 Técnicas espectroscópicas.

Mediante el uso de técnicas espectroscópicas se obtiene información de carácter microscópico, referente a la interacción de la molécula con el semiconductor, o a la propia estructura cristalina del semiconductor.

3.1.3.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis).

La espectroscopía de absorción ultravioleta-visible se basa en la medida de la transmitancia T o de la absorbancia A de las sustancias que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico de b cm. La concentración c de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia, como representa la ecuación:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (3.4)$$

Donde $\log \frac{P_0}{P}$ se refiere a la potencia de la radiación después de pasar a través de las cubetas que contienen el disolvente y el analito, respectivamente; mientras que ϵ es el coeficiente de extinción molar, característico de cada sustancia. Utiliza radiación electromagnética de la región de longitudes de onda entre 160 y 780 nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Las medidas de absorción de la radiación ultravioleta y visible encuentran una enorme aplicación en la determinación cuantitativa de una gran variedad de especies, tanto inorgánicas como orgánicas [78].

3.1.3.2 Fotoluminiscencia (FL).

Los métodos luminiscentes son métodos ópticos basados en el principio de que las moléculas de un analito se excitan para dar una especie cuyo espectro de emisión suministra información para su análisis cualitativo y cuantitativo. Dentro de estos métodos se encuentran: la fluorescencia, la fosforescencia y la quimioluminiscencia.

Debido a que en la fluorescencia y la fosforescencia la excitación se consigue mediante la absorción de fotones, con frecuencia se alude a estos dos fenómenos con el término de fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia es la radiación óptica emitida por un sistema físico, como resultado de una excitación mediante radiación de luz; en particular, estudia diversas vías de recombinación de los pares hueco-electrón fotogenerados. Los pares hueco-electrón se relajan y difunden a una distribución de equilibrio, mientras que se disocian a través de recombinaciones radiativas y no radiativas. El estudio de la dependencia de la energía con el número de fotones emitidos a través de transiciones radiativas es la esencia de esta técnica.

3.1.4 Técnicas electroquímicas.

Estas técnicas se basan en perturbar una variable eléctrica del sistema (potencial, intensidad de corriente), para a continuación medir una respuesta del sistema en función de una variable electroquímica. Estas medidas pueden realizarse o bien en estado estacionario, o bien de forma transitoria. Adicionalmente, las medidas fotoelectroquímicas requerirán de una fuente constante o interrumpida de luz policromática [78]. Experimentalmente, se requiere de un potencióstato-galvanostato capaz de realizar la variación y el registro de variables electroquímicas, además de una celda electroquímica de tres electrodos conectada al mismo, que albergará el electrodo de trabajo (ET), el contra-electrodo (CE) y el electrodo de referencia (ER). Una vez fijada una variable (potencial o corriente), se registrará su conjugada (corriente o potencial).

3.1.4.1 Voltamperometría lineal.

Ésta es una técnica de barrido que consiste en variar el potencial aplicado al electrodo de trabajo, registrando la intensidad de corriente que circula entre éste y el

contra-electrodo. La perturbación se realiza en forma triangular; es decir, en una primera rampa se sube (se baja) el potencial desde un valor inicial E_1 hasta un valor E_2 , y a continuación, se invierte el proceso, bajando (subiendo) el potencial desde E_2 a E_1 . Ambas etapas se realizan con una velocidad de barrido constante v , aunque no necesariamente debe ser idéntica en ambas rampas. Representando gráficamente la intensidad o densidad de corriente registrada frente al potencial, se obtiene el voltamperograma cíclico del sistema redox en estudio.

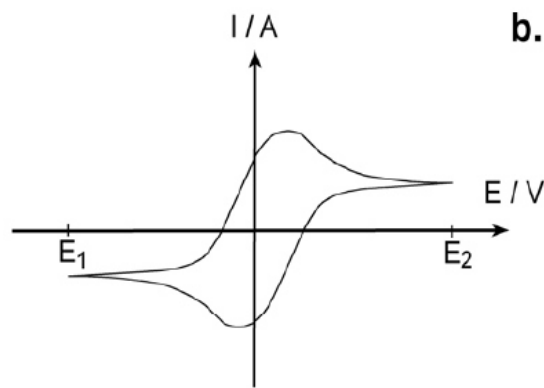


Figura 22. Voltamperograma cíclico obtenido para un proceso redox reversible [78].

3.1.4.2 On-Off.

Esta técnica consiste en el registro de un transitorio corriente-tiempo a potencial constante, tras una alteración de las condiciones de iluminación. En fotoelectroquímica, este tipo de medidas permiten obtener información sobre la cinética de los procesos de recombinación y transferencia de carga en la interface semiconductor-electrolito.

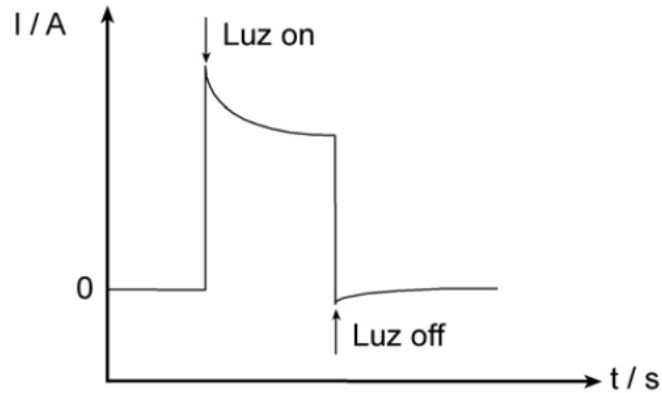


Figura 23. Curva típica *i-t* para un sistema transitorio *On-Off* [78].

3.1.4.3 Impedancia electroquímica.

Ésta técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable, a la muestra y el registro de la respuesta en corriente, dentro de una celda electroquímica. En muchos materiales y sistemas electroquímicos, la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado, en una forma que está relacionada con las propiedades del material. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un nivel de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes según los datos obtenidos, es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas del material. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z^*).

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado, pero diferente magnitud y fase:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (3.5)$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y ϕ es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un desfase ϕ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' , la capacitancia C . La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de las siguientes expresiones:

$$Z^* = a\cos(\phi) + b\sin(\phi)i = Z' + iZ'' = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega C} \quad (3.6)$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (3.7)$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (3.8)$$

La forma de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos en este trabajo es por medio de un Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

3.1.5 Otras técnicas.

3.1.5.1 Fisorción de nitrógeno.

La técnica de fisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poros de catalizadores. La fisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals, que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con

energías que van de 1 a 5 KJmol^{-1} . Por este motivo, el nitrógeno es uno de los gases más utilizados.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción.

Las isotermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis. Estas isotermas, informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión, y permiten calcular la superficie total interna (poros), el volumen de poro y la distribución de tamaño de poros. Para determinar isotermas de adsorción a 77 K se utilizan generalmente métodos volumétricos. Para ello, se introduce una cierta cantidad conocida de N_2 en un recipiente que contiene el adsorbente.

La caracterización de textura de un sólido considera dos aspectos relacionados entre sí: la superficie específica y la porosidad. La superficie específica (S_g) de un sólido representa el área que el material posee por cada gramo de sustancia. En sólidos porosos el valor de S_g , generalmente se expresa en unidades de (m^2/g).

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el BET, basado en la isoterma de Brunauer-Emmet-Teller. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación:

$$\frac{P}{V}(P_0 - P) = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.5)$$

Dónde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato; P_0 es la presión de saturación del N_2 a 77 K; V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra se obtiene, una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), a partir de la ecuación:

$$S = \frac{V_m N_A a_m}{m V_0} \quad (3.6)$$

Dónde N_A representa el número de Avogadro; V_0 es el volumen molar del gas; a_m es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (0.162 nm²) y m la masa de la muestra adsorbible [79].

3.2 Técnicas experimentales

A continuación se describen las técnicas experimentales utilizadas tanto para la síntesis del $In_{2.77}S_4$, así como para la aplicación del método biomimético.

3.2.1 Método hidrotermal.

El término hidrotermal es de origen geológico, introducido por primera vez por el británico Roderick Murchinson para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión. El método hidrotermal toma sus fundamentos en la naturaleza, en las reacciones que existen en la corteza de la Tierra, que son responsables en la formación de minerales y rocas.

El proceso de hidrotermal se puede definir como cualquier reacción homogénea o heterogénea, en presencia de un disolvente acuosos o mineralizadores en condiciones de alta temperatura y presión, para disolver y recristalizar materiales que son relativamente insolubles en condiciones normales. Byrappa y Yosimura definieron hidrotermal como una reacción química homogénea o heterogénea en presencia de un solvente acuoso, que se lleva a cabo por encima de la temperatura ambiente y a presiones mayores que 1 atm, en un sistema cerrado.

La síntesis de materiales por el método de hidrotermal presenta ventajas sobre otros métodos, entre las que destacan:

1. *Costos.* Costos de instrumentación, energía y precursores son menores.
2. *Volatilización.* Evitan problemas de estequiometría provocados por la volatilización.
3. *Defectos.* Evitan defectos inducidos por cambios de fase causados por choques térmicos.
4. *Tamaño y morfología.* Velocidad y uniformidad de la nucleación regulada.
5. *Velocidad.* Aceleración de las interacciones entre sólidos y fluidos, con mejores cinéticas de reacción.

El método de hidrotermal se ha convertido en una de las herramientas más importantes para la síntesis de materiales avanzados, ganando ventajas en particular en el procesamiento de materiales nanoestructurados para una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas, como en electrónica, optoelectrónica, catálisis, cerámicos, megnéticos, biomedicina, etc [80, 81].

3.2.2 Método de precipitación química.

La precipitación es la formación de una nueva fase a partir de una fase aparentemente homogénea. Se puede considerar como un proceso de cristalización rápida, tal que la rapidez del proceso está determinada por la alta sobresaturación a la que ocurre [82].

Las propiedades de los precipitados están determinadas por los mecanismos y las velocidades relativas de nucleación, el crecimiento de los núcleos y las transformaciones de fase. Estas etapas dependen de las condiciones experimentales, la concentración de los reactivos, el pH del sistema, la intensidad iónica, la temperatura, etc. La fisicoquímica considera que se puede formar un núcleo estable de fase sólida si se supera una barrera de energía. Esta barrera se puede representar físicamente como una sobresaturación crítica y es este parámetro uno de los más importantes en la precipitación: el nivel o grado de sobresaturación en la disolución determina la velocidad de los diferentes procesos.

Algunas características importantes del proceso de precipitación son las siguientes:

- a) la precipitación ocurre comúnmente en sistemas que contienen compuestos relativamente insolubles. Esta solubilidad baja permite obtener valores altos de sobresaturación;
- b) los valores altos de sobresaturación ocasionan una velocidad de nucleación rápida. La velocidad de nucleación permite obtener una gran cantidad de cristales, pero limita su crecimiento;
- c) un número pequeño de cristales precipitados puede ocasionar procesos secundarios como envejecimiento, aglomeración, coagulación, etc., que afecta fuertemente la distribución del tamaño de partícula de los precipitados;
- d) la sobresaturación en el sistema, necesaria para que ocurra la precipitación, es el resultado de reacciones químicas que ocurren en el seno del

sistema, denominada cristalización reactiva; y e) la precipitación se realiza usualmente a temperatura constante, no necesariamente en valores bajos de temperatura [83].

Las ventajas de utilizar el método de precipitación sobre otros métodos de síntesis incluyen [84]:

1. Homogenidad. Alta homogenidad debida a los parámetros controlables de adición lenta del reactivo precipitante, concentración de la solución, pH y temperatura, que resultan en partículas regulares y de gran tamaño.
2. Costo. Método sencillo de implementación y operación.
3. Pureza. El precipitado obtenido se encuentra libre de impurezas por el equilibrio químico de las especies en la solución.
4. Tratamiento. No se requiere solventes orgánicos para lavados posteriores, ni tratamiento térmico adicional.

3.3 Mimosa pudica

3.3.1 Tratamiento de las hojas de Mimosa pudica.

Las hojas de *Mimosa pudica* se colocaron en un vaso de precipitados con etanol anhidro y se sometieron a un tratamiento de ultrasonido durante 15 minutos, a temperatura ambiente, para remover la suciedad que contenían. Posteriormente, se realizaron varios lavados nuevamente con agua destilada. Al final, se colocaron sobre papel periódico y se dejaron secar durante 48 horas, a temperatura ambiente.

Transcurrido este tiempo, las hojas secas se molieron utilizando un mortero de ágata, de capacidad adecuada, hasta obtener un polvo fino, las cuales se utilizaron como plantilla para las reacciones posteriores.

3.3.2 Caracterización de las hojas de *Mimosa pudica*.

3.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Obtenido el polvo fino de las hojas de *Mimosa pudica*, se colocó sobre el portamuestras de acero inoxidable, mediante una cinta de carbón, y con el equipo JEOL JSM-6490-LV se observaron y obtuvieron los patrones morfológicos que se utilizaron como plantilla para la síntesis posterior del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$.

3.4 $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético

Se preparó el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético utilizando las plantillas de *Mimosa pudica* por dos rutas de síntesis: la primera por el método de hidrotérmal, y la segunda por el método de precipitación química. Además, bajo las mismas condiciones se preparó también el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ sin plantilla, con la finalidad de comparar los resultados. El procedimiento que se utilizó es el que se describe a continuación.

3.4.1 Síntesis del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético por el método hidrotérmal.

En un vaso de precipitados se disolvieron, bajo agitación magnética, 0.3 g de $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (SIGMA ALDRICH 99.99% trace metal basis) en 40 mL de agua destilada. Posteriormente, se añadieron 2 mL de H_2SO_4 (1:10) para ajustar el pH a 2, seguido de 0.3 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (SIGMA ALDRICH $\geq 99.5\%$). Finalmente, 0.22 g de CH_3CSNH_2 (SIGMA ALDRICH $\geq 99.0\%$) y 0.3 g de *Mimosa pudica* se agregaron a la solución.

Después de 10 minutos de agitación, la solución se transfirió a un recipiente de teflón de 50 mL de capacidad, se cerró y se introdujo en un reactor de acero inoxidable para sellarlo completamente, finalizando en un tratamiento térmico de 150°C durante 24 horas bajo presión autógena en un horno BINDER ED115-UL.



Figura 24. Reactor hidrotermal.

Finalizado el tiempo de reacción y posterior a un enfriamiento a temperatura ambiente, el producto obtenido se recuperó por filtración a vacío, se lavó con agua destilada y se dejó secar durante 6 horas dentro de un desecador. Posterior al secado, se aplicó un tratamiento térmico a 400°C durante 2 horas bajo atmósfera de nitrógeno para obtener el producto final.

3.4.2 Síntesis del $In_{2.77}S_4$ biomimético por el método de precipitación química.

Dentro de un matraz de tres bocas y bajo un sistema de reflujo, se disolvieron 0.3 g de $In(CH_3COO)_3$ (SIGMA ALDRICH 99.99% trace metal basis) en 50 mL de agua destilada, con agitación magnética. Se agregaron 2 mL de H_2SO_4 (1:10) ajustando el pH a 2, seguido de 0.3 g de $C_6H_8O_7$ (SIGMA ALDRICH $\geq 99.5\%$), con la solución calentada previamente a 60°C. Finalmente, se añadieron 0.22 g de CH_3CSNH_2 (SIGMA ALDRICH $\geq 99.0\%$) y 0.3 g de *Mimosa pudica*, procediendo a aumentar la temperatura hasta alcanzar 85°C, manteniéndola durante 2 horas de reacción.

Así mismo, el material obtenido se recuperó mediante filtración a vacío, siendo lavado con agua destilada. Posterior a esto, se colocó en un proceso de secado a temperatura ambiente durante un período de 6 horas dentro de un desecador. Por último, se obtuvo el producto final aplicando un tratamiento térmico a 400°C durante 2 horas bajo atmósfera de nitrógeno.

3.4.3 Caracterización del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético.

El estudio y caracterización del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético obtenido por los métodos de hidrotermal y precipitación química se realizó mediante diferentes técnicas para determinar sus propiedades estructurales, fisicoquímicas, ópticas y morfológicas.

3.4.3.1 Difracción de rayos X en polvo (DRX).

El $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético obtenido fue caracterizado mediante esta técnica, para identificar las fases presentes, así como sus características estructurales. Se utilizó el equipo BRUKER D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$ y longitud de onda de 1.5418 Å. Aproximadamente 0.5 g del material se colocó, para su análisis, en un portamuestras de acrílico. El intervalo de ángulos 2θ para el análisis de los materiales fue de 10 a 70°.

3.4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido permitió identificar la morfología que presentó el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético sintetizado, además de que, por medio del análisis elemental semicuantitativo, se comprobó la distribución de los elementos en el semiconductor. El análisis por MEB se realizó con el microscopio JEOL JSM-6490-LV, así como también los microanálisis semicuantitativos de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDSX). Una pequeña muestra de $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético se distribuyó sobre una cinta de carbón, en un portamuestras de acero inoxidable, para posteriormente recubrir la superficie con una capa conductora (Au/Pd) y observar su morfología. Se observó la morfología utilizando magnificaciones de 5000, 10000, 15000 y 20000 aumentos. Para verificar semicuantitativamente la composición química en el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético, se realizaron mapeos de EDSX.

3.4.3.3 Fisisorción de nitrógeno (Método BET).

Para determinar el área superficial se empleó la técnica de fisisorción de nitrógeno. Las pruebas se llevaron a cabo en un analizador textural BEL JAPAN Belsorp mini II. Para realizar los análisis se emplearon 200 mg de la muestra, que se colocaron en una celda de cuarzo que se sometió a una relación de presiones P/P^0 de 0.05 a 1.00. Las muestras fueron previamente desgasificadas, a una temperatura de 200°C durante 1 hora.

3.4.3.4 Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis).

Se utilizó el espectrofotómetro AGILENT TECHNOLOGIES Cary 5000 para determinar los espectros de absorción UV-Vis del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético, así como para los valores de energía de banda prohibida (E_g). Para la realización de estos análisis se colocaron 100 mg de muestra en una celda circular de cuarzo. Se cubrió con una tapa de plástico, logrando obtener una capa delgada sobre la superficie de la celda, por medio de la cual se realizaron barridos de longitudes de onda de 200 a 900 nm, con una velocidad de barrido de 120 nm/min.

3.4.3.5 Fotoluminiscencia (FL).

La determinación de los espectros de fotoluminiscencia se llevó a cabo utilizando el equipo AGILENT TECHNOLOGIES Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, con una longitud de excitación de 400 nm, en un intervalo de 410 nm a 800 nm. El procedimiento se realizó colocando 100 mg de muestra en una celda circular de cuarzo y se cubrió con una tapa de plástico, formando una capa delgada uniforme.

3.4.3.6 Electroquímica.

Para la caracterización electroquímica se empleó una celda a tres electrodos. Como su nombre lo dice, tres electrodos sumergidos en una solución electrolítica y conectados entre sí por un circuito eléctrico que a su vez, se conectó a las terminales

del potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 101. Se utilizó un electrodo de platino (Pt) y un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como contra-electrodo y electrodo de referencia, respectivamente, mientras que para el electrodo de trabajo se preparó una película de 1 mg del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético, sobre una placa conductora de Cu de 1 cm x 1 cm, además del electrolito Na_2SO_4 0.1 M (pH = 6.5).

3.4.3.6.1 On-Off.

Las medidas se realizaron durante 1500 segundos, con intervalos de 300 segundos para cada ciclo de encendido y apagado, con el simulador solar NEWPORT Oriel Sol1A 94041A.

3.4.3.6.2 Impedancia electroquímica.

Los análisis de impedancia electroquímica se llevaron a cabo bajo un barrido de frecuencias de 0.1 a 100000 Hz, con variaciones de potencial desde 0 hasta -1 V.

3.4.3.6.3 Voltamperometría lineal.

Las curvas de voltamperometría lineal se realizaron a potencial de circuito abierto, a una velocidad de barrido de 50 mV, desde -1.8 V hasta 1 V, utilizando una solución al 0.3 M de TBAPF₆ en acetonitrilo como electrolito soporte.

Al igual que en el procedimiento de síntesis, esta caracterización se realizó también para el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ sin plantilla, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos.

3.5 Pruebas de hidrógeno

3.5.1 Evaluación fotocatalítica.

Las pruebas de producción de hidrógeno a partir de la descomposición fotocatalítica del agua se llevaron a cabo de acuerdo con el siguiente procedimiento. Dentro de un

reactor de vidrio cerrado se dispersaron 0.2 g del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético en 200 mL de agua desionizada, bajo agitación magnética. Así mismo, se colocó una celda de cuarzo en el interior del reactor, con una lámpara monocromática de tipo pluma de 254 nm y $1380 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, como fuente de irradiación.

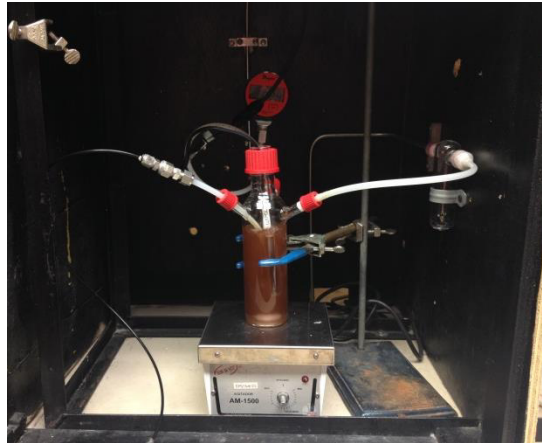


Figura 25. Sistema fotocatalítico para la producción de hidrógeno.

Previo a la reacción fotocatalítica, se hizo burbujear gas nitrógeno durante 10 minutos dentro del reactor, con la finalidad de desaerear el sistema. La mezcla de gases producidos, tanto el hidrógeno como el oxígeno, fueron analizados usando cromatografía de gases (CG), con el equipo TRACE CG ULTRA, equipado con una columna Hayesep D 100/120 y un detector de conductividad térmica. La reacción de producción de hidrógeno se llevó a cabo durante un período de 4 horas, tomando y analizando muestras cada 30 minutos.

3.5.2 Evaluación fotoelectroquímica.

Las pruebas fotoelectroquímicas se realizaron en una celda de cuarzo, con un arreglo estándar de tres electrodos. El $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético en polvo, como el electrodo de trabajo; plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y platino (Pt) como electrodo de referencia y

contra-electrodo, respectivamente. Todos las evaluaciones se realizaron en una solución de Na_2SO_4 0.1 M (pH = 6.5), con el equipo AUTOLAB PGSTAT101.

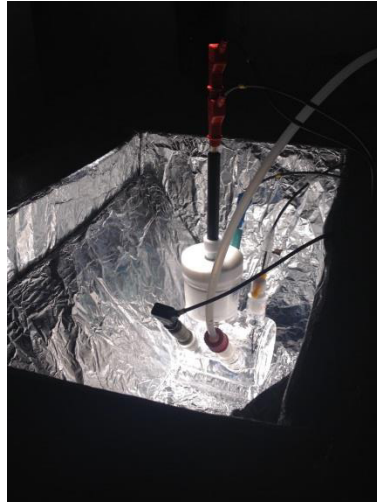


Figura 26. Sistema fotoelectroquímico para la producción de hidrógeno.

Se montaron los tres electrodos en la celda junto con el electrolito y se burbujeó nitrógeno durante 10 minutos, previo a cada análisis. Desaeorado el sistema, se procedió a realizar los experimentos fotoelectroquímicos, utilizando el simulador solar NEWPORT Oriel Sol1A 94041A, con una lámpara de xenón de 500 W como fuente de irradiación de luz visible.

La reacción de evolución de hidrógeno se siguió por la técnica de cronoamperetría, utilizando el potencial de circuito abierto del sistema durante 2400 segundos. La reacción se dejó en oscuridad por 800 segundos, para posteriormente irradiarla el tiempo restante. La cantidad de hidrógeno producido se determinó mediante la Ley de Faraday [85].

$$\Delta n_j = \frac{v_j Q}{nF} \quad (3.7)$$

Donde Δn_j es el número de moles formados en el electrodo por la carga total Q consumida en la reacción.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primeramente se llevó a cabo la caracterización de las hojas de *Mimosa pudica*, posteriormente la síntesis y caracterización del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético por los métodos de hidrotermal y precipitación química. Finalmente, se realizaron pruebas para evaluar la producción de hidrógeno de los materiales.

4.1 Nomenclatura de las muestras

La descripción de la nomenclatura utilizada para las muestras obtenidas se representa en la Tabla III.

Tabla III. Nomenclatura utilizada para las muestras sintetizadas.

Nomenclatura	Descripción
InMA1-HT	$\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ sintetizado por el método hidrotermal.
InMA0-PQ	$\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ sintetizado por el método de precipitación química.
InMA1-HT(β)	$\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ sintetizado por el método hidrotermal utilizando hojas de <i>Mimosa pudica</i> como plantilla.
InMA0-PQ(β)	$\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ sintetizado por el método de precipitación química utilizando hojas de <i>Mimosa pudica</i> como plantilla.

4.2 Caracterización de las hojas de *Mimosa pudica*

4.2.1 Caracterización por microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 27 se muestran las micrografías que se obtuvieron del análisis de las hojas de *Mimosa pudica* posterior al tratamiento.

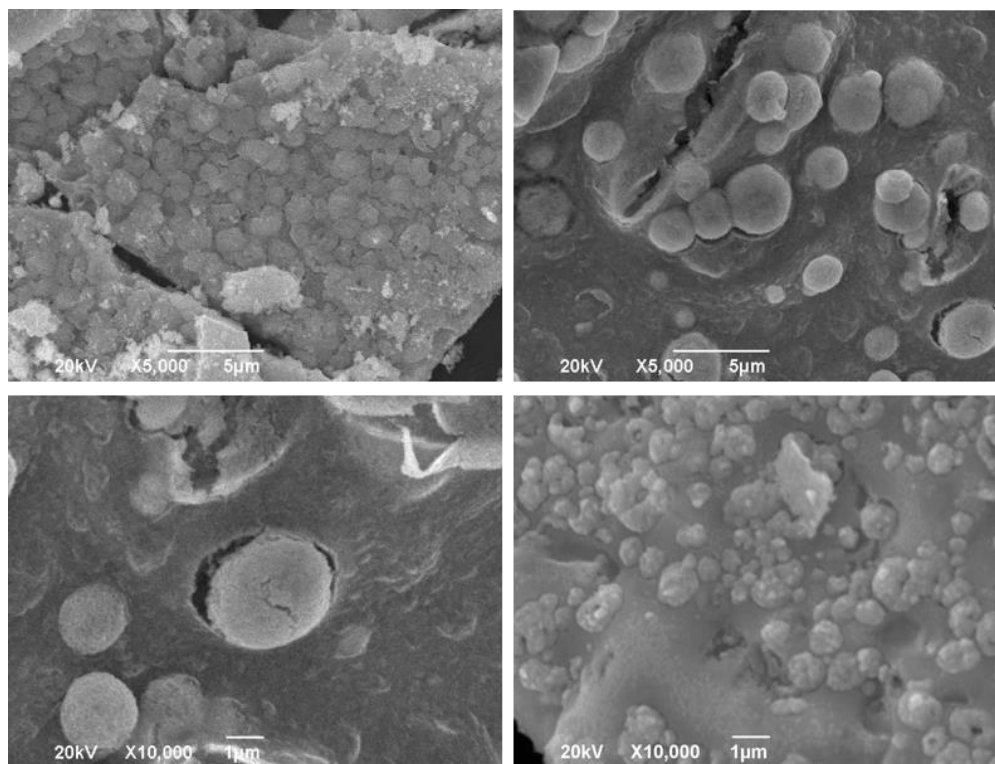


Figura 27. Imágenes MEB de la *Mimosa pudica*.

Es posible observar la morfología que conforma la superficie de las hojas de *Mimosa pudica*, en magnificaciones de 5000X y 10000X. Se lograron identificar partículas esféricas muy bien definidas, con una textura rugosa y homogéneamente distribuidas de alrededor de 1µm de diámetro, sobre una superficie plana de forma irregular, que servirán como patrón morfológico en la síntesis posterior del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético.

4.3 Caracterización del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético

4.3.1 Caracterización de difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 28 se presentan los difractogramas de las muestras correspondientes a InMA1-HT y $\text{InMA1-HT}(\beta)$, preparadas por el método de hidrotermal. Los picos de difracción de la muestra InMA1-HT , alrededor de $2\theta = 27.7^\circ$, 33.4° , 43.9° y 47.9° corresponden a los planos (311), (400), (511) y (440) respectivamente, los cuales indican que el material obtenido posee una estructura cúbica del tipo espinela, en la fase $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ y parámetros de red $a = 10.74 \text{ \AA}$, con base en la tarjeta JCPDS 01-088-2495, coincidente con lo reportado previamente por Lei en 2006 [73]. Así mismo, no se observan picos característicos de alguna otra fase presente, como In_2S_3 .

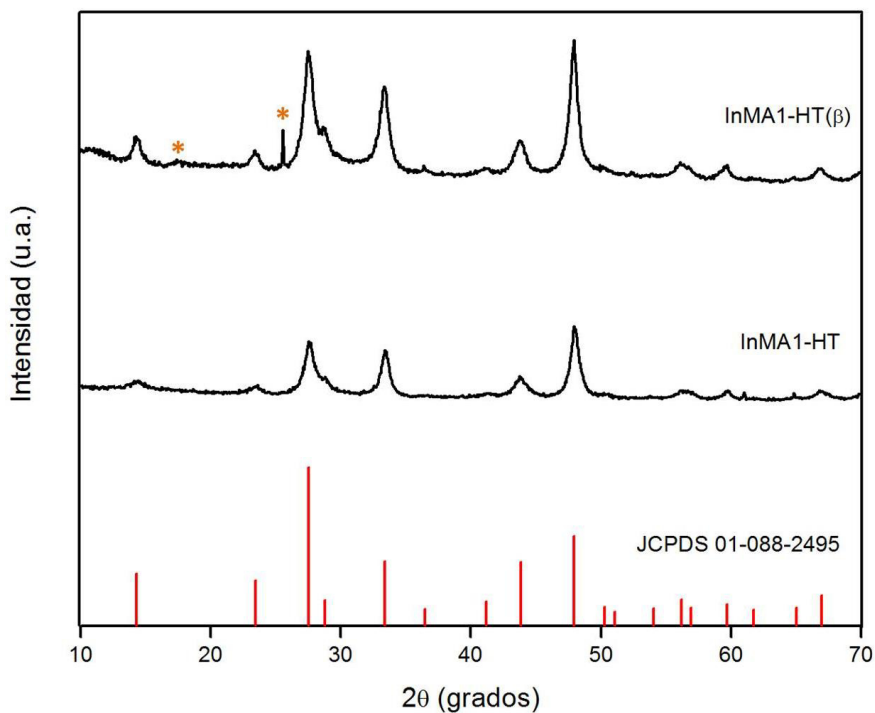


Figura 28. Difractogramas del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ sintetizado por el método hidrotermal; muestras InMA1-HT y $\text{InMA1-HT}(\beta)$.

Por otra parte, la muestra InMA1-HT(β), sintetizada con la plantilla de *Mimosa pudica*, mantiene la misma estructura cristalina que la muestra InMA1-HT, sintetizada sin plantilla. En el difractograma se observan dos picos no identificados que no corresponden a la fase In_{2.77}S₄ en ángulos $2\theta = 25.4^\circ$ y 17.25° , representados por (*) y que se pueden atribuir a pequeñas trazas de material orgánico remanente posterior al tratamiento térmico, proveniente de las hojas utilizadas como plantilla.

Se aprecia también un cambio en la cristalinidad de los difractogramas, obteniéndose un incremento de intensidad en la muestra InMA1-HT(β), sintetizada con las hojas de *Mimosa pudica*, respecto a la muestra InMA1-HT, sintetizada sin ellas. Esto se debe a que al encontrarse más cantidad de materia dentro del reactor de hidrotermal, la presión ejercida sobre los cristales aumenta, favoreciendo su crecimiento ordenado [81].

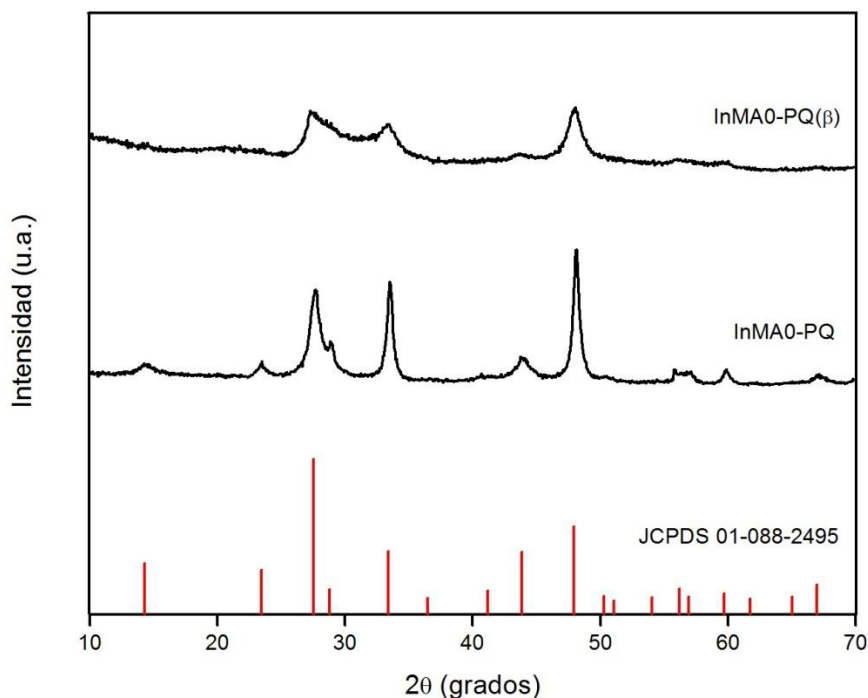


Figura 29. Difractogramas del In_{2.77}S₄ sintetizado por el método de precipitación química; muestras InMA0-PQ y InMA0-PQ(β).

Los difractogramas de las muestras InMA0-PQ y InMA0-PQ(β) sintetizadas por el método de precipitación química se muestran en la Figura 29. Al igual que por el método de hidrotérmal, también se obtiene la fase In_{2.77}S₄ en ambas muestras. Sin embargo, contrario al método anterior, la muestra InMA0-PQ(β) presenta menor cristalinidad respecto a la muestra InMA0-PQ, con picos anchos en los ángulos de las reflexiones más intensas. Por este método de precipitación química se tiene un efecto inverso en la cristalinidad de los materiales, comparado con el del método hidrotérmal.

De acuerdo con los resultados anteriores, se logró sintetizar el In_{2.77}S₄ por dos métodos diferentes a los reportados en la bibliografía, ya que sólo se había reportado la síntesis de este material por el método solvotérmal. Por otro lado, el efecto de las hojas de *Mimosa pudica* en ambos métodos de síntesis, tanto por hidrotérmal como por precipitación química, no produce un cambio de fase en el material sintetizado cuando se utiliza la plantilla. Sin embargo, modifica su cristalinidad con respecto al material de referencia sintetizado sin ella. Para el método de hidrotérmal se incrementa su cristalinidad, y para el método de precipitación química disminuye.

4.3.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB).

En las imágenes de la Figura 30 se puede observar la caracterización del In_{2.77}S₄ biomimético sintetizado por ambos métodos, comparándolo con las hojas de *Mimosa pudica* y el mismo material sintetizado sin plantilla. La muestra InMA1-HT sintetizada por el método hidrotérmal y sin plantilla, está representada por las imágenes c) y d), donde la morfología adquirida corresponde a microesferas con forma de agujas de alrededor de 3 μm de diámetro, homogéneamente distribuidas entre sí.

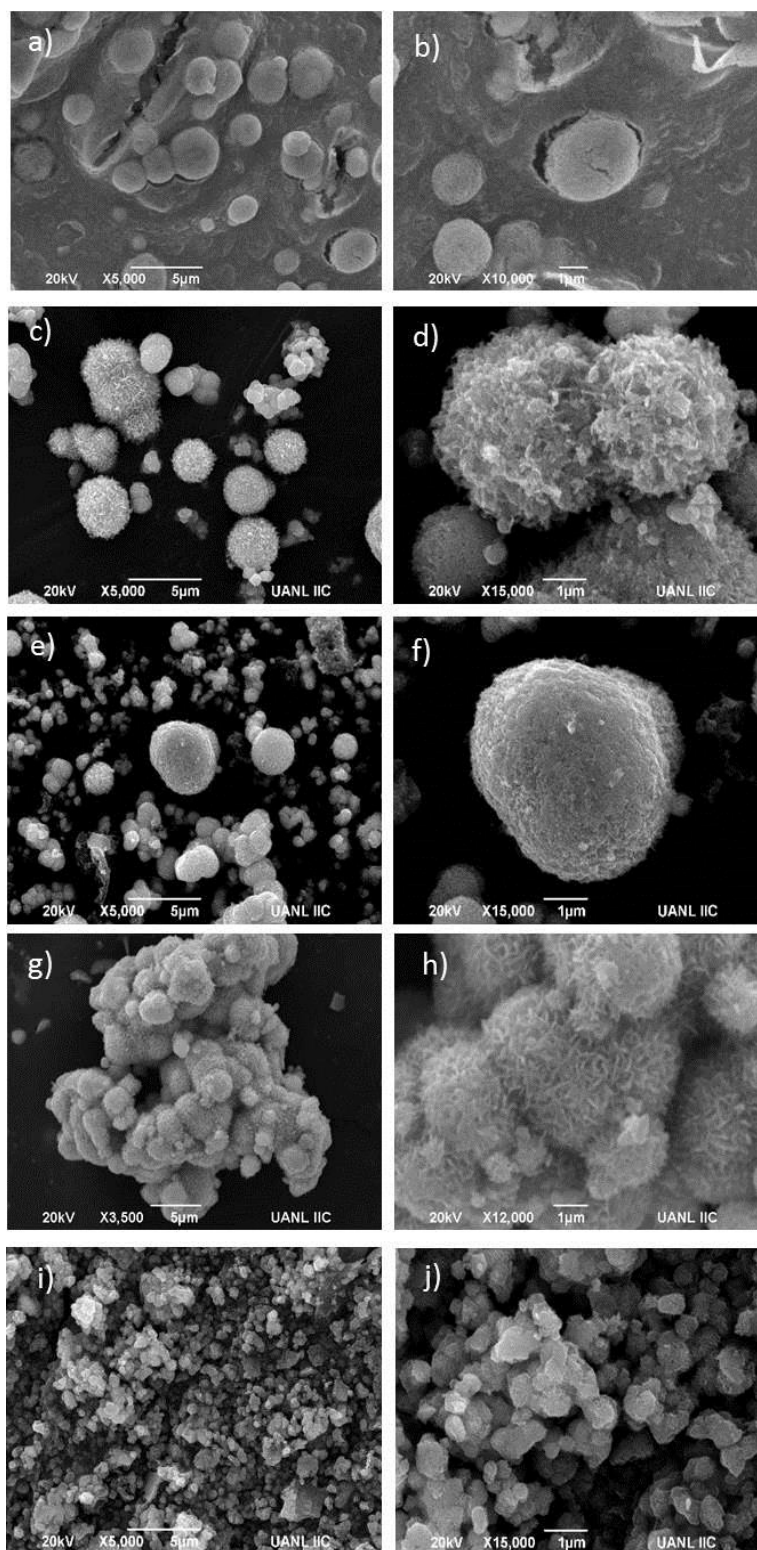


Figura 30. Imágenes de MEB de a) y b) *Mimosa pudica*; c) y d) InMA1-HT; e) y f) InMA1-HT(β); g) y h) InMA0-PQ; i) y j) InMA0-PQ(β).

Un mecanismo propuesto para la posible explicación de la formación de esta morfología consiste en el proceso de maduración de Ostwald, desarrollado para un crecimiento anisotrópico de las partículas [86]. En la ruta de síntesis, la tioacetamida, empleada como la fuente de iones S^{2-} se descompone lentamente, conduciendo a un nivel bajo de sobresaturación en la solución, resultando en la nucleación entre los iones S^{2-} e In^{3+} en el periodo inicial del tratamiento térmico. Posteriormente, las partículas con forma de agujas formadas en los núcleos primarios actuarán como bloques de construcción para un mayor crecimiento [73, 87]. Para la minimización de la energía superficial, cada partícula se aglomera formando una estructura esférica durante el proceso cinético de crecimiento.

En las imágenes de la muestra InMA1-HT(β), e) y f), se aprecia la morfología resultante posterior a la síntesis con las hojas de *Mimosa pudica*, contrastando con la morfología de la muestra InMA1-HT sintetizada sin ellas, donde las microesferas en forma de aguja pasaron a ser microesferas porosas definidas, similares a las de las partículas presentes en las hojas de *Mimosa pudica*. Esto indica que la morfología resultante del material preparado utilizando el método biomimético es controlada por la plantilla, al modificar la forma del crecimiento de las partículas. De esta manera, el mecanismo de crecimiento se puede representar como se indica en la Figura 31, donde los núcleos de las partículas del $In_{2.77}S_4$ formados en la superficie de las hojas de *Mimosa pudica* crecen tomando la forma del sustrato [67, 69, 88].

Por el método de precipitación química, la morfología de la muestra InMA0-PQ sintetizada sin plantilla es similar a la obtenida por el método hidrotermal, microesferas con forma de agujas. Sin embargo, por este método, las partículas se obtienen aglomeradas en su mayor proporción.

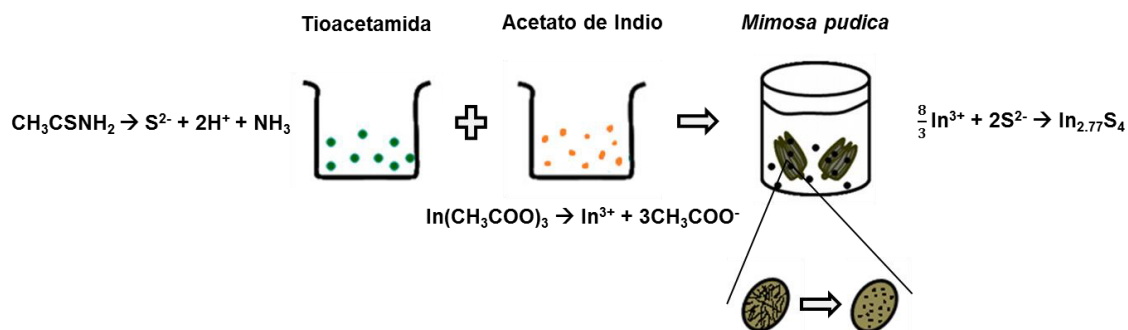


Figura 31. Mecanismo propuesto de crecimiento del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético.

Para la muestra $\text{InMA0-PQ}(\beta)$ sintetizada con la plantilla, se observa el cambio en la morfología de las partículas, donde se obtuvieron tamaños más pequeños con formas irregulares respecto a la muestra InMA0-PQ sintetizada sin ellas, debido a las condiciones suaves de la técnica; es decir, baja presión y temperatura, diferentes al método hidrotermal, donde se obtiene una uniformidad de las partículas, siendo éstas necesarias para iniciar un crecimiento controlado.

Así mismo, en la Tabla IV se presentan los resultados del análisis elemental semicuantitativo de EDSX, realizados a las muestras por mapeos. En ella se observa el porcentaje en peso de los elementos que conforman la muestra, que son C, O, S e In.

Tabla IV. Análisis de EDSX de las muestras preparadas.

% Peso	InMA1-HT	InMA1-HT(β)	InMA0-PQ	InMA0-PQ(β)
C	11.29	46.30	13.08	28.27
O	2.63	8.67	7.94	7.91
S	25.56	13.63	23.94	19.78
In	60.52	31.40	55.05	44.05

Los porcentajes mostrados indican que todas las muestras obtenidas presentan restos de materia orgánica, con porcentajes de carbono promedio de entre un 13% para las muestras InMA1-HT e InMA0-PQ preparadas sin plantilla, mientras que para las muestras InMA1-HT(β) e InMA0-PQ(β) preparadas con la plantilla, valores de hasta un 40%, concordando con lo observado por difracción de rayos X.

Por otra parte, en la Tabla V se enlistan los resultados de composición molar para las muestras preparadas, tanto por ambos métodos de síntesis, como con la plantilla y sin ella. Los valores de composición obtenidos experimentalmente son similares al valor teórico esperado de la fase estudiada, encontrándose una relación promedio de In y S de 2.70:4.

Tabla V. Composición atómica de las muestras preparadas.

	Experimental				Teórico
	InMA1-HT	InMA0-PQ	InMA1-HT(β)	InMA0-PQ(β)	In _{2.77} S ₄
In	2.69	2.73	2.65	2.60	2.77
S	4.07	4.00	4.11	4.17	4

Con base en los resultados de microscopía electrónica de barrido, se puede concluir que utilizar las hojas de *Mimosa pudica* como plantilla en la síntesis del In_{2.77}S₄ permite obtener una morfología similar a ellas en el material obtenido, ya que ayudan a controlar el crecimiento de las partículas. Se comprobó además, que por ambos métodos de síntesis, tanto por hidrotérmal como precipitación química, la plantilla realiza la misma función; sin embargo, se encuentran diferencias respectivas a las características de cada método. Por hidrotérmal, las partículas que se forman son más regulares y están homogéneamente distribuidas, mientras que por precipitación

química son irregulares y no presentan una distribución homogénea, aglomerándose entre ellas. Al mismo tiempo, mediante los análisis semicuantitativos realizados por EDSX, se observa que todas las muestras preparadas por ambos métodos de síntesis, con y sin la plantilla, presentaron materia orgánica que no se removió completamente con el tratamiento térmico realizado. Se determinó también la composición molar de In y S en las muestras donde se encontró que tienen una relación promedio de 2.70:4, similar a la relación teórica esperada.

4.3.3 Caracterización por fisisorción de nitrógeno (BET).

Se caracterizaron las propiedades texturales de las muestras preparadas por el método hidrotermal. En la Figura 32 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las muestras InMA1-HT e InMA1-HT(β). En ellas se observa que ambas muestras presentan una isoterma del tipo IV, característica de materiales con mesoporosidad, al igual que una alta energía de adsorción, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [79]. Además, ambas isotermas presentan una histéresis del tipo H3, indicando que la superficie del sólido está formada por aglomerados de poro en placas paralelas.

La muestra InMA1-HT(β), preparada con las hojas de *Mimosa pudica* como plantilla, presentó un volumen de adsorción mayor, comparada con la muestra InMA1-HT preparada sin la plantilla. Este comportamiento representa un incremento en el área superficial de la muestra.

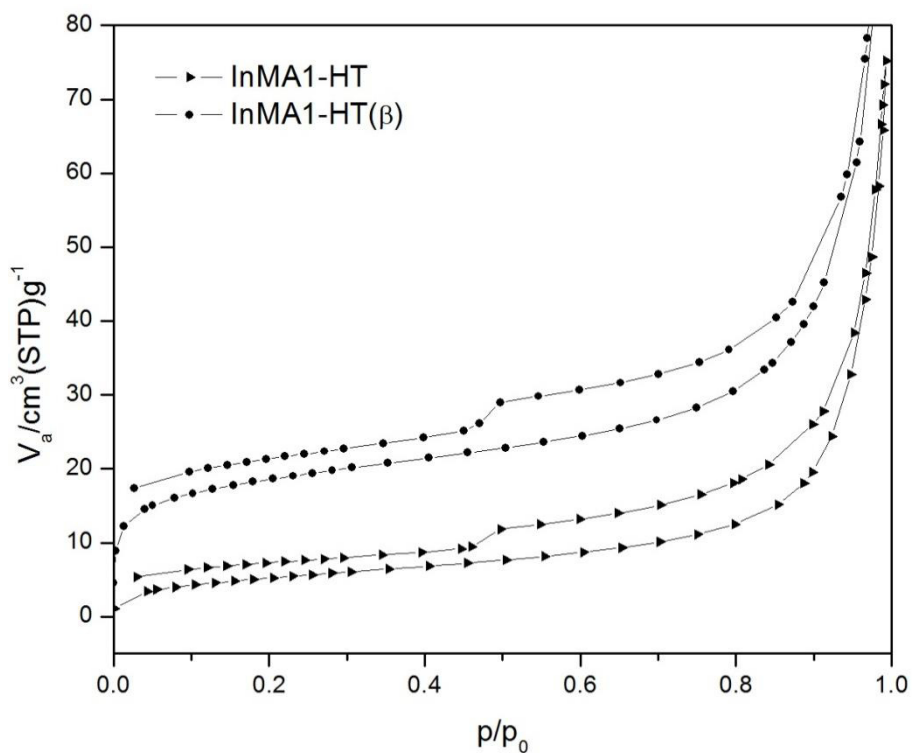


Figura 32. Isotherma de adsorción-desorción para las muestras preparadas por el método hidrotermal.

Se determinó también la distribución del tamaño de poro para las muestras preparadas por hidrotermal mediante el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), como se observa en la Figura 33. El cálculo muestra que, para ambas muestras, el tamaño de poro es relativamente uniforme, con valores entre 6-10 nm, que corresponde a la clasificación de un material mesoporoso, confirmando el tipo de isoterma presentado.

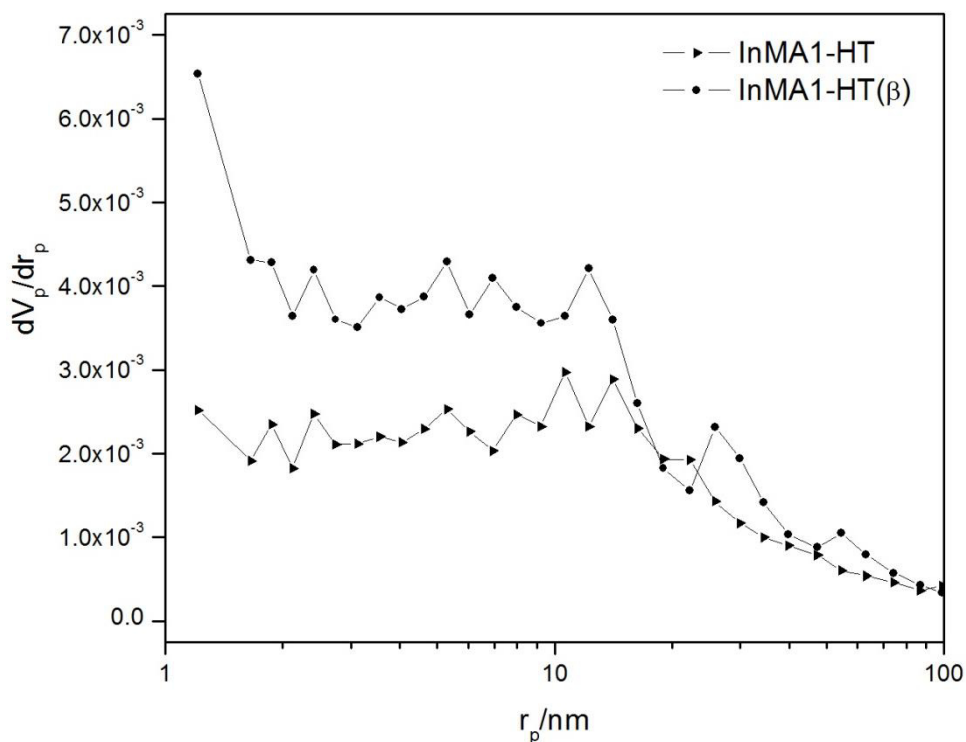


Figura 33. Distribución de tamaño de poro de las muestras preparadas por hidrotermal.

Los análisis de las muestras preparadas por precipitación química se muestran en la Figura 34. Su clasificación se encuentra dentro de una isoterma de tipo IV, igualmente correspondiente a un material mesoporoso, y una histéresis tipo H2, mucho más ancha que las muestras obtenidas por hidrotermal, con una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción, indicando que la muestra no tiene una distribución de tamaño de poro definida, al igual que una homogeneidad en la forma de sus partículas [79], corroborándose con los análisis morfológicos de microscopía electrónica de barrido, donde se observan los cambios dados por los diferentes métodos de síntesis. Del mismo modo que en el método hidrotermal, la muestra InMA0-PQ(β) sintetizada con la plantilla tiene un volumen de adsorción mayor respecto a la muestra InMA0-PQ sintetizada sin ella, indicando un aumento en el área superficial.

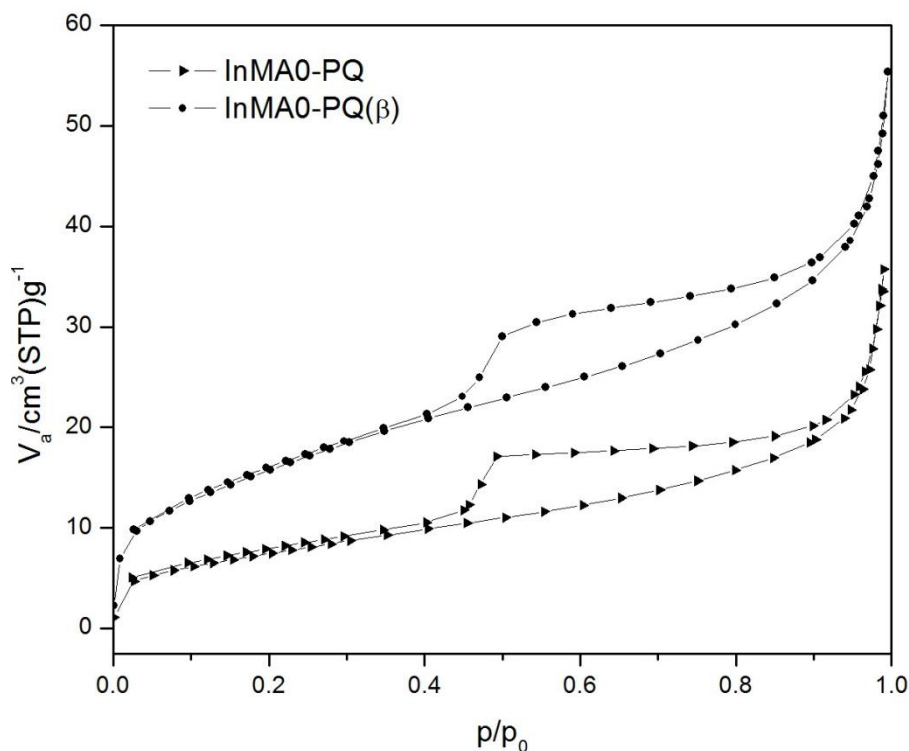


Figura 34. Isotherma de adsorción-desorción para las muestras preparadas por precipitación química.

En la Figura 35 se representa la distribución del tamaño de poro de las muestras preparadas por precipitación química, donde se observa que no presenta un tamaño de poro uniforme, en donde se observa que la curva dV_p/dr_p contra r_p siempre va en decremento, contrario al caso de las muestras preparadas por el método hidrotermal. Sin embargo, a partir de los 10 nm se observa un comportamiento regular en las curvas para ambas muestras, por lo que se puede decir que el material presenta tamaños de poro irregulares, donde no se define un tamaño promedio.

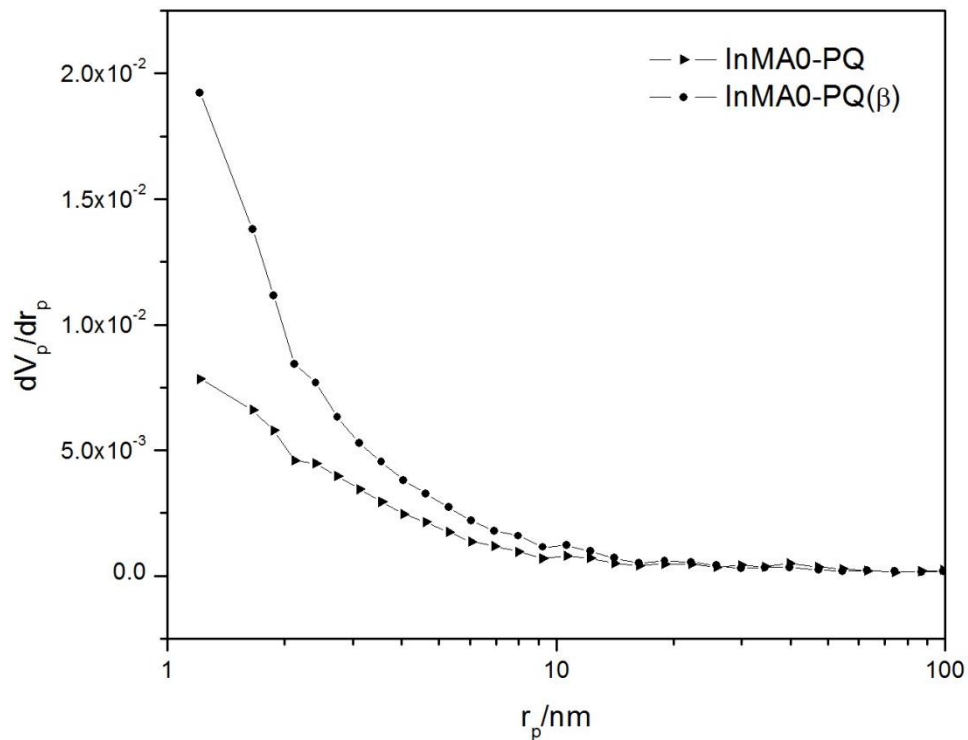


Figura 35. Distribución de tamaño de poro de las muestras preparadas por precipitación química.

Los valores de área superficial específica se determinaron utilizando el método BET, y se enlistan en la Tabla V.

Tabla VI. Valores de área superficial específica.

Muestra	$S_{BET}, m^2/g$
InMA1-HT	19.26
InMA1-HT(β)	61.37
InMA0-PQ	27.40
InMA0-PQ(β)	58.72

Para las muestras preparadas con la plantilla de *Mimosa pudica* se observa un incremento en el área superficial respecto a las muestras preparadas sin ella. En el

caso de los valores de área superficial de las muestras preparadas por hidrotermal, la muestra InMA1-HT(β) presentó un incremento de tres veces el valor respecto a la muestra InMA1-HT, mientras que para las muestras preparadas por precipitación química, se incrementó dos veces el valor de InMA0-PQ(β), respecto al valor de la muestra InMA0-PQ.

Con base en la caracterización textural de las muestras, tanto las preparadas por hidrotermal como por precipitación química, se observa un incremento en los valores del área superficial en las muestras que se sintetizaron con la plantilla de *Mimosa pudica*. Por otra parte, se comprobaron las diferencias entre los métodos de síntesis que afectan directamente la porosidad de las muestras; mientras que para el método hidrotermal se favorece un material mesoporoso, con tamaños de poro y morfología uniforme, por el método de precipitación química se obtiene un material mesoporoso, con morfologías y tamaños de poro irregulares, resultados directamente relacionados con lo observado por microscopía electrónica de barrido.

4.3.4. Caracterización por espectroscopía UV-Vis (UV-Vis).

Los espectros de absorción UV-Vis de las muestras preparadas por ambos métodos se muestran en la Figura 36. Para las muestras preparadas sin plantilla de *Mimosa pudica*, InMA1-HT por el método hidrotermal e InMA0-PQ por precipitación química, se observa una absorción desde 200-650 nm, presentando longitudes de máxima absorción en 515 nm para la muestra InMA0-PQ y 443 nm para la muestra InMA1-HT, que corresponden a una absorción dentro de la región visible.

Para las muestras sintetizadas con las hojas de *Mimosa pudica*, su espectro de absorción resulta en una banda plana, lo que significa que absorbe toda la radiación incidente. Esto se puede atribuir al efecto del carbono de la materia orgánica de las hojas de *Mimosa pudica* posterior al tratamiento de calcinación [90, 91], corroborado

con los porcentajes de carbono presentes en las muestras provenientes de los análisis de EDSX, donde el producto final es un polvo negro, contrario al caso de los materiales preparados sin la plantilla, donde su coloración es rojo-naranja.

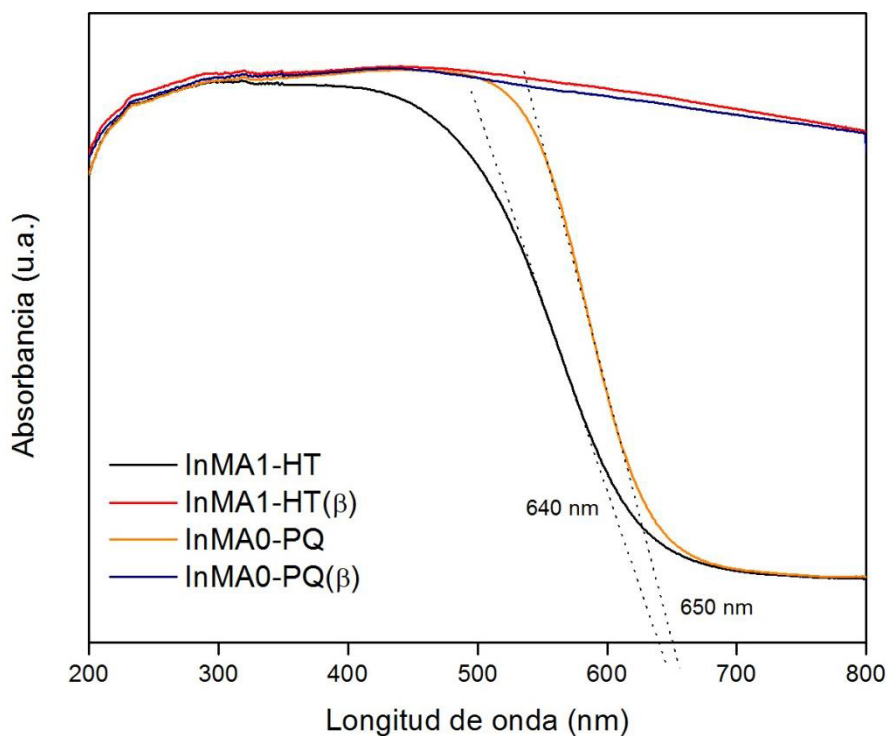


Figura 36. Espectros de absorción UV-Vis de las muestras.

Se determinó la energía de banda prohibida de las muestras utilizando la ecuación de Max Planck [89]. Estos valores se presentan en la Tabla VII. Obteniendo la intersección en el eje “x” entre el cambio de pendientes en las curvas de absorción, se determinó la longitud de onda de los fotones provenientes de la radiación incidente, necesaria para excitar a los electrones de la capa de valencia del semiconductor; 640 nm para la muestra InMA1-HT y 650 nm para la muestra InMA0-PQ.

Tabla VII. Valores de energía de banda prohibida.

Muestra	E_g , eV
InMA1-HT	1.93
InMA1-HT(β)	N.D.
InMA0-PQ	1.90
InMA0-PQ(β)	N.D.

Como se observa en la Tabla VII, el valor de energía de banda prohibida para la muestra InMA1-HT, sintetizada por el método hidrotérmal, se calculó en 1.93 eV, mientras que para la muestra InMA0-PQ, sintetizada por precipitación química 1.90 eV, similares al valor reportado de 2.02 eV para la fase In_2S_3 [90]. Sin embargo, esta diferencia de los valores de E_g entre las fases se puede atribuir a la diferencia en la estequiometría, producto del exceso de átomos de S en la estructura, cambiando las propiedades ópticas del material [39].

Por otra parte, no se presentó diferencia significativa en el valor de energía de banda prohibida entre los distintos métodos de síntesis, ya que, confirmado por microscopía electrónica de barrido, en ambos métodos se obtuvo una morfología de microesferas con forma de agujas similar. No obstante, para las muestras sintetizadas con la plantilla de *Mimosa pudica*, estos valores no se pudieron determinar por este método espectroscópico.

De acuerdo con el análisis de los resultados de espectroscopía UV-Vis, ambos materiales, InMA1-HT e InMA0-PQ presentan valores de energía de banda prohibida correspondientes a una absorción de energía dentro de la región visible del espectro

electromagnético, con valores de 1.93 eV y 1.90 eV, respectivamente. Por otra parte, los valores de E_g de las muestras preparadas con las hojas de *Mimosa pudica* no se pudieron determinar por esta técnica, ya que tienen una absorción de toda la energía incidente provocada por los residuos de carbono provenientes de la plantilla.

4.3.5 Caracterización por fotoluminiscencia (FL).

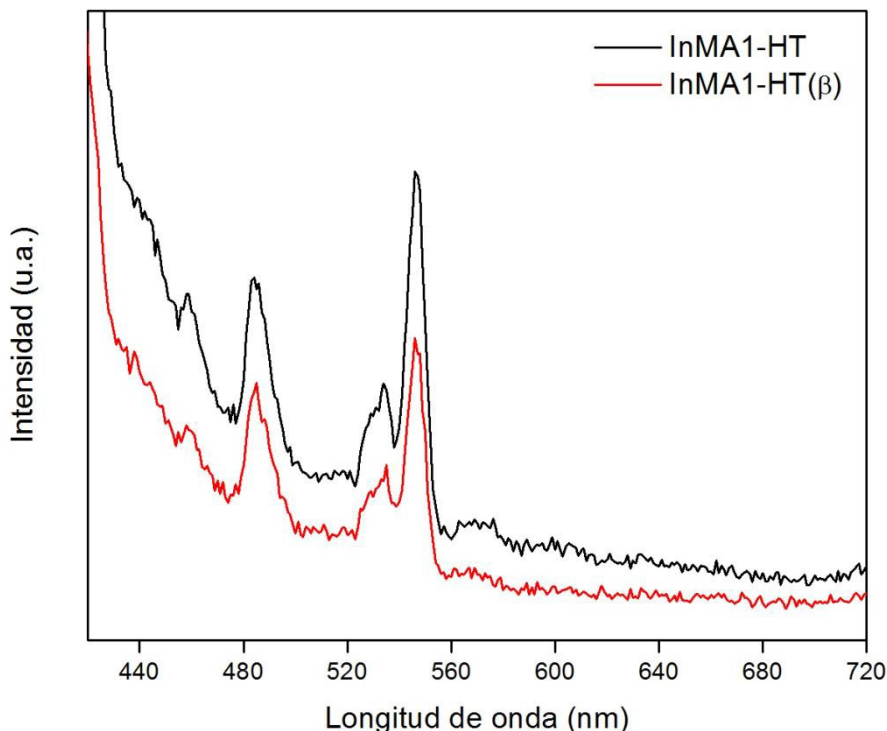


Figura 37. Espectro de emisión de fotoluminiscencia de las muestras preparadas por hidrotermal.

En la Figura 37 se muestra el espectro de emisión de las muestras preparadas por hidrotermal. En ella se observa que la muestra InMA1-HT(β), preparada con las hojas de *Mimosa pudica* como plantilla, presentó una intensidad de emisión a una longitud de onda en 547 nm menor respecto a la muestra InMA1-HT preparada sin ellas. Esta disminución de intensidad se puede atribuir a una transferencia eficiente de electrones en la muestra preparada con la plantilla, indicando que la recombinación de las cargas fotogeneradas en la superficie es inhibida [90, 91]. La separación de cargas puede

incrementar el tiempo de vida de las mismas y aumentar la eficiencia de la transferencia de cargas en la superficie hacia los sustratos adsorbidos, aumentando la actividad fotocatalítica del material.

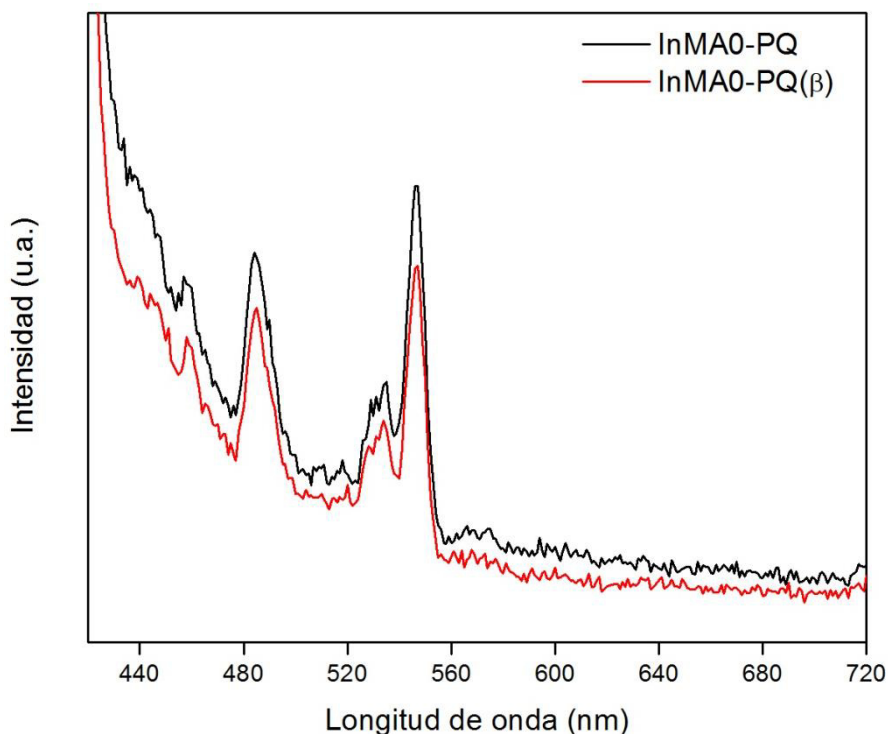


Figura 38. Espectro de emisión de fotoluminiscencia de las muestras preparadas por precipitación química.

Del mismo modo, se observó un comportamiento similar en la Figura 38 para las muestras preparadas por el método de precipitación química, donde la muestra sintetizada con las hojas de *Mimosa pudica* presentó una intensidad de emisión menor que 547 nm. En ambos casos, el efecto de utilizar la plantilla ayuda a mejorar las propiedades ópticas, dado que estas propiedades presentan una estrecha relación con el tamaño y morfología del material [92].

Para la muestra InMA1-HT(β), preparada por el método hidrotérmal, la intensidad de la emisión es menor en comparación con la muestra InMA0-PQ(β), preparada por

precipitación química, pudiéndola atribuir a la morfología esférica más homogénea y regular dada por las hojas de *Mimosa pudica* utilizadas como plantilla dentro del método de síntesis. No obstante, el carbono presente también influye en la respuesta del material, ya que actúa como aceptor de electrones, evitando que las cargas fotogeneradas se recombinen rápidamente [93]; sin embargo este resultado no puede atribuirse directamente a esta situación, ya que todas las muestras presentan porcentajes de carbono.

4.3.6 Caracterización electroquímica.

4.3.6.1 On-Off.

Las pruebas electroquímicas de On-Off, para las muestras preparadas por el método hidrotérmal, se muestran en la Figura 39.

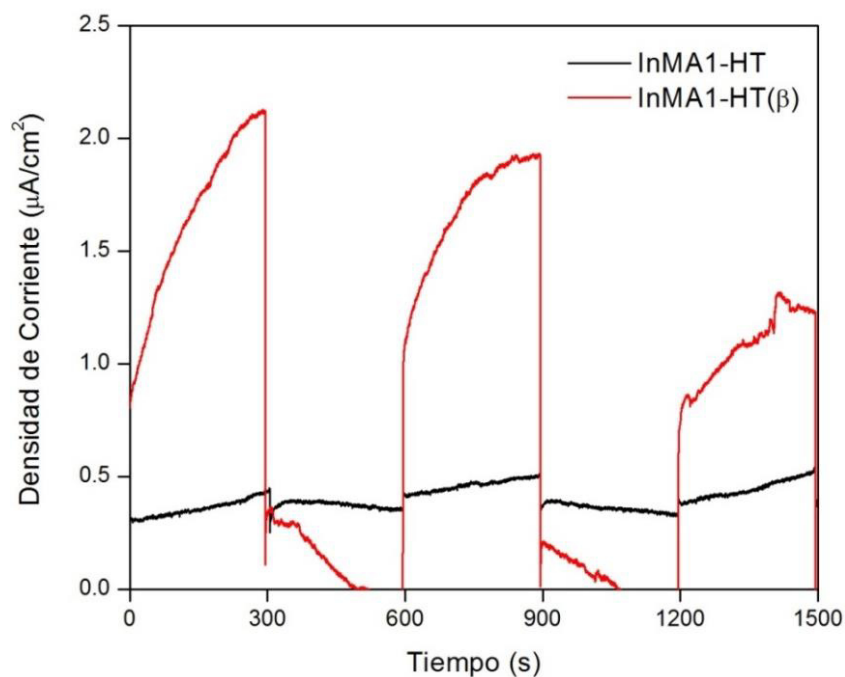


Figura 39. Fotorrespuesta de las muestras preparadas por el método hidrotérmal.

En ella se observa que la muestra InMA1-HT(β), preparada con las hojas de *Mimosa pudica*, presenta la fotorespuesta más alta, comparándola con la muestra InMA1-HT, preparada sin ellas. Este aumento en la intensidad de la corriente se debe a la mejora en la transferencia de cargas producida por el uso de la plantilla como patrón morfológico, donde la velocidad de recombinación de las mimas se puede inhibir [91, 94, 95], como se describió previamente en los resultados de fotoluminiscencia.

Cuando se hace incidir la luz sobre la muestra, la generación de los pares hueco-electrón que se forman como resultado de la excitación presenta un comportamiento cinético lento, a partir de $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$, donde comienza un incremento de $1\mu\text{A}$ en 300 s. Este comportamiento se debe a la migración de los pares hueco-electrón formados en la interfaz semiconductor-electrolito, ya que instantáneamente se forman al momento de la excitación, ocurriendo una saturación en la interfaz, que requiere de una disipación lenta [94, 96]. Este proceso conlleva una recombinación lenta de las cargas fotogeneradas.

No obstante, la intensidad máxima alcanzada, que decrece $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ con el transcurso de 1500 segundos, indica también una estabilidad en el material, que será útil frente al efecto de la fotocorrosión.

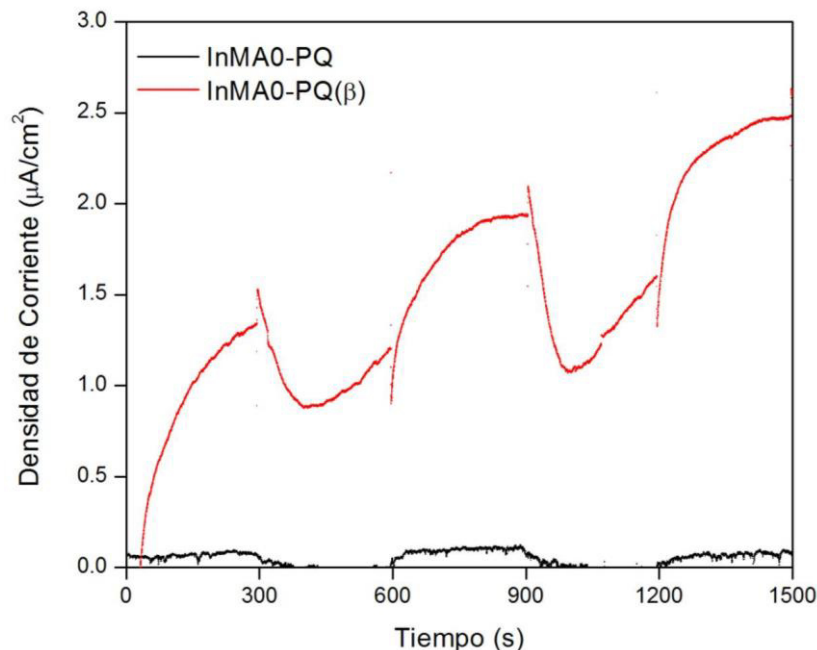


Figura 40. Fotorespuesta de las muestras preparadas por precipitación química.

Por otra parte, la Figura 40 muestra la fotorespuesta de las muestras preparadas por precipitación química. Al igual que por el método hidrotérmal, la muestra InMA0-PQ(β), preparada con las hojas de *Mimosa pudica*, tiene un incremento en la intensidad de la corriente respecto a la muestra InMA0-PQ que no se sintetizó con la plantilla. Sin embargo, con el transcurso de los 1500 s tiende a incrementar la corriente en aproximadamente 1.5 μA , donde se presenta un efecto de activación lenta del material.

4.3.6.2 Voltamperometría lineal.

La voltamperometría lineal puede ser utilizada para determinar el *band gap* de un semiconductor. La separación entre los potenciales de oxidación (E'_{ox}) y de reducción (E'_{red}) nos proporciona un *band gap* electroquímico [97, 98].

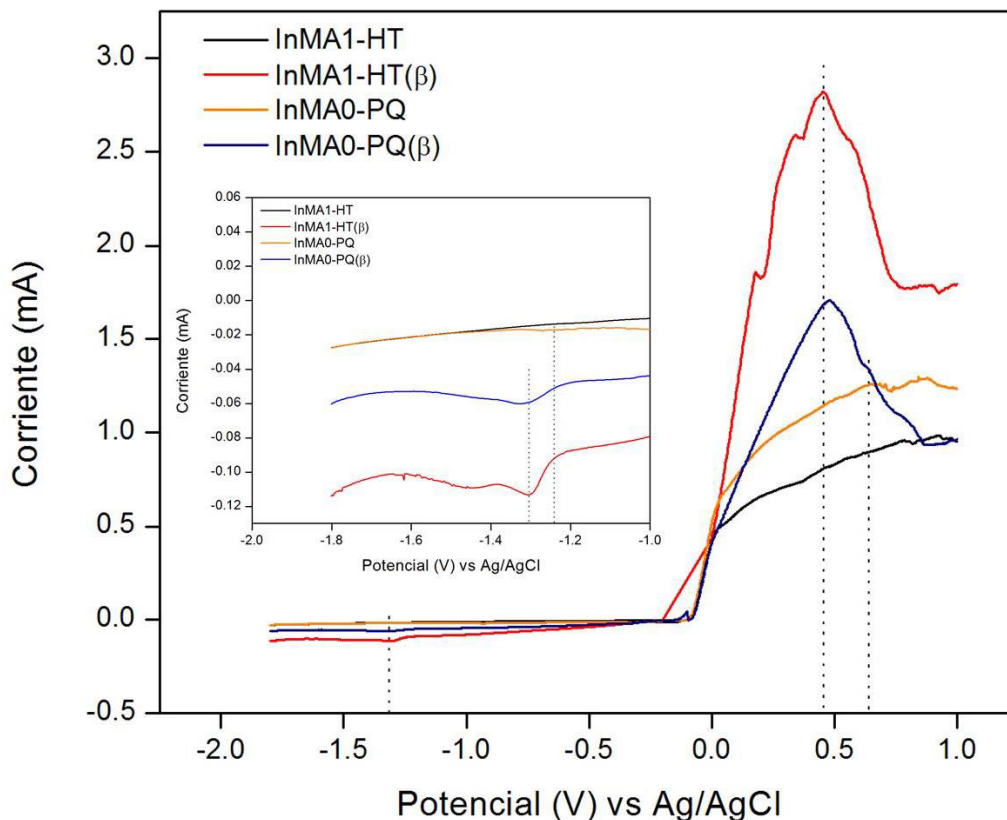


Figura 41. Voltamperogramas lineales de las muestras en una solución 0.3 M de TBAPF₆ en acetonitrilo como electrolito soporte.

En la Figura 41 se muestran las curvas correspondientes para cada muestra y a partir de ellas, se determinaron los potenciales de oxidación y reducción para calcular el *band gap*. Estos valores se encuentran resumidos en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Potenciales de oxidación y reducción de las muestras preparadas.

Muestra	E'_{ox} , V	E'_{red} , V	Band Gap
InMA1-HT	0.70	-1.24	1.94
InMA1-HT(β)	0.44	-1.30	1.74
InMA0-PQ	0.68	-1.24	1.92
InMA0-PQ(β)	0.46	-1.32	1.78

Como se puede observar, existe un desplazamiento de los potenciales, tanto de oxidación como de reducción, para las muestras preparadas con la plantilla de *Mimosa pudica*, lo que lleva consigo una disminución del *band gap* del material, respecto a las muestras que no se sintetizaron con la plantilla.

Los potenciales de oxidación de las muestras preparadas con la plantilla son menores respecto a las muestras sin la plantilla. Este resultado indica que se requerirá menor energía para llevar a cabo el proceso de oxidación en el material. Por otro lado, los potenciales de reducción son más negativos que los de las muestras preparadas sin plantilla, por lo que su tendencia para aceptar electrones será mayor, favoreciendo el proceso de reducción [99].

Tabla IX. Comparación de *band gap* obtenidos por dos métodos.

Material	Band Gap, UV-Vis	Band Gap, EC
InMA1-HT	1.93	1.94
InMA1-HT(β)	N.D.	1.74
InMA0-PQ	1.90	1.92
InMA0-PQ(β)	N.D.	1.78

Se compararon los valores de *band gap* obtenidos por los dos métodos descritos anteriormente, óptico de UV-Vis y electroquímico, mostrados en la Tabla IX. Se puede ver que no existe diferencia significativa entre un método y otro. Sin embargo, el método electroquímico se utilizó cuando no fue posible de aplicar el método óptico de UV-Vis.

Acorde con los resultados de voltamperometría lineal obtenidos, se determinó una disminución del valor del *band gap* para las muestras preparadas con la plantilla de

Mimosa pudica, implicando con ello un requerimiento energético menor para llevar a cabo los procesos de óxido-reducción. Esta disminución del *band gap* se puede atribuir al cambio de morfología de las partículas del semiconductor, por acción de las hojas utilizadas como plantilla.

4.3.6.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica.

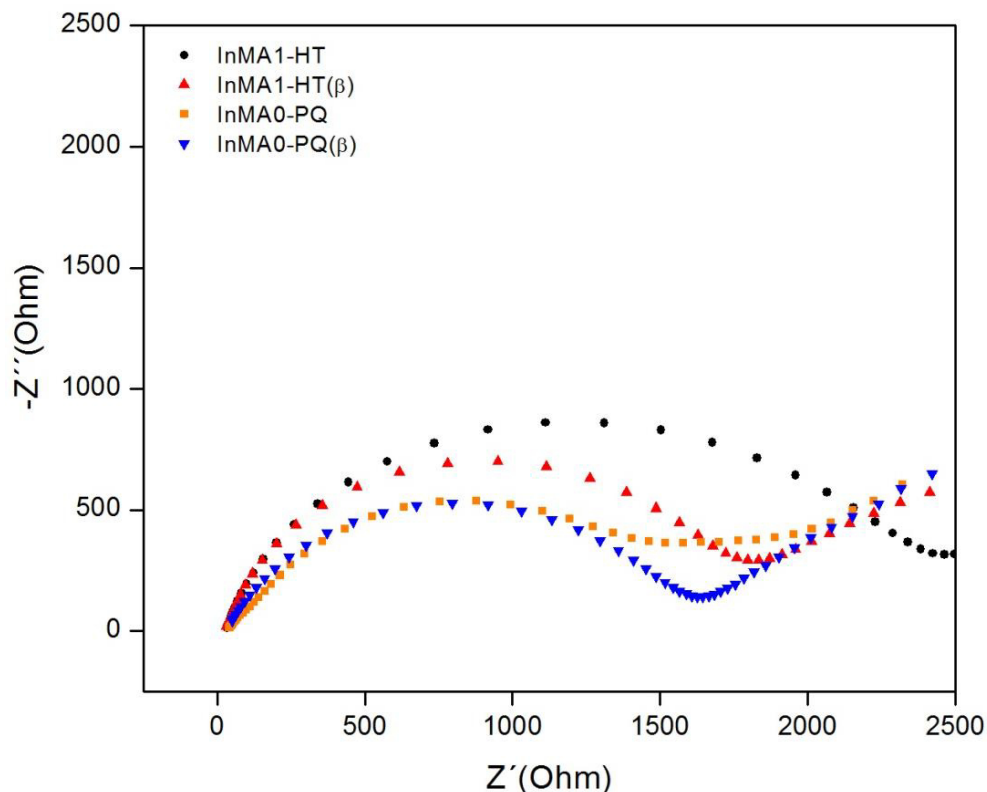


Figura 42. Diagrama de Nyquist de todas las muestras en Na_2SO_4 0.5 M a -0.5 V.

Las curvas de espectroscopía de impedancia de las muestras preparadas, tanto por hidrotérmal como precipitación química, se presentan en la Figura 42. Las muestras preparadas con la plantilla de *Mimosa púdica* por ambos métodos, InMA1-HT(β) e InMA0-PQ(β), presentan un radio más pequeño en comparación con las muestras preparadas sin la plantilla. Esto representa una menor resistencia a la transferencia de

carga por parte de éstas muestras, presentando una velocidad de transferencia de carga mayor [90], correspondiente con los resultados previos de fotoluminiscencia.

Las posiciones de las bandas de conducción y valencia fueron determinadas usando los estudios de impedancia electroquímica, con la ecuación de Mott-Schottky [100]. En la Figura 43 se muestran los resultados para las muestras preparadas por hidrotermal.

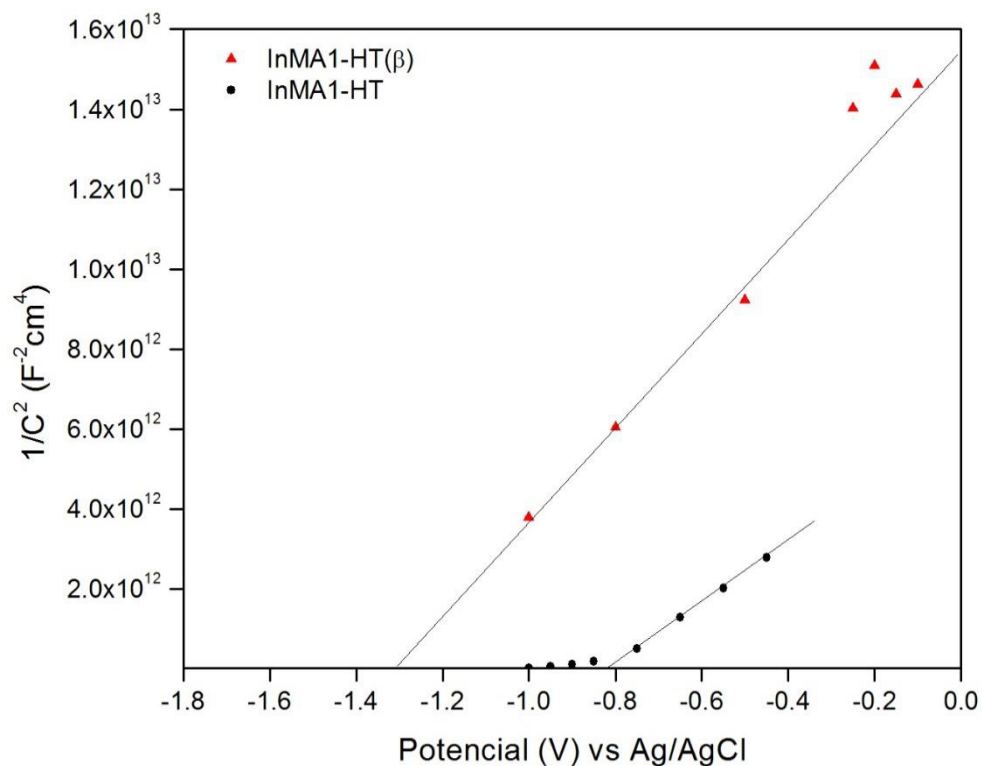


Figura 43. Análisis de Mott-Schottky para las muestras preparadas por hidrotermal.

La intersección de $1/C^2$ con el eje de las abscisas se asocia con el *flat band potential*. En los semiconductores tipo-n, este *flat band potential* es una aproximación del potencial de la banda de conducción [101]. Por otra parte, el potencial de la banda de valencia se calculó de la diferencia entre la banda de conducción y el *band gap* del material. Así mismo, en la Figura 44 se muestran las curvas para las muestras preparadas por precipitación química.

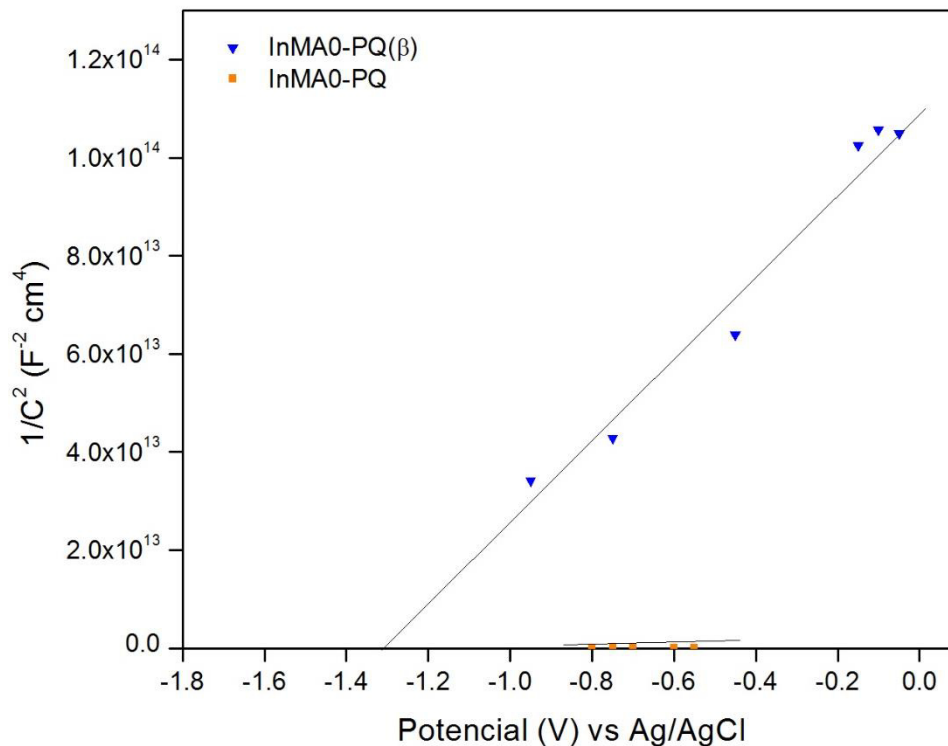


Figura 44. Análisis de Mott-Schottky para las muestras preparadas por precipitación química.

En la Tabla X se resumen todos los valores de las bandas de conducción y de valencia para los materiales preparados, tanto por hidrotérmal como precipitación química, determinados por la ecuación de Mott-Schottky.

Tabla X. Posiciones de las bandas de conducción y valencia de las muestras preparadas por ambos métodos.

Material	Band Gap	Banda de conducción, V	Banda de valencia, V
InMA1-HT(β)	1.74	-1.28	0.46
InMA1-HT	1.93	-0.85	1.08
InMA0-PQ(β)	1.78	-1.12	0.66
InMA0-PQ	1.90	-0.84	1.06

Como se puede observar, existe un desplazamiento en los valores de potencial de la banda de conducción cuando se utiliza la plantilla de *Mimosa pudica*, tanto para las muestras preparadas por hidrotérmal como por precipitación química. En la Figura 45 se representa gráficamente este desplazamiento en las posiciones de las bandas de conducción y de valencia para cada material preparado.

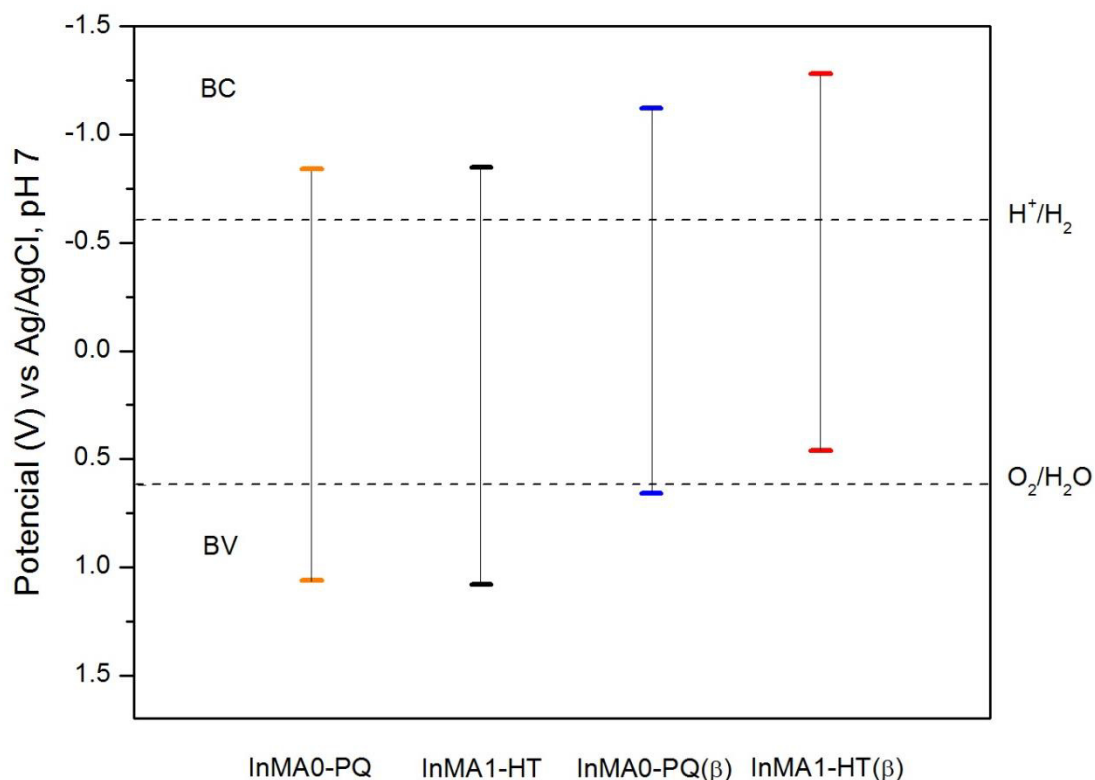


Figura 45. Diagrama de bandas de las muestras preparadas por ambos métodos de síntesis.

De acuerdo con las teorías de Martin y Hoffmann, mientras la diferencia de energía entre la banda de conducción y el potencial de H⁺/H₂ se hace más grande, el requerimiento energético necesario para el movimiento de los electrones hacia los iones H⁺ permanece sin cambio alguno. La movilidad de éstos electrones fotogenerados se incrementa debido a la energía libre de reorganización del solvente, que favorece la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno [102]. La diferencia de energías de las muestras preparadas con la plantilla de *Mimosa pudica*

es mayor respecto a las muestras que no las tienen, lo que significa que la movilidad de los electrones fotogenerados en las muestras InMA1-HT(β) e InMA0-PQ(β) será mayor. Esta descripción concuerda con los resultados obtenidos de fotoluminiscencia, donde se pudo observar que la recombinación electrónica se prolonga para las muestras preparadas con la plantilla, por lo que se espera que la producción de hidrógeno se vea incrementada.

Con base en los resultados de impedancia electroquímica obtenidos y al análisis mediante las ecuaciones de Mott-Shottky, se determinó que las muestras preparadas utilizando la plantilla de *Mimosa pudica* presentaron menor resistencia a la transferencia electrónica, en comparación con las muestras preparadas sin ellas. Además, se determinó que esta menor resistencia se debe a un cambio energético en las bandas de conducción y de valencia en la muestra, producida por un cambio morfológico en las partículas del semiconductor, quedando en evidencia el efecto de la plantilla de *Mimosa pudica*.

4.4 Pruebas de hidrógeno

4.4.1 Pruebas fotocatalíticas.

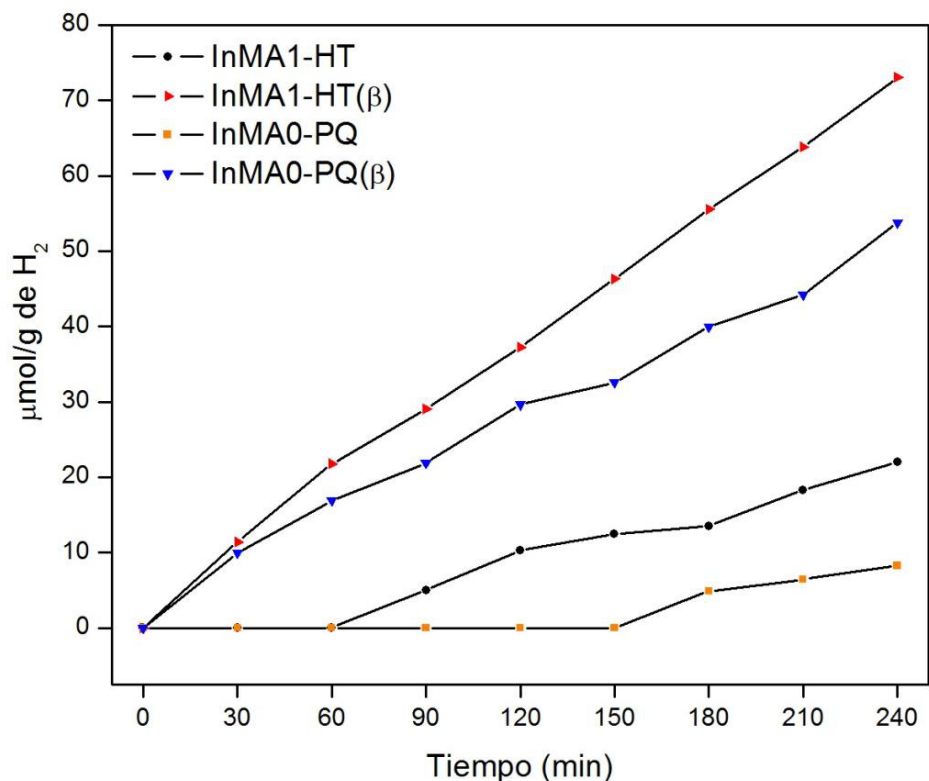


Figura 46. Producción de hidrógeno fotocatalítico.

La Figura 42 muestra la producción de hidrógeno fotocatalítico de todas las muestras, tanto las preparadas por los dos métodos de síntesis, así como con y sin plantilla. En ella se puede observar que las muestras preparadas con la plantilla presentaron una mayor producción de hidrógeno respecto a las muestras preparadas sin ellas, obteniendo 73.08 μmol/g y 53.79 μmol/g para las muestras InMA1-HT(β) e InMA0-PQ(β), respectivamente. Estos resultados indican que el uso de las hojas de *Mimosa pudica* como plantilla ayuda a incrementar la actividad fotocatalítica del In_{2.77}S₄, debido a los cambios provocados en la morfología del material.

Al cambiar la morfología del material utilizando la plantilla de *Mimosa pudica* se consiguió un aumento en la producción de hidrógeno fotocatalítico. Este aumento se puede atribuir principalmente a los cambios generados en la partícula del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ con el cambio de morfología. Entre los factores texturales se encuentran el aumento en el área superficial, que permitió tener una mayor área expuesta para llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción, a la vez que permitió tener un incremento en la capacidad de absorber la radiación incidente mostrada en los análisis de absorción UV-Vis y las pruebas de On-Off. Dentro de los factores fisicoquímicos se encuentra el mejoramiento en la transferencia de los electrones fotogenerados, descrita en los resultados obtenidos por fotoluminiscencia junto con la caracterización electroquímica, que llevó a una disminución del *band gap*.

En la Tabla VIII se resumen los valores de hidrógeno producido, junto con las tasas de producción de las muestras.

Tabla XI. Producción de hidrógeno fotocatalítico.

Muestra	Cantidad de H₂ producido, μmol/g	Tasa de producción, μmol/gh
InMA1-HT	22.05	5.51
InMA1-HT(β)	73.08	18.27
InMA0-PQ	8.26	2.06
InMA0-PQ(β)	53.79	13.44

Además, para las muestras preparadas con la plantilla, se observa una tendencia lineal en su evaluación fotocatalítica. Para la muestra InMA1-HT(β), una tasa de producción de 18.27 μmol/gh, y para la muestra InMA0-PQ(β), 13.44 μmol/gh.

Por otra parte, también se observa que de entre los dos métodos de síntesis, la muestra InMA1-HT(β) preparada por hidrotermal presentó la mejor actividad fotocatalítica. Esto se puede atribuir a las diferencias que existen en la cristalinidad de las muestras preparadas por cada método. Para el método de hidrotermal, la cristalinidad obtenida es mayor, comparada con la del método de precipitación química. Se ha reportado que una mayor cristalinidad favorece la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno, al obtenerse menor cantidad de defectos en la estructura cristalina, que ayuda a que los pares hueco-electrón generados tengan un tiempo de vida mayor [96, 97].

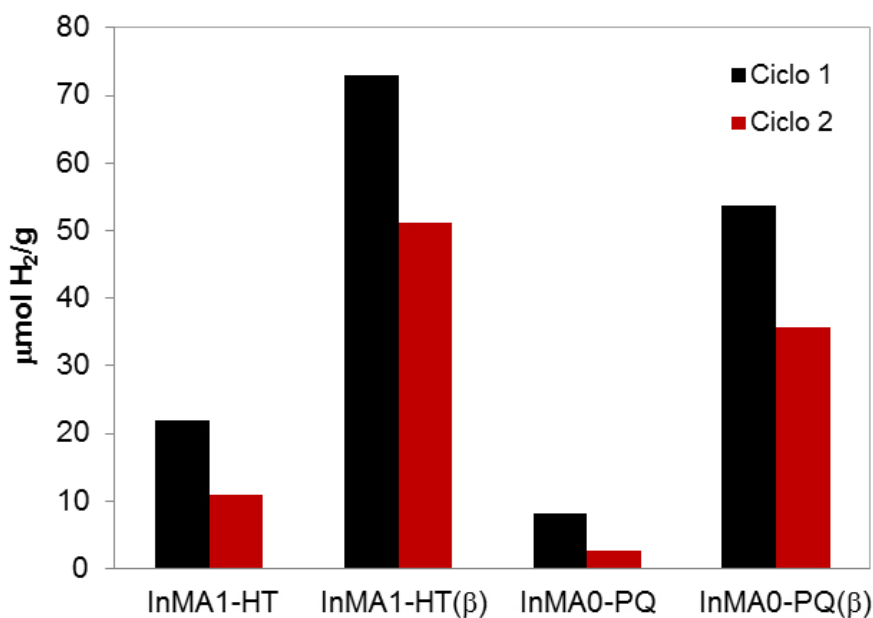


Figura 47. Ciclos sucesivos para la producción de hidrógeno fotocatalítico.

Se realizaron ciclos sucesivos para la producción de hidrógeno con las muestras recuperadas después de cada prueba; los resultados se muestran en la Figura 47. En el Ciclo 2 se observó una disminución en la producción de hidrógeno, respecto al Ciclo 1, correspondiente a cada muestra, disminuyendo así el porcentaje de eficiencia del material.

Sin embargo, para las muestras preparadas con las plantillas en ambos métodos, la producción de hidrógeno del Ciclo 2 se mantuvo mayor al 50% respecto a la producción del Ciclo 1. En la Tabla 12 se resumen estos resultados.

Tabla XII. Eficiencia en la producción de hidrógeno fotocatalítico en ciclos sucesivos.

Producción de hidrógeno $\mu\text{mol/g}$			
Muestra	Ciclo 1	Ciclo 2	% Eficiencia
InMA1-HT	22.05	10.90	49.43
InMA1-HT(β)	73.08	51.26	70.14
InMA0-PQ	8.26	2.65	32.08
InMA0-PQ(β)	53.79	35.7	66.37

La muestra InMA1-HT(β) preparada por el método de hidrotermal presentó un 70% de eficiencia en el Ciclo 2, mayor que la muestra preparada por precipitación química. La disminución en la cantidad de hidrógeno producido en los ciclos sucesivos de prueba se puede atribuir a la degradación del material, provocada por la fotocorrosión del sulfuro, efecto observado previamente en las pruebas de *On-Off*. Debido a esto, se observa que en los materiales preparados con la plantilla, la producción de hidrógeno es mayor, en comparación con los materiales que no se prepararon de esta manera.

De acuerdo con esta evaluación fotocatalítica, el uso de las hojas de *Mimosa pudica* como plantilla incrementa la producción de hidrógeno respecto a las muestras que no se prepararon con ellas, en ambos métodos de síntesis. Además, las muestras preparadas por el método hidrotermal presentan mejor actividad fotocatalítica comparado con las muestras preparadas por precipitación química, debido a que por este método de síntesis se obtienen muestras con mayor cristalinidad, necesaria para

un mejor desempeño. Por otra parte, la síntesis del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ utilizando la plantilla mejora la estabilidad del material, permitiendo obtener alrededor de un 70% de eficiencia, tras un segundo ciclo de irradiación.

4.4.2 Pruebas fotoelectroquímicas.

En la Figura 47 se muestra la prueba de cronoamperometría para la producción de hidrógeno de las muestras preparadas por hidrotermal. Se puede observar que la muestra $\text{InMA1-HT}(\beta)$, preparada con la plantilla de *Mimosa pudica*, presentó una mayor fotocorriente respecto a la muestra InMA1-HT preparada sin ella. A partir de que se comenzó la irradiación, a 800 s, la fotocorriente generada comenzó a incrementarse hasta alcanzar un valor constante de $1 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ después de 1600 s. Este resultado se deriva en una mayor carga generada, que representa una mayor cantidad de hidrógeno producido, de acuerdo con la Ley de Faraday [85].

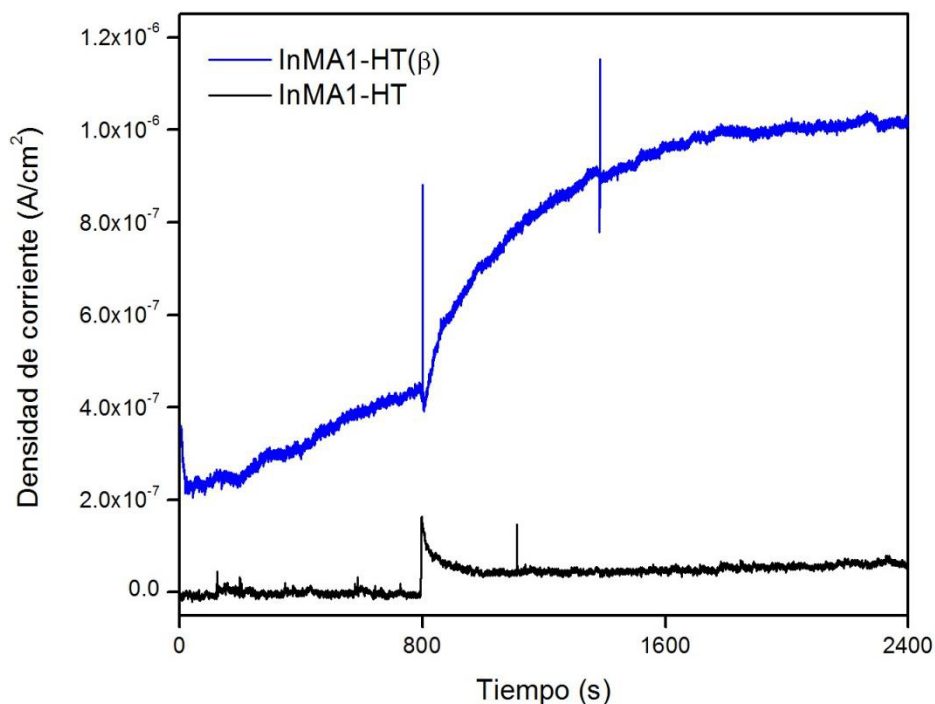


Figura 48. Prueba cronoamperométrica de las muestras preparadas por hidrotermal.

Por otra parte, los resultados de las muestras preparadas por precipitación química se muestran en la Figura 48. Al igual que por el método hidrotérmal, la muestra InMA0-PQ(β), preparada con la plantilla presentó mayor fotocorriente en comparación con la muestra InMA0-PQ preparada sin ella, alcanzando valores de aproximadamente $1.5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$.

La producción de hidrógeno calculada para las muestras preparadas por ambos métodos se resume en la Tabla IX. De manera general para ambos métodos de síntesis, las muestras preparadas con la plantilla presentaron mayor fotocorriente, esto es, mayor cantidad de carga y mayor cantidad de hidrógeno.

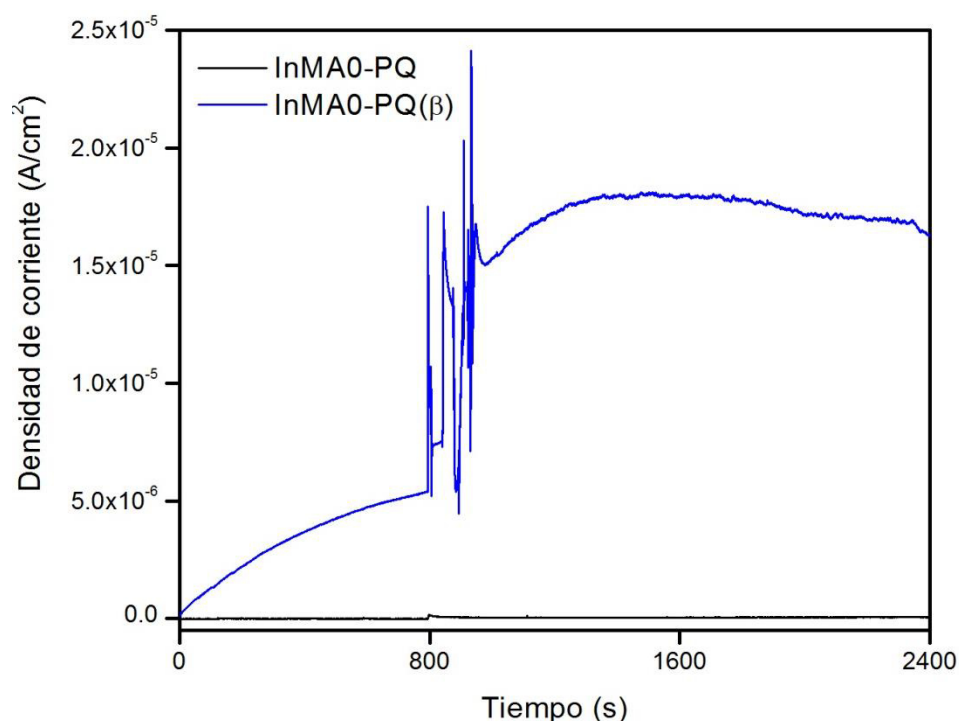


Figura 49. Prueba cronoamperométrica de las muestras preparadas por precipitación química.

Como se indicó en los resultados de caracterización electroquímica, las muestras preparadas con la plantilla de *Mimosa pudica* tienen menor resistencia a la transferencia de carga, al igual que una disminución en la velocidad de recombinación

de los pares hueco-electrón que les permite una movilidad electrónica mayor, en comparación con las muestras que no se sintetizaron de esa manera.

Esta mayor movilidad se debe a los cambios producidos por la morfología de las partículas, llevados a cabo con el uso de la plantilla, que permitieron desplazamientos en la banda de conducción del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ y con ello una transferencia libre de los electrones fotogenerados.

Tabla XIII. Producción de hidrógeno fotoelectroquímico.

Muestra	Cantidad de H₂ producido, μmol/g
InMA1-HT	14.61
InMA1-HT(β)	583.01
InMA0-PQ	32.73
InMA0-PQ(β)	8192.78

Contrario al proceso fotocatalítico, la muestra InMA0-PQ(β) preparada por precipitación química obtuvo el mejor resultado, logrando alrededor de 8000 μmol/g de hidrógeno. Esto se puede atribuir a la manera en la que se formaron las partículas con base en los resultados de microscopía electrónica de barrido, ya que por este método se obtuvieron aglomerados, resultando en partículas más grandes que permitieron un mejor contacto para la difusión [103].

Con estos resultados se comprobó que el método biomimético es efectivo para mejorar las propiedades del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$, donde las hojas de *Mimosa pudica* utilizadas como plantilla permiten imitar la morfología de las partículas que se encuentran en su

superficie y con esto, incrementar la producción de hidrógeno, mejorar la transferencia electrónica así como también su estabilidad.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

Con base en los objetivos planeados en un inicio y los resultados de este trabajo de tesis, se pueden proponer las siguientes conclusiones:

1. Se logró sintetizar el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ por hidrotermal y precipitación química, dos métodos diferentes a los reportados en la bibliografía.
2. Se aplicó el método biomimético en la síntesis del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$, tanto por hidrotermal como por precipitación química, dos métodos diferentes a los reportados en la bibliografía.
3. El $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético sintetizado por ambos métodos, por hidrotermal y precipitación química, obtuvo una morfología similar a la existente en las hojas de *Mimosa pudica*.
4. Por el método de hidrotermal, el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético obtenido presentó mayor cristalinidad respecto al $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$, contrario al método de precipitación química.
5. Se incrementó el área superficial del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético sintetizado por ambos métodos, logrando alcanzar aproximadamente el doble del valor del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$.
6. Las propiedades ópticas del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético no se lograron medir por UV-Vis; sin embargo, se determinó el valor de E_g por métodos electroquímicos, encontrando un desplazamiento en la posición de las bandas de conducción y de valencia, al igual que una disminución de su valor respecto al $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$, en ambos métodos de síntesis.

7. Mediante las pruebas de *On-Off* se determinó que el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético presenta un incremento en las fotocorrientes generadas, de aproximadamente $1.5 \mu\text{A}$ respecto al $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$.
8. Por vía fotocatalítica, el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético sintetizado por el método hidrotermal obtuvo la mayor cantidad de hidrógeno producido, alcanzando $18.27 \mu\text{mol/gh}$, mientras que por vía fotoelectroquímica el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético sintetizado por precipitación química logró la mayor cantidad de hidrógeno, con $8192 \mu\text{mol/gh}$.

Recomendaciones

A continuación se enlistan algunas recomendaciones que permitirán incrementar los conocimientos afines a los de esta tesis.

1. Estudiar el efecto de la relación plantilla-material en diferentes proporciones dentro de la síntesis del $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético.
2. Realizar un estudio electroquímico de la producción de hidrógeno por vía fotoelectroquímica a diferentes valores de potenciales aplicados utilizando el $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ biomimético.
3. Estudiar el efecto de la combinación de este material con otros compuestos, como óxidos metálicos y evaluar las mezclas en la producción de hidrógeno.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari. **A Review on Solar Energy Use in Industries.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15 (2011) 1777-1790.
- [2] Y. Tian, C. Zhao. **A Review of Solar Collectors and Thermal Energy Storage in Solar Thermal Applications.** Applied Energy, 104 (2013) 538-553.
- [3] T. Muneer, S. Maubleu, M. Asif. **Prospects of Solar Water Heating for Textile Industry in Pakistan.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10 (2006) 1-23.
- [4] Y. Izumi. Review: **Recent Advances in the Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Fuels with Water and/or Hydrogen Using Solar Energy and Beyond.** Coordination Chemistry Reviews, 257 (2013) 171-186.
- [5] S. Kim, K. Choi, J. Chung. **Reduction in Carbon Dioxide and Production of Methane by Biological Reaction in the Electronics Industry.** International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 3488-3496.
- [6] J. Oppenheim, E. Beinhooker. **Climate Change and The Economy: Myths versus Realities.** Mc.Kinsey & Company, Inc., (2009).
- [7] M. Hoffert, C. Covey. **Deriving Global Climate Sensitivity From Palaeo Climate Reconstructions.** Nature, 360 (1992) 573-576.
- [8] S. Baldwin. **Renewable Energy: Progress and Prospects.** Physics Today, 55 (2002) 62-67.

- [9] R. Smalley. **Future Global Energy Prosperity: The Terawatt Challenge**. *Material Matters*, 30 (2005) 412-417.
- [10] A. Nozik. **Exciton Multiplication and Relaxation Dynamics in Quantum Dots: Applications to Ultrahigh-Efficiency Solar Photon Conversion**. *Inorganic Chemistry*, 44 (2005) 6893-6899.
- [11] J. Turner, M. Williams, K. Rajeshwar. **Hydrogen Economy based on Renewable Energy Sources**. *The Electrochemical Society Interface*, 13 (2004) 24-30.
- [12] N. Lewis. **Powering the Planet**. *Materials Research Society*, 32 (2007) 808-820.
- [13] **Basic Research Needs for Solar Energy Utilization: Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization**. Department of Energy, Office of Basic Energy Science, Washington, DC (2005).
- [14] R. Saidur, G. BoroumandJazi, S. Mekhlif. **Exergy Analysis of Solar Energy Applications**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 350-356.
- [15] **The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs**. The National Academies Press, Washington, DC (2004).
- [16] N. Lewis, G. Crabtree. **Basic Research Needs for Solar Energy Utilization: report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization**. US Department of Energy, Office of Basic Energy Science, Washington, DC (2005).
- [17] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi. **Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide into Methanol Using Zinc-Copper-M(III) (M = Aluminum, Gallium) Layered Double Hydroxides**. *Journal of Catalysis*, 279 (2011) 123-135.
- [18] J. Hurst. **In Pursuit of Water Oxidation Catalysts for Solar Fuel Production**. *Science*, 328 (2010) 315-316.

- [19] J. Michl. **Photoelectrochemical CO₂ Reduction: Towards an Artificial Leaf?** Nature Chemistry, 3 (2011) 268-269.
- [20] O. Ellabban, H. Abu-Rub, F. Blaabjerg. **Renewable Energy Resources: Current Status, Future Prospects and Their Enabling Technology.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 39 (2014) 748-764.
- [21] M. Shatat, M. Worall, S. Riffat. **Opportunities for Solar Water Desalination Worldwide: Review.** Sustainable Cities and Society, 9 (2013) 67-80.
- [22] J. Lagorse, M. Simoes, A. Miraouia. **Energy Cost Analysis of a Solar-Hydrogen Hybrid Energy System for Stand-Alone Applications.** International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 2871-2879.
- [23] C. Liao, C. Huang, J. Wu. **Hydrogen Production from Semiconductor-Based Photocatalysis via Water Splitting.** Catalysts, 2 (2012) 490-516.
- [24] J. Holladay, J. Hu, D. King, Y. **An Overview of Hydrogen Production Technologies.** Catalysis Today, 139 (2009) 244-260.
- [25] J. Lee. **Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light With Particulate Semiconductor Catalysts.** Catalysis Surveys from Asia, 9 (2005) 217-227.
- [26] A. Fujishima, K. Honda. **Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode.** Nature, 238 (1972) 37-38.
- [27] M. Ni, M. Leung, D. Leung. **A Review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO₂ for Hydrogen Production.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11 (2007) 401-425.

- [28] R. Molinari, T. Marino, P. Argurio. **Review. Photocatalytic Membrane Reactors for Hydrogen Production from Water.** International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 7247-7261.
- [29] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi. **Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges.** Advanced Materials, 24 (2012) 229-251.
- [30] T. Ikeda, A. Xiong, T. Yoshinaga. **Polyol Synthesis of Size-Controlled Rh Nanoparticles and Their Application to Photocatalytic Overall Water Splitting Under Visible Light.** The Journal of Physical Chemistry C, 117 (2013) 2467-2473.
- [31] A. Linsebigler, G. Lu, J. Yates. **Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results.** Chemical Reviews, 95 (1995) 735-758.
- [32] M. Kaneko, I. Okura. **Photocatalysis: Science and Technology.** Springer Books, Germany (2002).
- [33] F. Osterloh. **Inorganic Material as Catalyst for Photoelectrochemical Water Splitting.** Chemistry of Materials, 20 (2008) 35-54.
- [34] R. Krol, M. Grätzel. **Photoelectrochemical Hydrogen Production.** Electronic Materials: Science & Technology, 102 (2012) 13-65.
- [35] C. Janáky, K. Rajeshwar, N. de Tacconi. **Tungsten-based Oxide Semiconductors for Solar Hydrogen Generation.** Catalysis Today, 199 (2013) 53-64.
- [36] X. Yao, T. Liu, X. Liu. **Loading of CdS Nanoparticles on the (1 0 1) Surface of Elongated TiO₂ Nanocrystals for Efficient Visible-light Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water Splitting.** Chemical Engineering Journal, 255 (2014) 28-39.

- [37] K. Maeda. **Photocatalytic Water Splitting Using Semiconductor Particles: History and Recent Developments. Invited Review.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 12 (2011) 237-268.
- [38] X. Fu, X. Wang, Z. Chen. **Photocatalytic Performance of Tetragonal and Cubic β - In_2S_3 for the Water Splitting Under Visible Light Irradiation.** Applied Catalysis B: Environmental, 95 (2010) 393-399.
- [39] N. Barreau. **Indium Sulfide and Relatives in the World of Photovoltaics.** Solar Energy, 83 (2009) 363-371.
- [40] A. Zavrazhnov, A. Kosyakov, A. Naumov. **Study of the In-S Phase Diagram Using Spectrophotometric Characterization of Equilibria Between Hydrogen and Indium Sulfides.** Thermochemica Acta, 566 (2013) 169-174.
- [41] X. Zhang, C. Shao, X. Li. **In_2S_3 /carbon nanofibers/Au Ternary Synergetic System: Hierarchical Assembly and Enhanced Visible-light Photocatalytic Activity.** Journal of Hazardous Materials, 283 (2015) 599-607.
- [42] R. Abe. **Recent Progress on Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting Under Visible Light Irradiation.** Journal of Photochemical and Photobiology: C, 11(2010) 179-209.
- [43] T. Ikeda, T. Nomoto, K. Eda. **Photoinduced Dynamics of TiO_2 Doped with Cr and Sb.** Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 1167-1173.
- [44] Y. Hosogi, Y. Shimodaira, H. Kato. **Role of Sn^{2+} in the Band Structure of SnM_2O_6 and $\text{Sn}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Nb}$ and Ta) and Their Photocatalytic Properties.** Chemistry of Materials, 20 (2008) 1299-1307.

- [45] K. Maeda, T. Takata, M. Hara. **GaN:ZnO Solid Solution as a Photocatalyst for Visible-Light-Driven Overall Water Splitting.** Journal of The American Chemical Society, 127 (2005) 8286-8287.
- [46] M. Hoa, M. Lu, Y. Zhang. **Preparation of Porous Materials with Ordered Hole Structure.** Advances in Colloid and Interface Science, 121 (2006) 9-23.
- [47] P. Fratzl, R. Weinkamer. **Nature's Hierarchical Materials.** Progress in Materials Science, 52 (2007) 1263-1334.
- [48] L. Shu, K. Ueda, I. Chiu. **Biologically Inspired Design.** CIRP Annals-Manufacturing Technology, 60 (2011) 673-693.
- [49] M. Helms, S. Vattam, A. Goel. **Biologically Inspired Design: Process and Products.** Design Studies, 30 (2009) 606-622.
- [50] A. Singh, A. Rahman, N. Sudhir. **Bio-inspired Approaches to Design Smart Fabrics.** Materials and Design, 36 (2012) 829-839.
- [51] Y. Bar-Cohen. **Biomimetics – Using Nature to Inspire Human Innovation.** Bioinspiration & Biomimetics, 1 (2006) 1-12.
- [52] A. Garcia, M. Buehler. **Bioinspired Nanoporous Silicon Provides Great Toughness at Great Deformability.** Computational Materials Science, 48 (2010) 303-309.
- [53] Q. Dong, H. Sua, C. Zhang. **Fabrication of Hierarchical ZnO Films With Interwoven Porous Conformations by a Bioinspired Templating Technique.** Chemical Engineering Journal, 137 (2008) 428-435.
- [54] Z. He, W. Que, Y. He. **Synthesis and characterization of bioinspired hierarchical mesoporousTiO₂ photocatalysts.** Materials Letters, 94 (2013) 136-139.

- [55] J. Chen, H. Su, F. Song. **Bioinspired Au/TiO₂ Photocatalyst Derived From Butterfly Wing (*Papilio Paris*)**. Journal of Colloid and Interface Science, 370 (2012) 117–123.
- [56] M. Bridoux, R. Keil, A. Ingalls. **Analysis of Natural Diatom Communities Reveals Novel Insights Into Diversity of Long Chain Polyamine (LCPA) Structures Involved Silica Precipitation**. Organic Geochemistry, 47 (2012) 9-21.
- [57] A. Zampieri, G. Mabande, T. Selvam. **Biotemplating of Luffa cylindrica Sponges to Self-supporting Hierarchical Zeolite Macrostructures for Bioinspired Structured Catalytic Reactors**. Materials Science and Engineering C, 26 (2006) 130-135.
- [58] X. Li, T. Fan, Z. Liu. **Hierarchically Structured Porous Materials for Energy Conversion and Storage**. Advanced Functional Materials, 18 (2008) 45.
- [59] M. Coppens. **A Nature-inspired Approach to Reactor and Catalysis Engineering**. Current Opinion in Chemical Engineering, 1 (2012) 281-289.
- [60] H. Zhou, X. Li, T. Fan. **Artificial Inorganic Leafs for Efficient Photochemical Hydrogen Production Inspired by Natural Photosynthesis**. Advanced Materials, 22 (2010) 951-956.
- [61] H. Zhou, J. Guo, P. Li. **Leaf-architected 3D Hierarchical Artificial Photosynthetic System of Perovskite Titanates Towards CO₂ Photoreduction Into Hydrocarbon Fuels**. Scientific Reports, 3 (2013) 1667.
- [62] P. Raven, R. Evert, S. Eichhorn. **Biología de Las Plantas**. Editorial Reverte, Barcelona (2004).

- [63] A. Volkov, L. O'Neal, M. Volkova. **Morphing Structures and Signal Transduction in *Mimosa pudica* L. Induced by Localized Thermal Stress.** Journal of Plant Physiology, 170 (2013) 1317-1327.
- [64] T. Rodrigues, S. Machado. **Pulvinus Functional Traits in Relation to Leaf movements: A Light and Transmission Electron Microscopy Study of The Vascular System.** Micron, 39 (2008) 7-16.
- [65] J. McKittrick, P. Chen, L. Tombolato. **Energy absorbent natural materials and bioinspired design strategies: A review.** Materials Science and Engineering C, 30 (2010) 331-342.
- [66] K. Liu, L. Jiang. **Bio-inspired design of multiscale structures for function integration. Review.** Nano Today, 6 (2011) 155-175.
- [67] X. Liu, S. Zhu, D. Zhang. **Replication of butterfly wing in TiO₂ with ordered mesopores assembled inside for light harvesting.** Materials Letters, 64 (2010) 2745-2747.
- [68] Y. Miao, Z. Zhai, J. He. **Synthesis, characterizations and photocatalytic studies of mesoporous titania prepared by using four plant skins as templates.** Materials Science and Engineering C, 30 (2010) 839-846.
- [69] X. Liu, S. Zhu, H. Jiang. **Sonochemical replication of chloroplast with titania for light harvesting.** Ultrasonics Sonochemistry, 18 (2011) 1043–1047.
- [70] J. Chen, H. Su, F. Song. **Bioinspired Au/TiO₂ photocatalyst derived from butterfly wing (*Papilio Paris*).** Journal of Colloid and Interface Science, 370 (2012) 117-123.

- [71] F. Yao, Q. Yang, C. Yin. **Biomimetic Bi₂WO₆ with hierarchical structures from butterfly wings for visible light absorption.** *Materials Letters*, 77 (2012) 21–24.
- [72] Z. He, W. Que, Y. He. **Synthesis and characterization of bioinspired hierarchical mesoporous TiO₂ photocatalysts.** *Materials Letters*, 94 (2013) 136–139.
- [73] S. Lei, K. Tang, Y. Qi. **A Self-Sacrificing Template Route to Spinel M^{II}In₂S₄ (M^{II} = Mn, Zn, Cd, Fe, Co, Ni) and M^IIn₅S₈ (M^I = Cu, Ag) Porous Microspheres.** *European Journal of Inorganic Chemistry* (2006) 2406–2410.
- [74] S. Lei, C. Wang, L. Liu. **Spinel Indium Sulfide Precursor for the Phase-Selective Synthesis of Cu–In–S Nanocrystals with Zinc-Blende, Wurtzite, and Spinel Structures.** *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 2991–2997.
- [75] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda. **X Ray Diffraction Crystallography.** Springer Books, Germany (2011).
- [76] W. Zhou, Z. Wang. **Scanning Microscopy for Nanotechnology.** Springer Books, Germany (2007).
- [77] P. Echlin. **Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.** Springer Books, Germany (2009).
- [78] G. Skoog, F. Holler, T. Nieman. **Principios de Análisis Instrumental.** Mc. Graw Hill, España (2001).
- [79] J. Condon. **Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. Measurements and Theory.** Elsevier, Netherlands (2006).
- [80] M. Yoshimura, K. Byrappa. **Hydrothermal Processing of Materials: Past, Present and Future.** *Journal of Materials Science*, 47 (2007) 2085–2103.

- [81] K. Byrappa. **Hydrothermal Growth of Polyscale Crystals**. Springer Handbook, Germany (2010).
- [82] H. Furedi-Milhofer, A. Walton. **Principles of Precipitation of Fine Particles**. Dispersion of Powders in Liquids, (1986) 203-272.
- [83] R. Riman. **The Chemical Synthesis of Ceramic Powders**. Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics, 51 (1994) 29-69.
- [84] M. Nazari, N. Ghasemi, H. Maddah. **Synthesis and Characterization of Maghemite Nanopowders by Chemical Precipitation Method**. Journal of Nanostructure in Chemistry, 4 (2014) 1-4.
- [85] V. Bagotsky. **Fundamentals of Electrochemistry**. John Wiley & Sons, Inc., United States (2006).
- [86] J. Liu, T. Luo, F. Meng. **Porous Hierarchical In₂O₃ Micro-/Nanostructures: Preparation, Formation Mechanism, and Their Application in Gas Sensors for Noxious Volatile Organic Compound Detection**. Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 4887-4894.
- [87] J. Bao, R. Yu, J. Zhang. **Low-temperature Hydrothermal Synthesis and Structure Control of nano-sized CePO₄**. CrystEngComm, 11 (2009) 1630-1634.
- [88] W. Peng, X. Hun, D. Zhang. **Bioinspired Fabrication of Magneto-Optic Hierarchical Architecture by Hydrothermal Process from Butterfly Wing**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323 (2011) 2064-2069.
- [89] C. Kumar. **UV-Vis and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization**. Springer Books, Germany (2013).

- [90] X. Zhang, C. Shao, X. Li. **In₂S₃/Carbon Nanofibers/Au Ternary Synergetic System: Hierarchical Assembly and Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity.** Journal of Hazardous Materials, 283 (2015) 599-607.
- [91] M. Yang, B. Weng, Y. Xu. **Improving the Visible Light Photoactivity of In₂S₃-Graphene Nanocomposite via a Simple Surface Charge Modification Approach.** Langmuir, 29 (2013) 10549-10558.
- [92] P. Zayas, K. Gutiérrez, G. Santana. **Obtención de Nanohilos de CdS catalizados por Nanopartículas de Au.** Revista Cubana de Física, 31 (2014) 38-40.
- [93] M. Seredych, T. Bandoz. **Effect of the Graphene Phase Presence in Nanoporous S-doped Carbon on Photoactivity in UV and Visible Light.** Applied Catalysis B: Environmental, 147 (2014) 842-850.
- [94] F. Abdi, R. Krol. **Nature and Light Dependence of Bulk Recombination in Co-Pi-Catalyzed BiVO₄ Photoanodes.** The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 9398-9404.
- [95] F. Abdi, L. Han, A. Smets. **Efficient Solar Water Splitting by Enhanced Charge Separation in a Bismuth Vanadate-Silicon Tandem Photoelectrode.** Nature Communications 4, 2195 (2013) 1-7.
- [96] F. Abdi, T. Savenije, M. May. **The Origin of Slow Carrier Transport in BiVO₄ Thin Film Photoanodes: A Time-Resolved Microwave Conductivity Study.** The Journal of Physical Chemistry Letters, 4 (2013) 2752-2757.
- [97] M. Franzman, R. Brutchey. **Solution-Phase Synthesis of Well-Defined Indium Sulfide Nanorods.** Chemical Materials, 21 (2009) 1790-1792.

- [98] Y. Li, H. Zhong, R. Li. **High-Yield Fabrication and Electrochemical Characterization of Tetrapodal CdSe, CdTe and CdSe_xTe_{1-x} Nanocrystals.** *Advanced Functional Materials*, 16 (2006) 1705-1716.
- [99] A. Mao, J. Kim, K. Shin. **Hematite Modified Tungsten Trioxide Nanoparticle Photoanode for Solar Water Oxidation.** *Journal of Power Sources*, 210 (2012) 32-37.
- [100] W. Albery, G. O'Shea, A. Smith. **Interpreation and Use of Mott-Schottky Plots at the Semiconductor/Electrolyte Interface.** *Journal of Chemical Society, Faraday Trans*, 92 (1996) 4083-4085.
- [101] A. Pacquette, H. Hagiwara, T. Ishihara. **Fabrication of an Oxysulfide of Bismuth Bi₂O₂S and Its Photocatalytic Activity in a Bi₂O₂S/In₂O₃ Composite.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 277 (2014) 27-36.
- [102] Y. Yan, F. Cai, Y. Song. **InVO₄ nanocrystal photocatalyst: Microwave-assisted Synthesis and Size-dependent Activities of Hydrogen Production From Water Splitting Under Visible Light.** *Chemical Engineering Journal*, 223 (2013) 1-7.
- [103] Z. Jiao, T. Chen, Ho Yu. **Morphology Modulation of SrTiO₃/TiO₂ Heterostructures for Enhanced Photoelectrochemical Performance.** *Journal of Colloid and Interface Science*, 419 (2014) 95-101.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Omar Ali Carrasco Jaim

Candidato para el grado de

Maestro en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental

Tesis: **SÍNTESIS DE $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$ BIOMIMÉTICO PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO POR VÍA FOTOELECTROQUÍMICA Y FOTOCATALÍTICA.**

Campo de Estudio: **Ingeniería Ambiental.**

Biografía:

Nacido en Monterrey Nuevo León el 19 de julio de 1990. Hijo de Eliseo Carrasco Juárez y Ana Bertha Jaim Alarcón.

Formación Académica:

- 2013-2014 Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.
Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León.
- 2007-2012 Licenciatura en Química Industrial.
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León.

Experiencia Profesional:

- 2012-2013 Botanas y Derivados S.A. de C.V.
Analista de Calidad
- 2011-2012 Departamento de Ecomateriales y Energía, IIC-UANL.
Asistente de Investigación

Experiencia Internacional:

FeWO Films for Solar Water Splitting. Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Alemania. Summer Student Program 2014.

Presentaciones en eventos internacionales:

Photoelectrochemical and Photocatalytic Hydrogen Production by Biomimetic $\text{In}_{2.77}\text{S}_4$. Omar Ali Carrasco-Jaim, Christian Gómez-Solís, Leticia M. Torres-Martínez. 5th International Workshop for R&D Clustering among Mexico and Korea in Ecomaterials Processing. Junio 2014.