



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

Obtención y caracterización de los sistemas  
 $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$  para su utilización en  
la fotólisis de agua

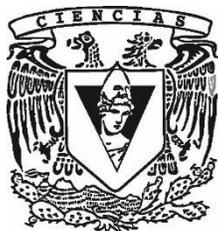
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

P R E S E N T A:

MELISSA MÉNDEZ GALVÁN



DIRECTOR DE TESIS:  
DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO  
2016

Ciudad Universitaria, D. F.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **Agradecimientos.**

A la UNAM por brindarme la maravillosa oportunidad de estudiar y con ello desplegar un mundo de posibilidades.

Al Dr. Gustavo Tavizón Alvarado, por aceptarme como parte de su equipo de trabajo y depositar la confianza en la realización del proyecto. Por dedicar tiempo a enseñarme y guiarme con paciencia.

Al Dr. Alfonso García Márquez, por ayudarme en las mediciones de superficie específica, así como por su infinita paciencia y los buenos ratos que hacían que trabajar fuese divertido.

Al Dr. José Francisco Gómez García, por compartirme su conocimiento de los secretos ocultos de la química y mostrarme apoyo incondicional.

A Inti, que en uno de los momentos más desalentadores de este trabajo, me mostro el camino.

A mis sinodales, por toda su amabilidad y disposición a compartir su conocimiento.

A Papá, por enseñarme lo divertido de la ciencia desde pequeña, cuidarme con tanto cariño, darme ánimo y acompañarme siempre.

A Mamá, por confiar en mí y animarme a continuar, por su cariño y por estar a mi lado incondicionalmente.

A Nana, por acompañarme en todas las travesías y travesuras, por ser tan divertida, ayudarme en todo lo que este a tu alcance. Por ser mí hermana.

A René, por cambiar mi manera de ver la vida y enseñarme que los sueños se cumplen.

A Jorge y Carmen, por mostrarme que la vida siempre tiene un lado feliz.

A Lorena, por ser una amiga inseparable a lo largo de todos estos años.

A Ele, Robert, Mario y Toñin por brindarme su amistad incondicional desde un inicio. Sin ellos la carrera no hubiese sido lo mismo.

A Nadx, por ser una muy buena amiga, una guía espiritual y por hacerme reír hasta ya no poder más.

A Dani, Martín, Paco y Álex, por toda la alegría y el apoyo en todos los ámbitos.

A Nadia, Chuy, Fer, Oli, Puga, Ernesto y Angie, por la compañía y la diversión en el laboratorio.

Este trabajo se realizó gracias a la ayuda del proyecto PAPIIT IN-223515.

*Vivir es soñar y saber mantenerse  
despierto.*

Mario Benedetti

## Índice.

### I Introducción.

1.1	Combustibles fósiles.....	4
1.1.1	Petróleo.....	5
1.1.2	Gas Natural.....	7
1.1.3	Carbón.....	8
1.2	Efectos del CO <sub>2</sub> en la tropósfera.....	9
1.3	Sistemas energéticos.....	12
1.3.1	Biocombustibles.....	13
1.3.2	Celdas Solares.....	14
1.4	Producción de hidrógeno.....	14
1.4.1	Fotólisis mediada por semiconductores.....	15
1.4.1.1	Óxidos de tántalo.....	21

### II Hipótesis y justificación del trabajo.....26

### III Objetivos.

3.1	Objetivo general.....	27
3.2	Objetivos particulares.....	27

### IV Caracterización

4.1	Ley de Bragg.....	28
4.2	Refinamiento por el método de Rietveld.....	28
4.2.1	Ley de Vegard.....	31
4.3	Método de Kubelka-Munk.....	31
4.4	Método de Tauc.....	32
4.5	Área superficial por caracterización BET.....	34
4.5.1	Multipuntos en el método BET.....	37

### V Metodología

5.1	Síntesis.....	40
-----	---------------	----

### VI Resultados

6.1	Caracterización estructural.....	42
-----	----------------------------------	----

6.1	Ley de Vegard.....	49
6.2	Espectroscopía de reflectancia difusa.....	51
6.3	Área superficial y porosidad.....	57
<b>VII</b>	<b>Discusión.....</b>	<b>60</b>
<b>VIII</b>	<b>Conclusiones.....</b>	<b>65</b>
	<b>Apéndice.....</b>	<b>67</b>
	<b>Bibliografía.....</b>	<b>74</b>

# Introducción

## *1.1 Combustibles fósiles.*

A través de la historia el ser humano ha buscado distintos combustibles, en un inicio con la finalidad de calentarse y cocinar, mientras que en la época actual los combustibles tienen tantos usos que resultan indispensables para el desarrollo de la sociedad.

El primer gran acontecimiento en el desarrollo de los combustibles ocurrió en la segunda mitad del siglo XVIII, con el comienzo de la Revolución Industrial, la cual culminó aproximadamente un siglo después, durante esta etapa el carbón se utilizó como principal fuente de energía para la producción de potencia mecánica.

En el siglo XIX con el descubrimiento del motor de combustión interna, inició el empleo del petróleo como combustible. El automóvil, fue inventado en Alemania en 1886 por Carl Benz. Poco tiempo después otros pioneros, como Gottlieb Daimler y Wilhelm Maybach, presentaron a su vez sus modelos. El primer viaje largo en un automóvil lo realizó Bertha Benz en 1888, al ir de Mannheim a Pforzheim, ciudades separadas entre sí por unos 105 km. En 1910, Henry Ford comenzó a producir automóviles en una cadena de montaje, sistema totalmente innovador que le permitió alcanzar cifras de fabricación hasta entonces impensables.

Esta nueva tecnología, mediante la cual se obtiene energía mecánica a partir de la energía química de los comburentes, resultó ser más eficiente que la anterior (máquina de vapor), con lo que el consumo de petróleo creció mientras que la demanda de carbón disminuía. A mediados del siglo pasado, con la invención de la tecnología adecuada para la licuefacción del gas natural y el transporte del mismo, comenzaron a ser explotados los primeros yacimientos de gas natural, convirtiendo poco a poco al gas natural en un pilar del abastecimiento energético mundial.

De las distintas formas para obtención de energía, los combustibles fósiles representan la fuente principal para el abastecimiento mundial, Figura 1, siendo el petróleo el de mayor consumo, seguido del gas natural y el carbón; otros contribuyentes energéticos son, la energía hidroeléctrica, la energía nuclear y en último lugar las energías renovables.

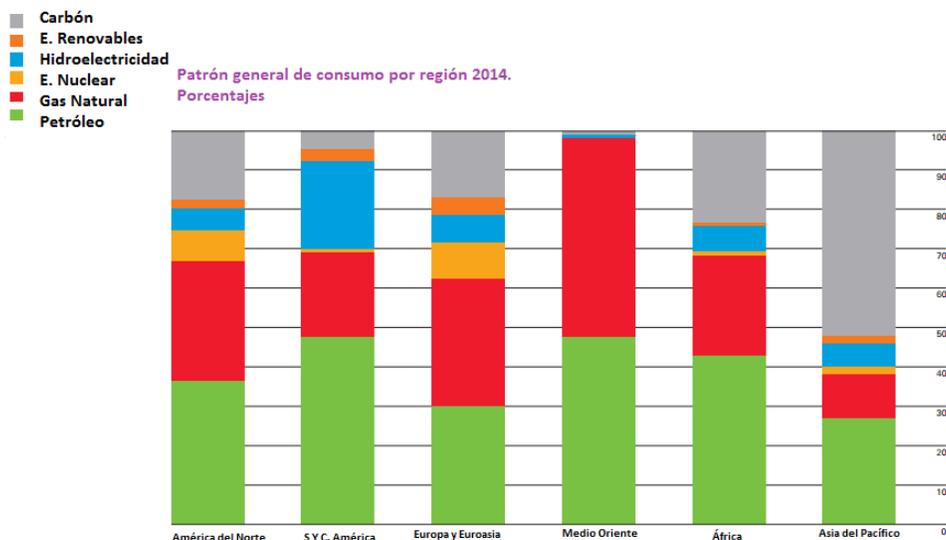


Figura 1. Consumo en porcentaje por región de las distintas fuentes energéticas en el año 2014.<sup>1</sup>

### 1.1.1.1 Petróleo

A mediados del siglo XIX en Estados Unidos se perforó el primer pozo petrolero. A finales de este mismo siglo, con la aparición de los primeros automóviles (~1910), la demanda del mismo fue creciendo, hasta consolidarse en la primera guerra mundial como el combustible predilecto.

En los últimos años la búsqueda de nuevos yacimientos petrolíferos ha sido exitosa, pero no lo suficiente como para mantener la demanda de petróleo existente y la que está por venir. Tomando en consideración que el consumo energético depende básicamente de tres factores y haciendo predicciones moderadas, con respecto a la evolución de estos, se obtuvieron los siguientes datos para el año 2050. En lo que refiere a la población mundial, en el año 2001 ésta era de aproximadamente 6.1 mil millones de personas, para el 2050 se espera que aumente hasta los 9.4 mil millones. Por otro lado el aumento del producto interno bruto per cápita mundial, para el año 2001 éste era de aproximadamente \$120, 000 \* ; para el año 2050 se pronostica que este ingreso llegará a \$240, 000 <sup>2</sup> lo cual es una consecuencia lógica del rápido crecimiento económico de los países emergentes. El último aspecto a tomar en cuenta es la mejora en la tecnología de producción y distribución energética. A lo largo de los años este factor ha ocasionado que el consumo energético mundial disminuya. Conjuntando los tres aspectos mencionados, se prevé que el consumo energético mundial crezca un 2.3 % al año,

\*En dólares: \$7500. La conversión de dólares a pesos se realizó considerando un dólar a \$16 pesos.

con lo cual da aproximadamente 27 TW en el 2050, en contraste con los 13.5 TW consumidos en el 2001.<sup>2</sup>

De un estudio realizado los últimos veinte años por British Petroleum, Statistical Review of World Energy, acerca de la distribución de las reservas petroleras encontradas en los años 1994, 2004 y 2014, se obtuvo la Figura 2, en la cual se observa que para el año 2014, de las reservas probadas de petróleo el 47.7% se encuentra en Medio Oriente, 19.4% en Centro y Sur América, 13.7% en América del Norte, 9.1% en Europa y Eurasia, 7.6% en África y 2.5% en Asia del Pacífico.<sup>1</sup>

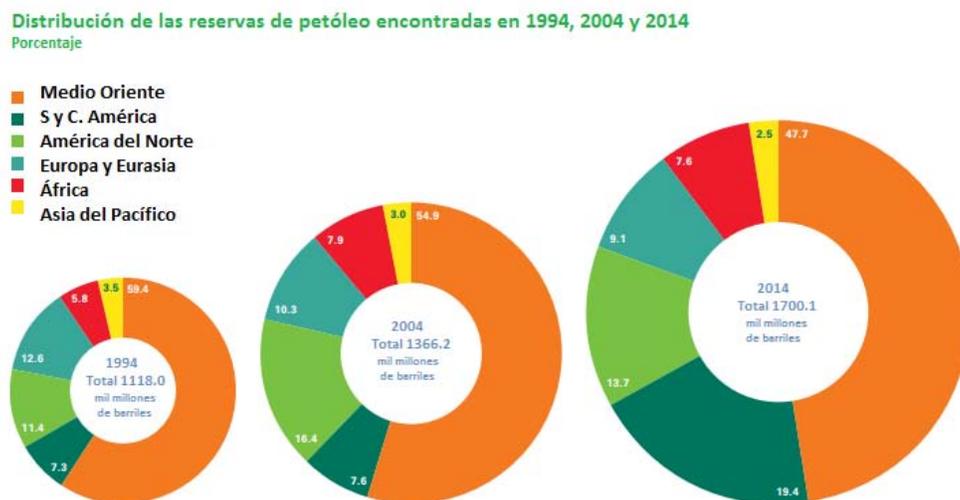


Figura 2. Porcentaje de la distribución de las reservas petroleras mundiales encontradas, en los años 1994, 2004 y 2014.<sup>1</sup>

Para la extracción petrolífera existen varios métodos, entre los cuales los más importantes son:

- Método de extracción natural de petróleo y gas, el cual aprovecha la presión del yacimiento y la permeabilidad que poseen las rocas.
- Métodos de producción mejorada, son aquellos que permiten captar una mayor cantidad de hidrocarburos, por medio de la inyección de fluidos que evitan la caída de la presión del yacimiento.

Como ejemplo de estos últimos, está el fracking (fracturación hidráulica). Esta técnica que consiste en excavar un pozo hasta alcanzar la formación de rocas, a continuación se desvía de manera horizontal y se introduce agua a muy alta presión fracturando las rocas. Con la introducción de arena y compuestos químicos, que dan a los hidrocarburos mayor fluidez y estos son captados con mayor facilidad.<sup>3</sup> En México se planea igualar a la perforación llevada a

cabo en Estados Unidos, 9,100 pozos al año; esto equivale al consumo por un año de agua de entre 1.8 y 7.2 millones de personas.<sup>4</sup> El agua empleada para el fracking queda contaminada debido a los compuestos químicos que se le agregan, resultando tóxica, cancerígena y radioactiva para el ser humano.<sup>3</sup>

Debido a la profundidad de las excavaciones existe un 30% más de emanaciones de gas metano, a comparación de las emitidas por cualquier otro método de perforación petrolera.<sup>4</sup>

Por otro lado, la reinyección de agua residual en los pozos se ha vinculado con sismos en las zonas aledañas; en Oklahoma la actividad sísmica ha aumentado un 40% desde el comienzo de la fracturación hidráulica en esta zona.<sup>3</sup>

Por último, cabe destacar que los pozos perforados mediante fracturación hidráulica tienen una vida útil de entre dos o tres años, lo cual conlleva a realizar decenas de miles de pozos para poder cubrir la demanda energética.

El fracking es un método de extracción petrolera tan dañino para el ambiente y el ser humano que ha sido prohibido en países como Francia y Bulgaria y parcialmente en España, Australia, Argentina e Irlanda.<sup>4</sup>

### ***1.1.2 Gas Natural***

El gas natural representa el límite de la descarbonización de los combustibles fósiles debido a su composición: metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) y butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Fue hasta el siglo XIX que se volteó la mirada al uso del gas natural como combustible, aunque no se contaba con la infraestructura necesaria para transportarlo grandes distancias. A mitad del siguiente siglo, debido a un avance en la tecnología de ductos, se hizo posible el traslado de gas natural a grandes distancias.

El consumo de este combustible ha despuntado en las últimas décadas y se prevé que la demanda siga en aumento aproximadamente un 2.6% por año. Tomando esto en cuenta, se pronostica que las reservas de este combustible duren hasta la mitad del presente siglo.<sup>5</sup>

De las reservas mundiales de gas natural, para el año 2014, el 42.7% se encuentra en Medio Oriente, 27.3% en Europa y Eurasia, 9.1% en África, 8.1% en Asia del Pacífico, 4.8% en América del Norte y 4.4 % en Sur y Centro América, Figura 3.<sup>1</sup>

Distribución de las reservas probadas de gas natural en 1994, 2004, 2014  
Porcentaje

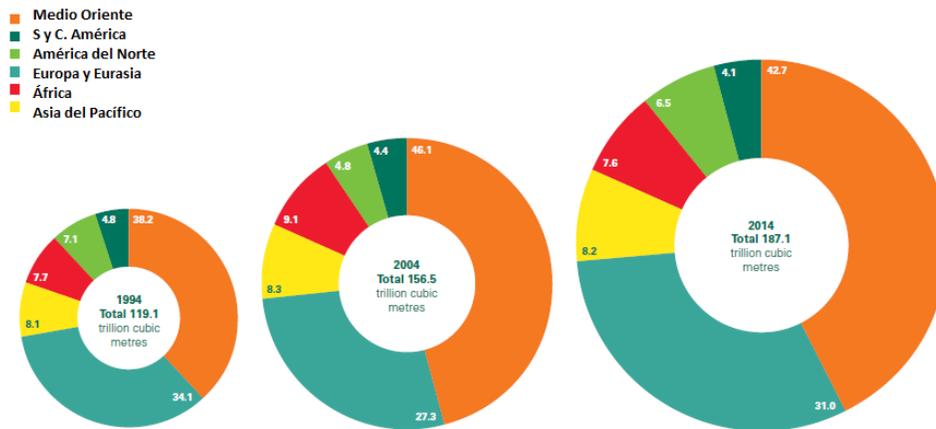


Figura 3. Porcentaje de la distribución de las reservas mundiales de gas natural encontradas, en los años 1994, 2004 y 2014.<sup>1</sup>

### 1.1.3 Carbón

Las primeras explotaciones industriales del carbón fueron en el siglo XII. Posteriormente con el invento de la máquina de vapor el consumo de carbón tiene un repunte, hasta que con la aparición del petróleo disminuye su consumo.

Actualmente el carbón es el combustible fósil más abundante, se pronostica que las reservas pueden durar más de doscientos años.<sup>6</sup>

En la Figura 4, se muestra la evolución de los depósitos de carbón a lo largo de los últimos veinte años. En el año 2014, la mayor cantidad de carbón se encontraba en Europa y Eurasia con un porcentaje de 34.8%, seguido de Asia, con un 32.3%, América del Norte 27.5%, Medio Oriente y África 3.7% y por último Centro y Sud América con un 1.6%. Sumando entre todas las reservas se obtendrían 891,531 millones de toneladas.<sup>1</sup>

Distribución de las reservas encontradas de carbón en 1994, 2004, 2014  
Porcentajes



Figura 4. Porcentaje de la distribución de las reservas mundiales de carbón encontradas, en los años 1994, 2004 y 2014.<sup>1</sup>

La creciente industrialización de los países subdesarrollados se ha traducido en un incremento en la demanda de combustibles, ya que para contar con estructura y actividad económica, condiciones de mercado, comunicación, tecnología e innovación, estilo de vida, movilidad, acceso a la cultura y salud. Resulta esencial contar con mayor cantidad de combustible que con la que se cuenta actualmente. A pesar de que existen reservas de petróleo, carbón y gas natural en muchas regiones del mundo, el panorama resulta desolador, puesto que para la creación de combustibles fósiles, se necesitaron varias eras geológicas. Por lo anterior, una vez consumidos en su totalidad las reservas de combustibles disponibles actualmente, resulta imposible poder remplazarlos en tiempo real.

La obtención de reservas de energía, es un problema que cada vez implica más costos, si pensamos que estos se extienden no solo a su valor en moneda, sino a los costos colaterales como pueden ser la degradación de los recursos naturales. Por lo tanto el panorama planteado con anterioridad sugiere una solución diferente y casi inmediata al problema de abastecimiento energético, que finalmente es un motor de cambio y desarrollo de las sociedades, en términos de lo que significa en la cantidad y calidad de los servicios socialmente ubicados.

## 1.2 Efectos del CO<sub>2</sub> en la tropósfera.

La tropósfera es la capa más baja de la atmósfera terrestre, en ella se encuentra el 80% de los gases atmosféricos y el 90% del vapor de agua. La tropósfera crea un efecto invernadero

natural, gracias al cual la temperatura en la Tierra se mantiene regulada. Si no fuese así, la temperatura terrestre sería aproximadamente 33 grados menor.<sup>7</sup>

En el desarrollo de la vida diaria, la humanidad libera una variedad de elementos y compuestos químicos y biológicos que tienen como depositarios a la atmósfera, las aguas superficiales y el suelo. Esto ha tenido consecuencias de diversa índole, entre las cuales se encuentran: depósito de lluvia ácida o cambios en la composición de la tropósfera y estratósfera. Debido a que las principales reacciones químicas que se llevan a cabo por los contaminantes emitidos ocurren en la tropósfera.

Desde la época de la Revolución Industrial el consumo de hidrocarburos ha ido en aumento, y con ello la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera. A pesar de que conforme ha avanzado el tiempo, los principales combustibles empleados para la producción energética contienen una proporción mayor de hidrógeno que de carbono y por tanto producen mayor cantidad de agua, por unidad de calor producido. Si la contribución a la cantidad de CO<sub>2</sub> producido se mantuviese casi igual que en el año 2001, tomando en cuenta el aumento pronosticado de consumo energético para el año 2050, la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera crecería hasta 13.5 GtC, comparativamente con las 6.6 GtC reportadas en el 2001. En un escenario un poco más optimista donde se espera que la tendencia histórica de emplear combustibles que produzcan menor cantidad de dióxido de carbono continúe, lo cual ayudaría a compensar el aumento previsto en el consumo energético mundial, se prevé que la cantidad de CO<sub>2</sub> por año sea de 11 GtC para el 2050.<sup>2</sup> El dióxido de carbono es un gas de efecto invernadero, el cual atrapa la radiación infrarroja reflejada en el suelo no permitiendo que escape de la Tierra creando un efecto invernadero artificial, que tiene como consecuencia alteraciones en la temperatura terrestre.

En el año 1999 se reportaron los resultados obtenidos de la perforación glacial en Vostok, Antártida, acerca del clima en las últimas cuatro eras glaciares e interglaciares, la secuencia de los cambios climáticos y las propiedades atmosféricas en cada una de ellas <sup>8</sup>. Gracias a los estudios realizados en Vostok se sabe que el clima ha estado siempre en un cambio constante, pero dentro de límites estables, es decir existen valores máximos y mínimos de las propiedades climáticas, entre los cuales oscila el clima. En general, los resultados obtenidos de la investigación realizada en Vostok apoyan la idea de que los gases de efecto invernadero han contribuido significativamente al cambio glacial, interglaciar. <sup>8</sup>

En una conferencia sobre el cambio climático<sup>6</sup> se expuso que los niveles de CO<sub>2</sub> límite, para que no ocurran consecuencias climáticas demasiado graves, (sequías, extinción de flora y fauna, inundaciones, incendios forestales, olas de calor, deshielo de los polos), es de 400 ppmv. De una medición realizada en el año 2008 se obtuvo que la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera es de 380 ppmv.<sup>6</sup> A menos que se realice un cambio drástico en la forma de abastecer energéticamente al mundo, se prevé que para finales de este siglo la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera será de 700ppmv, rebasando el nivel crítico mencionado con anterioridad.

Aunque el dióxido de carbono no es el único gas de efecto invernadero, ni el de mayor concentración (el vapor de agua se encuentra en mayor cantidad), la vida media del CO<sub>2</sub> es considerablemente más larga lo cual hace más difícil su eliminación de la tropósfera. Otros contribuyentes al efecto invernadero producidos por la actividad humana son: los clorofluorocarbonos (CFC's), el gas metano (CH<sub>4</sub>) y el óxido nitroso (NO<sub>2</sub>). Estos dos últimos han aumentado su concentración un 145% y 14 % respectivamente, desde hace 250 años.<sup>6</sup>

En la tabla 1, se muestran gases efecto invernadero y su fuerza radiativa correspondiente. La fuerza radiativa o forzamiento radiativo es el cambio neto de energía radiativa hacia la superficie terrestre medido en el borde superior de la troposfera, como resultado de cambios internos en la composición de la atmósfera. Se expresa en (W/m<sup>2</sup>). Un forzamiento radiativo positivo contribuye al calentamiento de la superficie terrestre mientras que uno negativo favorece su enfriamiento.

<b>Gas Invernadero</b>	<b>Concentración (año 1750)</b>	<b>Concentración (año 2012)</b>	<b>Fuerza Radiativa (W/m<sup>2</sup>)</b>
Dióxido de Carbono	280 ppm	392,6 ppm	1,85
Metano	700 ppb	1874 ppb	0,51
Óxido Nitroso (N <sub>2</sub> O)	270 ppb	324 ppb	0,18
CFC-11	0	238 ppt	0,060
CFC-12	0	531 ppt	0,17
HCFC-22	0	226 ppt	0,041
Ozono Troposférico	25 ppb	34ppb	0,35
Ozono Estratosférico	Sin datos	300 uni. Dobson	-0,1

*Tabla 1. Diferentes gases invernadero y su valor relativo de efecto invernadero.*<sup>9</sup>

Las consecuencias de las emisiones de gases tipo invernadero se pueden clasificar de dos maneras, una afecta directamente la salud humana y la otra indirectamente el bienestar humano, concretamente se habla de impacto ambiental.

La huella ambiental causada por el empleo de combustibles fósiles, a su vez se divide en dos, la ocasionada en el proceso de producción y la secuela del uso de los mismos. Entre los resultados del proceso de obtención de combustibles se encuentra: desertificación, deforestación, contaminación de mantos acuíferos, erosión. Si bien la transformación de los extractos del aceite (petróleo) no es el único causante de los problemas ambientales, sí acelera el deterioro del medio.

En el proceso de ignición de los combustibles se toman en cuenta dos características para la emisión de contaminantes, una de ellas es la forma física del combustible y otra el contenido de materiales tóxicos en los mismos.

En la tabla 2 se muestran las emisiones de dióxido de carbono así como la fórmula de combustión, para los principales combustibles.

Combustible	Fórmula de combustión	Densidad (kg/l)	Emisiones de CO <sub>2</sub> (kg/l)
Gasolina	$2 C_8H_{18} + 25 O_2 \rightarrow 16 CO_2 + 18 H_2O + 2636 \text{ kcal}$	0.7197	2.30035
Diésel	$4 C_{12}H_{23} + 71 O_2 \rightarrow 48 CO_2 + 46 H_2O + \text{energía}$	0.832	2.6256
LPG GPL	$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O + 531 \text{ kcal}$	0.52	3.0
Metano (CH <sub>4</sub> )	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O + 891 \text{ kJ/mol}$	.416	2.75
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	$CH_3OH + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O + \text{energía}$	0.7918	1.375
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	$C_2H_5OH + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O + \text{energía}$	0.789	1.506
Biodiesel (C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> )	$C_{19}H_{34}O_2 + \frac{53}{2} O_2 \rightarrow 19 CO_2 + 17 H_2O + \text{energía}$	0.889	2.839
Biodiesel (C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> )	$C_{20}H_{40}O_2 + 29 O_2 \rightarrow 20 CO_2 + 20 H_2O + \text{energía}$	0.884	2.818

Tabla 2. Principales combustibles su fórmula de combustión, densidad y emisión de CO<sub>2</sub>

### 1.3 Sistemas energéticos.

A lo largo de la historia humana, los recursos energéticos renovables han jugado un papel importante en el abastecimiento de las necesidades y demandas. Actualmente se quiere retomar el uso los recursos energéticos renovables con una visión nueva, impulsada por los crecientes problemas de abastecimiento de combustibles fósiles y la contaminación ocasionada

por ellos. Quizá por ahora, las dificultades más serias estén asociadas a la silenciosa acumulación de gases de efecto invernadero que a la escasez de combustibles fósiles.

De entre las metas planteadas para el futuro energético están las siguientes:

- Crear acceso a fuentes de “energía limpia”.
- Combinar el uso de combustibles fósiles y fuentes de energía limpia para prolongar la vida de las reservas fósiles. Parafraseando a Mohammed Reza Pahlevi (Sha de Irán) "is a noble material, too valuable to burn", refiriéndose al petróleo.
- Reducir los contaminantes emitidos por sistemas energéticos convencionales.
- Diversificar las maneras de obtención energética.
- Reducir la dependencia hacia combustibles importados, principalmente de Estados Unidos.

### **1.3.1 Biocombustibles.**

Aproximadamente el 11% del consumo de energías alternativas proviene de la utilización de biocombustibles. Estos se clasifican en dos grupos, los provenientes de la flora y los provenientes de desechos animales. En los países que se encuentran en vías de desarrollo este porcentaje aumenta hasta llegar a un 35%, y en los países de más escasos recursos el porcentaje se incrementa hasta un 90%.<sup>6</sup>

El potencial energético de los biocombustibles es mayor al consumo energético actual, pero debido a la poca eficiencia con la que cuentan, se necesitan grandes cantidades de los mismos. Para sustentar una producción a nivel mundial de biocombustibles es indispensable contar con: grandes áreas de cultivo y disponibilidad de agua, esto con la finalidad de aumentar la producción y la capacidad de la biomasa para convertirla en energía.

Para cubrir la quinta parte de la producción energética mundial anual ( 100 exajoules), serían precisas de 450, 000,000 a 700, 000,000 hectáreas de materia orgánica (flora); lo cual representa aproximadamente un tercio del territorio mexicano.<sup>6</sup>

Otro punto, mencionado con anterioridad, imprescindible para la elaboración de biomasa es contar con disponibilidad de agua para riego. Actualmente se cuentan con problemas mayúsculos de suministro de agua a nivel mundial para consumo humano, lo cual solamente empeoraría si grandes cantidades de este líquido fuesen destinadas a la producción de biocombustibles en cantidades colosales.

### ***1.3.2 Celdas solares.***

La energía solar es una potencial fuente de energía. La radiación que llega a la Tierra proveniente del Sol en un día es tres órdenes de magnitud mayor que la cantidad de energía consumida por todo el planeta en un año<sup>7</sup>. La densidad de radiación proveniente del Sol depende de la posición geográfica donde se esté situado, así como de la estación del año, siendo superior en los países localizados cerca del ecuador. El promedio de la concentración de radiación solar es entre 100 y 300 watts por metro cuadrado. La eficiencia de conversión de energía solar a electricidad es del 10 al 20 por ciento, para capturar y convertir un quinto de la cantidad requerida anualmente por el mundo de energía solar (100 exa joules), a energía eléctrica, se necesita una superficie de entre .36 y 1.6 veces la del territorio mexicano.<sup>6</sup>

Para captar la energía proveniente del Sol, se cuenta con celdas solares. Durante su funcionamiento estas celdas no emiten gases tipo invernadero, ni contaminantes a la atmósfera. Sin embargo durante su proceso de producción se emite una gran cantidad de CO<sub>2</sub>, sulfuros y gas metano.

La garantía de una celda solar es de entre 20 y 30 años según la marca y el modelo. Actualmente los tiempos de recuperación de la energía invertida en la manufactura de las celdas solares son aproximadamente diez años dependiendo del tipo de celda y el material con el cual está hecha. Este tiempo puede disminuir hasta los seis años, si se usa la batería como sistema de almacenaje.<sup>6</sup> Para la instalación de una celda solar doméstica se tiene que tomar en cuenta la inversión inicial, (costo del equipo e instalación). Actualmente en México la cotización está dada aproximadamente en \$55,000 para una casa de cuatro personas y consumo medio de energía. Si tomamos en cuenta la eficiencia de los paneles solares entre el 10% y 20% así como una irradiancia de 300 W/m<sup>2</sup> y una garantía de 25 años, para un panel de 4m<sup>2</sup>, el costo de 1 Mtoe (mega tonelada equivalente de petróleo) sería de entre \$48,680 a \$24,340 pesos.

### ***1.4 Producción de hidrógeno.***

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo y el más liviano, con una densidad de .0899 Kg m<sup>-3</sup>, lo cual lo hace el combustible más energético con respecto a su masa.<sup>5</sup> Actualmente la producción de hidrógeno emplea distintos tipos de combustibles primarios: petróleo, carbón, gas natural y fuentes de energía renovable. El 50 % de la demanda de hidrógeno es generada a partir de gas natural, 30% por petróleo, 18% por gasificación de carbón, 3.9% por electrólisis de agua y 1% por alguna otra fuente.<sup>10</sup> Como un paso hacia la

descarbonización de los combustibles, se busca que la producción de hidrógeno use fuentes de energía “verde”.

En la figura 5, se muestran cuatro diferentes categorías para clasificar la energía empleada en la disociación de la molécula de agua y la obtención final de hidrógeno: térmica, eléctrica, bioquímica y fotónica.

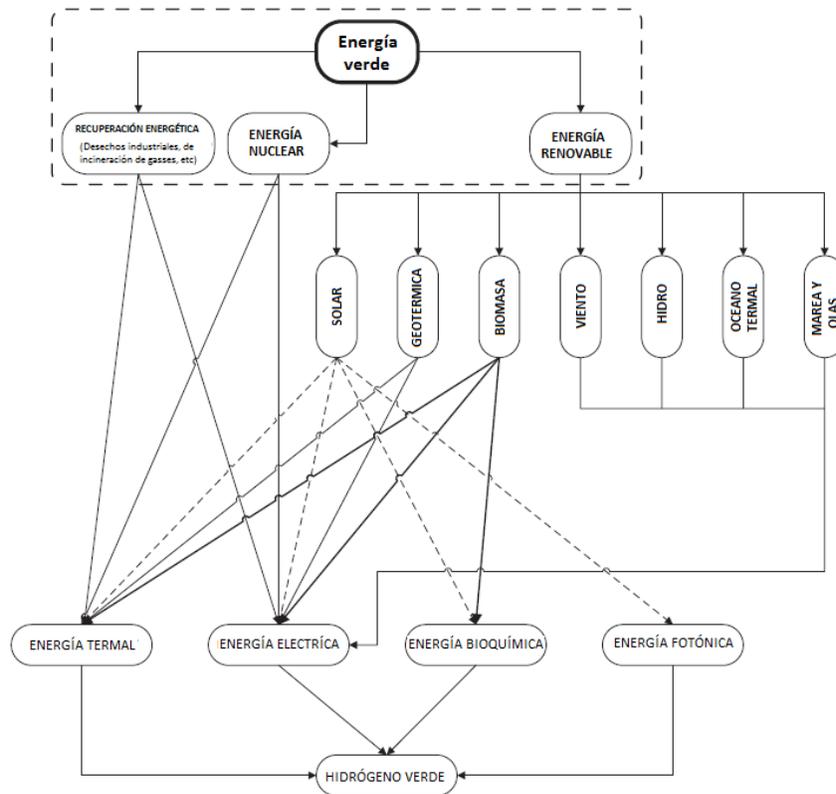


Figura 5. Esquema de obtención de hidrógeno usando energías verdes como fuente primaria.<sup>10</sup>

Empleando medios térmicos y eléctricos se usa energía eólica y geotermal como principal fuente abastecedora; por medios bioquímicos son los azúcares y carbohidratos por último mediante métodos fotónicos la principal fuente abastecedora de energía es la solar.

### 1.4.1 Fotólisis mediada por semiconductores

El método de disociación de la molécula de agua empleando energía proveniente del Sol se conoce como fotólisis o fotosíntesis artificial. Haciendo un balance de la función de Gibbs de la reacción global, se consigue un conjunto de productos con un valor más alto en el valor del  $\Delta G$ , al igual que en la fotosíntesis. Para la realización de la fotólisis es indispensable contar con un

fotocatalizador, que es un sistema que convierte energía luminosa en energía química. Las características que debe de tener este fotocatalizador son explicadas más adelante. En la Figura 6 se expone el esquema básico de la fotólisis. En éste se observa a la radiación proveniente del Sol incidir en los fotocatalizadores esparcidos en el agua posibilitando la “cosecha” de una mezcla de hidrógeno y oxígeno.

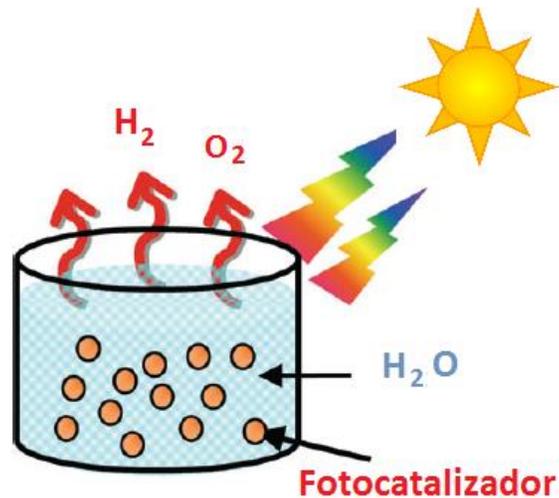


Figura 6. Esquema básico de la fotólisis.<sup>11</sup>

La disociación de la molécula de agua en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> mediante fotólisis es desventajosa en un sentido energético, puesto que la molécula de agua es muy estable bajo condiciones estándar de temperatura y presión. Sin embargo, con el empleo de semiconductores como mediadores energéticos se ha logrado la obtención exitosa de hidrógeno y oxígeno molecular. El primer paso a realizarse en la fotólisis es la interacción de los semiconductores con la radiación solar como fuente de energía fotónica.

Los semiconductores son materiales cuya conductividad está situada entre los aislantes y los conductores. La banda de conducción está separada de la banda de valencia por la brecha prohibida (en inglés band gap). Cuando un electrón se promueve de la banda de valencia a la banda de conducción, por efecto de la absorción energética en forma de fotón, se genera un hueco electrónico. La falta de un electrón en la banda de valencia se manifiesta como un portador de carga positiva, lo cual hace que el electrón de valencia más cercano se mueva hacia el hueco electrónico generado, creando una nueva vacancia la cual induce nuevamente el movimiento del electrón más cercano y por tanto el efecto explicado anteriormente (Figura 7). Lo cual implica la generación de un electrón en un estado excitado en la banda de conducción y

el movimiento del hueco electrónico, dejado en la banda de valencia por el electrón promovido a la banda de conducción. Este tipo de mecanismo se conoce como excitónico e implica la creación de un par electrón-hueco.

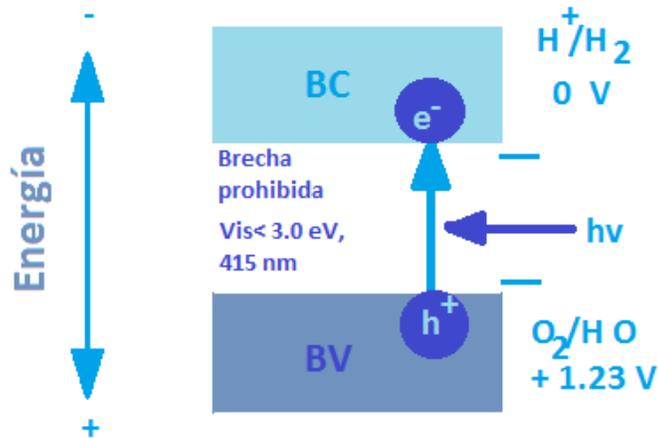


Figura 7. Esquema de la interacción de los semiconductores con una fuente de energía fotónica.<sup>12</sup>

Para el empleo de semiconductores como mediadores en la conversión energética que se lleva a cabo en la fotólisis, existen dos puntos de suma importancia: el ancho de la brecha prohibida y los niveles relativos de las bandas de conducción y de valencia. El último nivel de la banda de conducción debe de ser más negativo que el potencial redox de  $\frac{H^+}{H_2}$  (0 V), mientras que el nivel superior de la banda de valencia debe de ser más positivo que el potencial redox de  $\frac{O_2}{H_2O}$  (1.23 V).

Por tanto, el valor mínimo teórico necesario de la brecha prohibida para separar la molécula de agua es de 1.23 eV correspondiente a una longitud de onda de 1100 nm. Esto se confirma de la ecuación 1.<sup>11</sup>

$$\text{Brecha prohibida (eV)} = \frac{1240 \text{ (eV*nm)}}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (1)$$

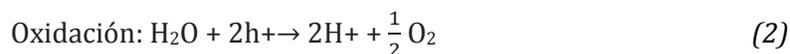
Sin embargo, la estructura de bandas en los semiconductores es un requisito, pero no una condición suficiente para llevar a cabo la fotólisis.

En la segunda etapa de la fotólisis después de que se crean las cargas excitadas, los procesos de migración y la separación de las mismas son de suma importancia ya que afectan la eficiencia

de la reacción fotocatalítica. Para la migración de las cargas se toma en cuenta la estructura cristalina, la cristalinidad y tamaño de partícula.<sup>13</sup> Conforme mayor sea la cristalinidad menor es la cantidad de defectos. Si los defectos disminuyen crece la actividad fotocatalítica y el semiconductor empleado resulta un mejor fotocatalizador debido a que los defectos actúan como trampa de electrones y huecos, produciendo recombinación entre el par hueco electrón. El tamaño de partícula también es significativo, ya que si éste disminuye la distancia entre los electrones fotogenerados y los huecos decrece, cambiando así los sitios de reacción en la superficie, haciendo que la superficie sea mayor y con ello la probabilidad de recombinación.

En el último paso de la fotocatálisis se encuentra involucrada la química de reacciones de superficie. Para esta etapa se necesitan sitios activos en la superficie con la finalidad de que se realicen las reacciones redox, puesto que aunque el par hueco-electrón posea el potencial termodinámico suficiente para la disociación de la molécula de agua, no se realizará la disociación de la molécula sin sitios activos.

Para que la reacción redox que disocia al agua se dé, los electrones fotogenerados (e-) y los huecos (h+) deben migrar a la superficie del fotocatalizador sin recombinarse. El mecanismo por el que se produce la reducción de H<sup>+</sup> y la oxidación de O<sup>-</sup>, es complicado y está aún en discusión<sup>14</sup>, lo que se sabe es que depende fuertemente del pH (potencial de hidrógeno) y en ocasiones de la presencia de una sustancia que se ha llamado cocatalizador<sup>13</sup>. La presencia de este cocatalizador es especialmente importante en la reducción de H<sup>+</sup>. En el balance neto de la reacción es que los electrones deben localizarse en un sitio activo del sólido para reducir H<sup>+</sup> produciendo H<sub>2</sub> (Ec. 2), mientras que los huecos actúan como reductores oxidando al agua y produciendo O<sub>2</sub> (Ec. 3), completando la reacción fotocatalítica (Ec. 4).<sup>13</sup>



Existen dos indicadores para evaluar la generación de hidrógeno, la actividad y la estabilidad fotocatalítica. Para la medición de la actividad fotocatalítica, se evalúa la eficiencia de generación de hidrógeno, la cual puede ser establecida directamente de la cantidad de gas hidrógeno

evoluciona o indirectamente de los electrones transferidos del semiconductor al agua en un intervalo de tiempo de exposición a la radiación.

El rendimiento cuántico aparente (Ec. 6) en un sistema fotoquímico homogéneo se ve como una extensión del rendimiento cuántico total (Ec 5) que se emplea para evaluar la actividad fotocatalítica de disociación del agua.<sup>15</sup>

$$\text{Rendimiento cuántico total (\%)} = \frac{\text{Número de electrones activos}}{\text{Número de fotones absorbidos}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento cuántico aparente (\%)} &= \frac{\text{Número de electrones activos}}{\text{Número de fotones incidentes}} \times 100\% \\ &= \frac{2(\text{Número de moléculas de H}_2 \text{ generadas})}{\text{Número de fotones incidentes}} \times 100\% \text{ (evolución H}_2\text{)} \\ &= \frac{4(\text{Número de moléculas generadas de O}_2\text{)}}{100\% \text{ (evolución O}_2\text{)}} \end{aligned} \quad (6)$$

Como se observa de las ecuaciones 5 y 6 ambos rendimientos están expresados mediante la razón de moles de hidrógeno generado con el número de fotones, ya sea incidentes o absorbidos. Como el número de fotones absorbidos es menor al número de fotones incidentes, el rendimiento cuántico aparente siempre es menor que el rendimiento cuántico total.

Además del rendimiento cuántico total y aparente, es necesario calcular la eficiencia de conversión de energía solar, dada por la ecuación 7.

$$\begin{aligned} \text{Conversión de energía solar (\%)} \\ &= \frac{\text{Energía obtenida del hidrógeno generado en la reacción}}{\text{Energía solar incidente}} \times 100\% \end{aligned} \quad (7)$$

Para la evaluación de la estabilidad fotocatalítica se mide la regularidad en la producción de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> por parte del fotocatalizador y la estabilidad fotocatalítica para lo cual lo mejor es la repetición del experimento en varias ocasiones.

Con la finalidad de realizar una fotólisis eficiente en todos los aspectos previamente enunciados el material empleado como fotocatalizador debe satisfacer los siguientes requisitos: poseer la capacidad adecuada para la absorción de luz solar y un ancho de brecha (gap) apropiado para lograr la fotólisis, una estructura cristalina y de defectos tales que le permitan separar los electrones fotoexcitados de los huecos; minimización de la pérdida energética relacionada al transporte de cargas y a la recombinación de las cargas fotoexcitadas (decaimiento térmico de excitones), estabilidad química a la corrosión y a la fotocorrosión en ambientes acuosos y contar con las propiedades cinéticas de transferencia de electrones provenientes de la superficie del fotocatalizador, hacia la interface del agua.<sup>13</sup>

Aunque las propiedades necesarias para encontrar los fotocatalizadores ideales para la disgregación del agua fueron enunciadas, resulta complicado encontrar materiales que las cumplan en su totalidad. A partir de esto puede entenderse la razón por la que los procesos fotocatalíticos que implican excitones (par electrón-hueco) ocurren con tan baja eficiencia. En el caso de la fotólisis, debe tenerse muy en cuenta el intervalo de longitud de onda en el que se realiza este proceso. Para el caso del ultravioleta, donde de manera principal se han realizado la determinaciones, las eficiencias cuánticas de la fotoconversión son muy bajas; van desde 10% (los buenos) a 56% (los excepcionalmente buenos).<sup>16</sup> Para el primer caso están muchos compuestos de la serie de Ruddlesden-Popper, principalmente a base de apilamientos de perovskitas de titanio, y en el caso de los más eficientes se encuentran también las perovskitas a base de óxido de tántalo.<sup>16</sup>

Además de que los mediadores energéticos (semiconductores) cumplan con las propiedades enunciadas, se tiene especial interés en diseñar un fotocatalizador capaz de responder a una energía de fotones en el intervalo visible del espectro electromagnético. La razón es simple, únicamente el 3% de la radiación incidente en la Tierra es del intervalo UV <sup>14</sup>, mientras que alrededor del 57% es del visible. Con este propósito se han diseñado catalizadores semiconductores en los que puedan cumplirse básicamente dos condiciones. La primera se refiere al valor de la brecha energética que debe ser mayor a 1.28 eV, aunque idealmente este valor es suficiente para romper el agua, se trata de un valor de equilibrio. La cinética en tales condiciones impide que se trate de un fenómeno eficiente. Lo que se recomienda es que la brecha energética tenga un valor mayor que 1.8 eV de forma que pueda estar por encima de los valores equivalentes del sobrepotencial, en el caso de la producción de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> por electrólisis. El intervalo de energía para la radiación visible es de 1.5 a 3.1 eV, por tanto el fotocatalizador ideal debe tener un valor de potencial redox más negativo que aquél que hace falta para reducir

hidrógeno en la banda de conducción, y más positivo que aquél que hace falta para oxidar oxígeno en la banda de valencia (simultáneamente).

Un esquema del potencial con el cual cuentan algunos materiales semiconductores para la disociación de la molécula de agua se muestra en la figura 8.

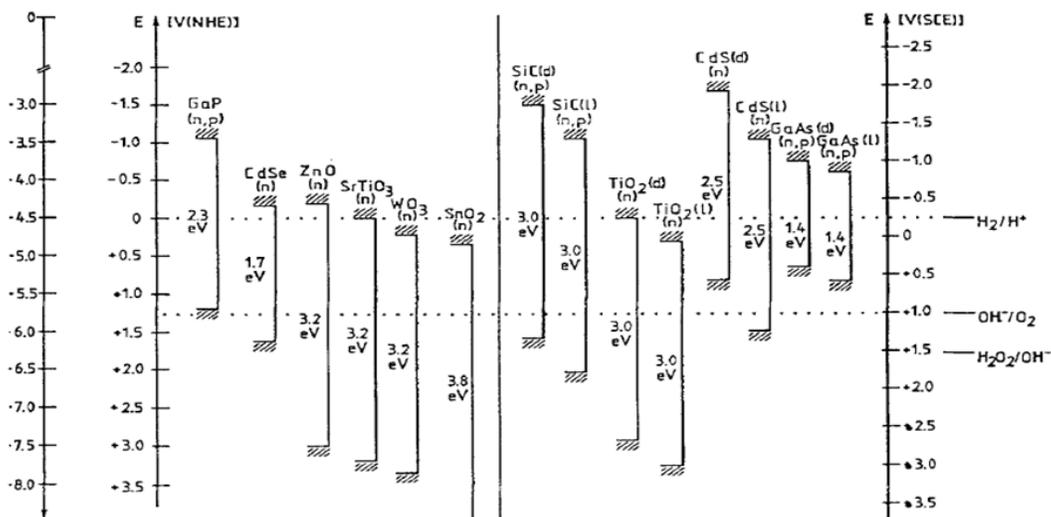


Figura 8. Relación entre la estructura de banda de los semiconductores y sus potenciales redox en la reacción de separación de la molécula de agua.<sup>11</sup>

### 1.4.1.1 Óxidos de tántalo.

Desde los años 70 y mediados de los 80 se han utilizado como fotocatalizadores óxidos de tántalo con coordinación octaédrica, estructura cristalina de perovskita en capas y configuración d0 como son: ATaO<sub>3</sub> (A=Li, Na, K), Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> y RbNdTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> para la descomposición fotolítica de agua en O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>.

En particular los óxidos de tántalo (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) fueron estudiados como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno en el año de 1994 por Sayama y Arankawa, emplearon el Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> junto con RuO<sub>2</sub> o NiO<sub>x</sub> como cocatalizadores. Posteriormente se continuó la investigación de los óxidos de tántalo por tres rutas de investigación diferentes.

La primera de ellas investiga diferentes métodos de síntesis, con la finalidad de encontrar fotocatalizadores con gran área superficial y pequeñas dimensiones. La segunda ruta de investigación tiene la finalidad de abatir el valor de la brecha prohibida, la cual hace que los

óxidos de tántalo tengan únicamente respuesta ante la radiación UV debido al valor de su brecha prohibida (3.90- 4.7 eV).<sup>13,14,17</sup>

Esto se hace dopando los óxidos de tántalo con otros semiconductores que tengan respuesta a la luz visible. La última ruta investiga la actividad fotocatalítica del Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> la cual podría mejorarse realizando pequeños cambios en su morfología.<sup>14</sup>

Una de las ventajas más importantes de los semiconductores a base de tántalo, es que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se encuentran situados entre el potencial redox para la oxidación del oxígeno y la reducción del hidrógeno ( $\frac{H^+}{H_2}$  y  $\frac{O_2}{H_2O}$ ), como se observa en la Figura 8, lo cual hace a los óxidos de tántalo prometedores para la disociación del agua mediante energía solar.

En comparación con algunos fotocatalizadores tradicionales como TiO<sub>2</sub>, el mínimo de la banda de conducción del óxido de tántalo es mayor, con lo cual se tiene mayor potencial para la producción de H<sub>2</sub>. Por otro lado en comparación con óxidos de metales de transición tales como ZrO<sub>2</sub> (con una brecha energética de 5.0 eV) el óxido de tántalo tiene una banda prohibida más pequeña con lo cual podrían absorber una gama más amplia de la luz incidente. Además de esto la estructura de perovskita en capas de los tantalatos los hace altamente activos para la separación de agua empleando luz solar. Debido a las características mencionadas con anterioridad los semiconductores a base de tántalo son candidatos prometedores para la generación de hidrógeno por disociación de la molécula de agua, mediante luz solar.<sup>18</sup>

Existen dos explicaciones para la gran actividad fotocatalítica de los compuestos enunciados anteriormente, la primera de ellas es el grado de hibridación entre los orbitales de Ln-O-Ta los cuales afectan las posiciones de las bandas de valencia y de conducción así como la densidad de estados. La otra explicación es que la hibridación de los orbitales 4*f* vacíos con los orbitales 2*p* del oxígeno puede aumentar la densidad de estados de la banda de valencia lo cual aumenta el número de electrones excitados hacia la banda de conducción<sup>18</sup>, Figura 9.

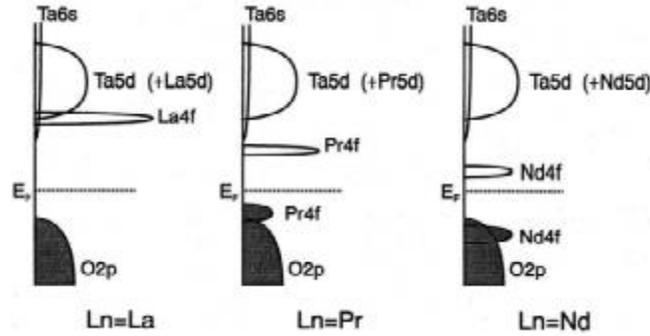


Figura 9. Modelos de estructura de bandas para  $RbLnTa_2O_7$  ( $Ln = La, Pr, Nd=Sm$ )<sup>19</sup>

Se tiene registro de que en las reacciones fotocíticas, el orbital  $4f$  parcialmente lleno juega un papel de suma importancia<sup>14</sup>. Los mismos orbitales  $4f$  en los óxidos de lantánidos tienen el efecto de reducir la energía de la brecha prohibida, especialmente en aquellos que cuentan con estructura tipo pirocloro  $A_2B_2O_7$  (A y B, iones metálicos)<sup>14</sup>, compuestos como  $Ln_2Zr_2O_7$  ( $Ln=Sm, Nd$ ) y  $In_2BiTaO_7$  han sido recientemente reportados como semiconductores con actividad foto catalítica bajo luz visible.<sup>14</sup>

El dopaje de óxidos alcalinos de tántalo, los cuales ya cuentan con actividad fotocatalítica, ha sido un método muy utilizado, para reducir la brecha prohibida. En particular el dopaje con cationes metálicos ( $Zn^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$  y  $W^{6+}$ ). Un esquema del dopaje de fotocatalizadores con un catión, Figura 10.

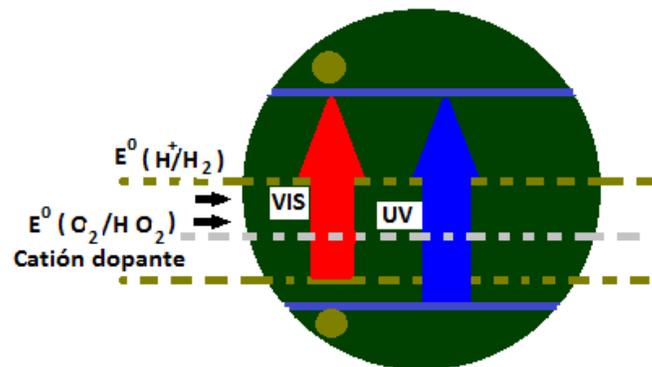


Figura 10. Estructura de bandas en un fotocatalizador dopado con un catión, con respuesta hacia la luz visible.<sup>13</sup>

Aunque el dopaje con un catión puede inducir respuesta en el intervalo visible de la luz, la mayoría de los fotocatalizadores no registran la fotoactividad debido a que los dopantes no actúan solo como centros de absorción visible, sino también como sitios de recombinación entre los electrones fotogenerados y los huecos. Además de esto, los niveles de impurezas creados por los dopantes en la mayoría de las ocasiones son discretos, lo cual es una desventaja para la migración de los huecos fotogenerados. En el caso de los sistemas dopantes que contienen electrones  $4f$ , se dice que si estos orbitales están parcialmente llenos o desocupados, pueden darse transiciones electrónicas internas, pero difícilmente hacia los estados de los niveles de conducción.

Los óxidos con una estructura regular tipo túnel, en capas o estructuras laminares, son considerados materiales con buenas perspectivas para actuar en fotocatalisis. Lo anterior debido a la gran superficie que se puede brindar a las especies reactivas si éstas logran “meterse” en tales oquedades. Particularmente, este ha sido un modelo de reactividad muy recurrido en la descomposición de la molécula de agua.<sup>13</sup>

Para el caso específico de los óxidos de indio con coordinación octaédrica  $d^{10}$ , como  $MIn_2O_4$  ( $M=Ca, Sr, Ba$ ) y  $Sr_{1-x}M_xIn_2O_4$ , los cuales han sido reportados como fotocatalizadores activos bajo luz UV, ya que el  $In^{3+}$  no contiene “componentes” activos bajo luz visible.<sup>20</sup>

Basándose en las consideraciones previamente enunciadas, si los iones de  $Ta^{5+}$  e  $In^{3+}$  son incorporados en un semiconductor con estructura tipo pirocloro, se puede obtener un nuevo mediador energético activo bajo luz visible.

Pensando en esto, resulta una buena expectativa el usar óxidos metálicos que involucren iones de lantánidos como  $Sm (4f)$  y mezclarlos con elementos del bloque-p y un metal de transición ( $Ta$ ), ya que al realizar la hibridación de los orbitales  $sp$  del óxido de bloque-p y el orbital parcialmente lleno  $4f$  de los lantánidos, se espera disminuir la brecha prohibida del semiconductor. Con esto se busca que una vez que queda intacta la estructura de bandas, podría ocasionarse un efecto en la densidad de estados y la dispersión de energía en la banda de conducción y valencia respectivamente (figura 11).<sup>21</sup>

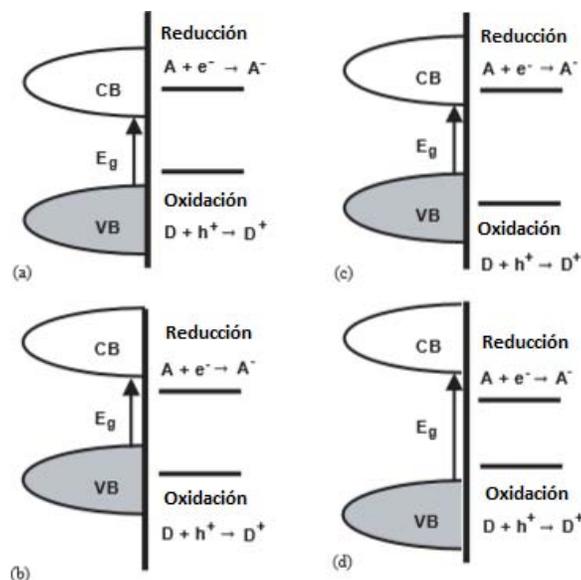


Figura 11. Posibles relaciones entre las posiciones de las bandas de valencia y conducción y la superficie para la reacción redox en fotólisis. Existen cuatro escenarios posibles. a) La banda de conducción no es lo suficientemente energética para facilitar la reducción. b) La banda de valencia no está correctamente posicionada para facilitar la oxidación. c) Tanto la banda de valencia como la banda de conducción están mal posicionadas para la reacción redox. d) Ambas bandas son energéticamente favorables para la oxidación y reducción en la superficie. <sup>21</sup>

Tomando en cuenta estas consideraciones en el trabajo de Tang, <sup>17</sup> reportado en el 2010, se hizo posible el hallazgo de un nuevo fotocatalizador tipo pirocloro ( $A_2B_2O_7$ ),  $Sm_2InTaO_7$  con configuración  $4f-d^0-d^{10}$ . En el cual el lugar de B está simultáneamente ocupado por los iones de  $In^{3+}$  y  $Ta^{5+}$ , Figura 12. Este sistema se reportó<sup>17</sup> con actividad fotocatalítica para la disociación de la molécula de agua bajo radiación de luz visible.

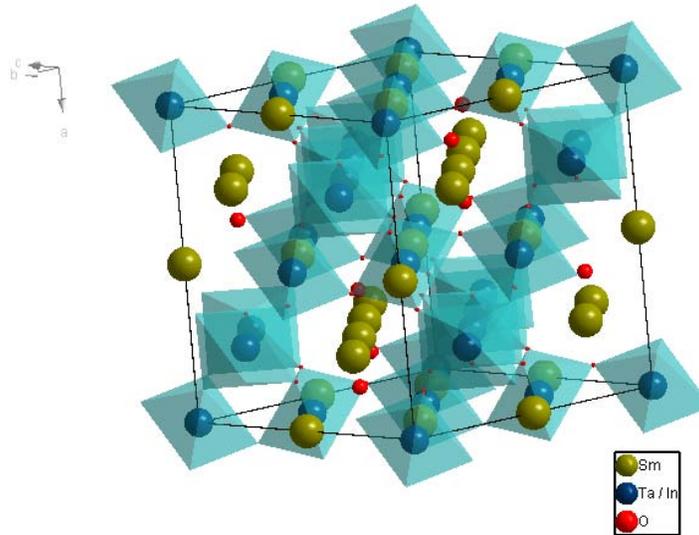


Figura 12. Diagrama estructural del compuesto  $Sm_2InTaO_7$  (Estructura tipo pirocloro). En el cual se puede observar la inserción de átomos de indio en el puesto del tántalo. Así como los octaedros formados alrededor de este lugar.

El uso de semiconductores que presenten un valor de la brecha energética próximo al del intervalo visible, hace de la fotólisis un proceso energéticamente accesible y atractivo ya que un porcentaje importante de la radiación proveniente del Sol corresponde a los intervalos visible e infrarrojo. Los fotocatalizadores actuando como mediadores de reacciones de fotoconversión o que presentan actividad para la disociación de agua, en su gran mayoría operan en un intervalo que corresponde al del intervalo UV del espectro electromagnético, debido al valor de su brecha prohibida. Por tanto resulta muy atractiva la búsqueda de sólidos que, una vez que superen el valor de la energía para la disociación del agua (1.23 eV), puedan operar en los intervalos señalados (1.55– 3.1 eV correspondientes a una longitud de onda de entre 800 y 400nm). En el grupo de trabajo donde se desarrolló esta tesis, se ha trabajado con sistemas laminares de óxido de tántalo en los que se han incluido óxidos de tierras raras en las posiciones intermedias de las perovskitas laminares.

## Hipótesis.

Considerando que el valor de la brecha prohibida de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  está alrededor de 3.9 eV y que ese valor se mantiene en la mayor parte de los tantalatos, la idea que aquí se ha desarrollado es tratar de introducir estados nuevos, que puedan “meterse” en la brecha de forma que consiga abatirse el valor de la misma. Lo que anteriormente se ha realizado<sup>17</sup> consistió en introducir elementos que tuvieran electrones de valencia en orbitales  $4f$ . Esto ha funcionado parcialmente y aunque se consigue contaminar la brecha hasta valores cercanos a los 2.8 eV las características de los orbitales  $4f$  no parecen propicias para la promoción de excitones, principalmente por su carácter de orbitales muy localizados. En cambio, lo que en este trabajo se plantea es que mediante la incorporación de elementos como Tl y Bi se estaría en la condición de poder contribuir a los estados de valencia y conducción a través de los orbitales atómicos  $6s$  y  $6p$ . Particularmente en el caso de bismuto en su estado de oxidación (III) con electrones  $6p$ .

# Objetivos

## ***3.1 Objetivo general***

Obtener y caracterizar los sistemas  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$  con la finalidad de su futura utilización en la fotólisis de agua.

## ***3.2 Objetivos particulares***

Realizar la síntesis mediante la ruta de estado sólido convencional del sistema  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ , hacer una descripción de las condiciones de síntesis y de sus aspectos estructurales.

Realizar la sustitución de átomos de In por Tl y Bi en el compuesto  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  y hacer una caracterización estructural de los compuestos  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$  para determinar el límite de solubilidad en la matriz de  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ .

Hacer una caracterización espectroscópica de las soluciones sólidas  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ , de forma que se pueda conocer su respuesta en los intervalos UV-Vis e IR-cercano.

Realizar una caracterización de las curvas de adsorción-desorción de los sistemas antes mencionados. Y mediante estos estudios estimar el comportamiento de área superficial.

Por tanto, la idea es encontrar un sistema semiconductor, que siendo activo fotocatalíticamente en el intervalo de radiación visible, tenga buenas cualidades como área específica; importante en reacciones de catálisis heterogénea.

# Caracterización

## ***4.1 Ley de Bragg***

La difracción de rayos X ocurre cuando estos al alcanzar un átomo la radiación electromagnética incidente es reemitida con la misma frecuencia pero en diferentes direcciones. Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. La interferencia destructiva ocurre cuando una superposición de ondas de frecuencia idéntica, crean un nuevo patrón de onda de menor amplitud. Mientras la interferencia constructiva ocurre cuando una superposición de ondas de frecuencia iguales crea un patrón de onda de mayor amplitud.

La interferencia de los rayos X sobre un cristal es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ . Esta condición se expresa en la ley de Bragg. Ecuación 8.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (8)$$

Con  $n$  un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $d$  la distancia entre los planos de la red cristalina y  $\theta$  el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

## ***4.2 Refinamiento por el método de Rietveld***

El método de refinamiento de Rietveld se ha empleado desde 1969 para la caracterización de materiales cristalinos. Este método produce información cuantitativa acerca de la estructura de las diferentes fases que forman un material, así como de la concentración, tamaño promedio del cristal y las micro deformaciones en cada fase, a partir del difractograma de una muestra policristalina.

La celda unitaria mediante la cual se puede generar todo el cristal, está compuesta por los diferentes átomos que forman el material. Dependiendo de cómo sea el acomodo de ellos es que se generan las simetrías características de cada fase cristalina. Las distancias entre los átomos de la celda unitaria son de fracciones de nanómetros. Cuando los rayos X pasan a través de la muestra cristalina, una parte de ellos no interactúan con los átomos otros son absorbidos y el

resto es difractado. Esta fracción de rayos X difractados son los que poseen la información sobre la distribución de los átomos en el sistema cristalino a estudiar<sup>22</sup>.

Para refinar una estructura cristalina el procedimiento a realizar es el siguiente: obtención del patrón de difracción de rayos X, identificación de las fases cristalinas presentes y obtención de la información cristalográfica correspondiente. Con esta información se calcula un patrón de difracción que se compara con el experimental y usando un ajuste de mínimos cuadrados, los parámetros del modelo se modifican hasta que la diferencia entre ambos patrones sea mínima<sup>23</sup>.

La función a minimizar mediante mínimos cuadrados es la siguiente.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(cal))^2 \quad (9)$$

En donde:  $w_i = \frac{1}{y_i(obs)}$ ,  $y_i(obs)$  es la intensidad del patrón experimental en el punto i;  $y_i(cal)$  representa la intensidad calculada en el punto i. La suma se realiza sobre todos los puntos del patrón de difracción.

Para modelar la intensidad  $y_i(cal)$  del difractograma en el punto i se toma en cuenta que el patrón de difracción tiene tres contribuciones: una producida por el equipo (arreglo experimental), otra producida por el fondo y la producida por las fases cristalinas. Dichas contribuciones se encuentran representadas en la Ecuación 10:

$$y_{ci} = s \sum_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (10)$$

Donde s es el factor de escala, K representa los índices de Miller, h, k, l, asociados a una reflexión en el patrón de difracción,  $L_K$  representa la polarización de Lorentz,  $\phi$  es la función modeladora del perfil de los picos de difracción,  $P_K$  la función modeladora de la orientación preferencial de los cristales de la muestra, A el factor de absorción,  $F_K$  es el factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg K e  $y_{bi}$  la intensidad de fondo en el punto i.

El factor de estructura lo podemos expandir aún más, lo cual se muestra a continuación:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(\frac{-8\pi^2 U^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (11)$$

El término  $N_j$  corresponde a la ocupación atómica para el j-ésimo átomo,  $f_j$  al factor de dispersión del j-ésimo átomo. La ocupación atómica suele expresarse como un cociente entre la ocupación real y la ocupación ideal, este cociente es conocido como SOF por sus siglas en

inglés (Site Occupation Factor) sus valores están entre 0 y 1. La segunda exponencial expresa la contribución térmica al perfil de reflexiones en el difractograma, en este caso U será tomada como factor térmico.

Existen criterios a tomar en cuenta para saber la calidad con la cual cuenta el ajuste realizado entre los patrones de difracción. Como la función que se minimiza es  $S_y$ , con ella se va generando un residuo expresado de la siguiente manera:

$$R_{WP} = \left[ \frac{S_y}{(\sum w_i y_i(obs))^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Este valor es empleado para determinar cuán bueno es el ajuste entre el difractograma experimental y el teórico. Para que el residuo sea pequeño es necesario que cada una de las partes que contribuyen al patrón de difracción sean modeladas correctamente. Sin embargo el valor de este residuo no siempre refleja qué tan bien están ajustando los modelos teóricos propuestos, ya que puede ser que existan otras partes que no estén bien modeladas.

Por ende se emplea otro criterio para saber si el refinamiento fue satisfactorio: el valor de los criterios de bondad que se muestran a continuación:

$$\chi = \frac{R_{wp}}{R_e} = \left[ \frac{S_y}{(N-P)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Donde N es el número de instrucciones dadas y P el número de parámetros

Por tanto:

$$R_e = \left[ \frac{(N-P)}{\sum w_i y_i(obs)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Estos dos criterios  $R_{wp}$  y  $\chi$  ayudan a concluir el grado de ajuste entre el patrón de difracción teórico y el experimental, si el valor de  $\chi$  se encuentra entre 0 y 1.3 el refinamiento es considerado de excelente calidad. <sup>24</sup>

Al realizar el refinamiento de un patrón de difracción de rayos X no existe un camino único mediante el cual llegar al mejor resultado. Sin embargo existen vías estratégicas de refinamiento que pueden resultar más eficientes desde un inicio. Como en el método de refinamiento de Rietveld se minimiza el residuo descrito por  $S_y$ , los primeros parámetros que deben ser variados son los factores de escala de cada fase. Con el fin de que los difractogramas experimental y teórico se encuentren en la misma escala. En segundo lugar se puede variar el cero, que es el desplazamiento en el eje X<sup>24</sup>. En seguida es recomendable refinar los parámetros de celda o el fondo. Después de refinar los parámetros anteriores se puede observar si el modelo

propuesto para la estructura cristalina de las diferentes fases es correcto. Esto se observa si los parámetros de calidad van disminuyendo con cada paso realizado. Posteriormente se refinan las posiciones atómicas o  $W$  y por último se puede o no refinar  $U$  (parámetros térmicos).

### ***4.2.1 Ley de Vegard***

Cuando se realiza la sustitución de un elemento por otro en un intervalo de composiciones posibles, se estará formando una solución sólida sustitucional. Generalmente esta sustitución se da de manera desordenada, es decir sin que el soluto se sitúe en posiciones sistemáticamente privilegiadas de la red cristalina del solvente, aunque existe un conjunto de reglas empíricas que muy acertadamente rigen este tipo de procesos (las más famosas son las Reglas de Pauling). En el intervalo de concentraciones donde la solución sólida es continua (capacidad de intercambio de un átomo por otro del 100%) no se originan cambios de fase o estructuras cristalinas intermedias, la única modificación que experimenta la celda unitaria es una ligera variación en los parámetros cristalográficos, en función de las diferencias existentes entre los radios atómicos y las concentraciones relativas del disolvente y del soluto. En términos generales la celda unitaria se expande si un ion se sustituye por uno más grande y se contrae si se sustituye por uno más pequeño. En cristales no cúbicos la expansión o contracción de la celda unitaria con respecto a la composición puede no ser la misma en los tres ejes. En ocasiones un eje se expande mientras los otros se contraen o viceversa.<sup>25</sup>

### ***4.3 Método de Kubelka- Munk***

El método de Kubelka- Munk analiza la interacción entre la luz incidente y una capa de material, para el caso en el cual el sistema de estudio son materiales rugosos (polvos, pellets, coloides).

El método de Kubelka-Munk toma en cuenta ciertos supuestos:

- a) La muestra de material se modela como una capa de espesor finito, de anchura y longitud infinita.
- b) La iluminación incidente en la superficie de la muestra es difusa y homogénea.
- c) Las únicas interacciones entre la luz y la muestra son de absorción y dispersión.
- d) La muestra se considera homogénea e isotrópica.
- e) No ocurren reflexiones internas o externas en la superficie.
- f) Los coeficientes de dispersión y absorción ( $s$  y  $\alpha$ ) son constantes independientes del grosor de la capa del material.<sup>26 27</sup>

Para el caso particular en el cual el espesor de la muestra tiende a infinito y los coeficientes de absorción y dispersión son mayores a cero. Se trata de un material lo suficientemente grueso como para reflejar la misma cantidad de luz que un fondo con reflectancia conocida de  $R_{\infty} = 1$  o  $R_{\infty} = 0$ . Lo cual corresponde a una capa tan gruesa de material que cubre en su totalidad el fondo y se considera opaca.<sup>28</sup>

Para estos sistemas se emplea la siguiente función de Kubelka-Munk

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (15)$$

Donde R es la reflectancia,  $\alpha$  el coeficiente de absorción y s el coeficiente de dispersión.

#### ***4.4 Método de Tauc***

De los métodos ópticos para la determinación de la brecha prohibida la espectroscopia de reflectancia difusa es uno de los más empleados. En este método la excitación óptica de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción se evidencia mediante el incremento en la absorción en una cierta longitud de onda en el espectro directo de absorbancia.

Para la determinación del ancho de la brecha prohibida es necesario determinar el límite de absorción energética, el cual está definido como la energía mínima necesaria de un fotón para excitar un electrón del estado ocupado más alto de la banda de valencia, al estado ocupado más bajo de la banda de conducción.<sup>26</sup>

Para que los electrones puedan pasar esta brecha prohibida existen dos tipos de transiciones, directa e indirecta. El tipo de transición electrónica que ocurre en un sólido cuando la radiación electromagnética incide sobre él depende de su estructura electrónica y de bandas. En la transición directa, se supone que el mínimo de la banda de conducción coincide direccionalmente en el espacio de momentos con el máximo de la banda de valencia; mientras que en el caso de transición indirecta, la no coincidencia del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, hace pensar en la mediación de un fonón para que dicha transición se lleve a cabo.

En los semiconductores pueden ocurrir ambos tipos de transiciones y la presencia de uno no es excluyente del otro.<sup>29,30</sup>

En el caso específico de los semiconductores, la dependencia energética del coeficiente de absorción en la región cercana al límite de absorción energética, está dada por: <sup>26</sup>

$$\alpha(\nu) \propto \frac{(h\nu - E_g)^m}{(h\nu)} \quad (16)$$

A su vez el coeficiente de absorción se obtiene de la ecuación de Kubelka-Munk (Ec. 15) Y ésta dado por:

$$\alpha(\nu) = s \left( \frac{(1-R)^2}{2R} \right) \quad (17)$$

Como el coeficiente de dispersión (s), es débilmente dependiente de la longitud de onda y el intervalo en el cual se hace el ajuste lineal (Método de Tauc) es pequeño, se puede considerar constante. Esto no afecta el cálculo de la brecha prohibida ya que la introducción de una constante solo afecta la pendiente del ajuste, pero no al intercepto con el eje de las energías. Y por tanto el coeficiente de absorción queda dado por la Ecuación 18.<sup>26</sup>

$$\alpha(\nu) = \left( \frac{(1-R)^2}{2R} \right) \quad (18)$$

Por tanto se para el análisis del método de Tauc se tiene:

$$(\alpha(\nu)h\nu)^{\frac{1}{m}} = B(h\nu - E_g) \quad (19)$$

En donde  $E_g$  es la energía de la brecha prohibida, B constante, h la constante de Planck,  $\nu$  la frecuencia,  $\alpha(\nu)$  el coeficiente de absorción (Ec 18) y m que puede tener diferentes valores:  $\frac{3}{2}$  (transiciones directas prohibidas),  $\frac{1}{2}$  (transiciones directas permitidas), 2 (transiciones indirectas permitidas), 3 (transiciones indirectas prohibidas). El valor que se elija depende del tipo de transición que se tome en cuenta.<sup>31</sup>

El estudio de la cola de la curva de absorción de un semiconductor muestra una caída exponencial, esta caída ha sido encontrada como el método más apropiado para la determinación de la posición del borde de absorción y con ello la sección lineal en los espectros de reflectancia difusa se toma para la determinación de la brecha prohibida.<sup>29,31</sup>

El modelo de Tauc para la determinación de la brecha prohibida en semiconductores cristalinos o amorfos es válido en el borde de absorción, donde hay variaciones de cero a cerca del máximo (tipo escalón). Justo en ese intervalo se encuentra la energía de la brecha prohibida.

Para el análisis gráfico de la energía de la brecha prohibida, los datos obtenidos en el análisis de la espectroscopía de reflectancia difusa se analizaron mediante la Ecuación 19, con un valor de  $m = \frac{1}{2}$ . Se escogió este valor debido a que el compuesto base de este trabajo  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  fue reportado como un compuesto con transiciones indirectas.<sup>17</sup> Se hace un gráfico de  $(\alpha(h\nu))^{2m}$  vs la energía  $(h\nu)$  del fotón incidente. De ahí el valor de la brecha prohibida se obtiene extrapolando la pendiente hasta  $\alpha = 0$ .

En otros términos:

$$E_g = \frac{-b}{m} \quad (20)$$

Donde b es la ordenada al origen y m la pendiente, estos valores se obtienen de realizar el ajuste lineal de la sección lineal del espectro obtenido del análisis por el método de Tauc.

La región no lineal que se encuentra a energías más bajas que el valor de la brecha prohibida ( $E_g$ ) se conoce como la cola de Urbach, la cual está relacionada a las bajas frecuencias de los modos de vibración que conducen fluctuaciones en la brecha prohibida. La cola de Urbach se representa empíricamente para  $E_g > h\nu$  como:

$$\alpha(h\nu) \propto \exp(\rho(h\nu - E_g)/kT) \quad (21)$$

Donde  $\rho$  es una constante, k la constante de Boltzman y T la temperatura.<sup>26,32</sup>

#### **4.5 Área superficial por caracterización BET**

Para la determinación del área superficial de los sólidos se emplea la adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ \text{C}$  (temperatura de equilibrio líquido-vapor del nitrógeno). El área superficial es el promedio de la superficie de un sólido, mediante la cual interactúa con los alrededores esencialmente con líquidos y gases. El área superficial aumenta por la división de las partículas que lo componen (cristalitas) y por la porosidad que pueda presentar el sólido; por otro lado, disminuye generalmente con la sinterización. La adsorción de gas permite encontrar la superficie entera del sólido, incluyendo irregularidades y poros interiores.

La adsorción de nitrógeno es un proceso en el cual las moléculas de  $\text{N}_2$  son atrapadas en la superficie de un sólido a medida que aumenta la presión del sistema. El resultado de esto es la formación de una capa de nitrógeno adsorbido en la superficie del sólido. Cuando un sólido se

encuentra expuesto a una atmósfera gaseosa se produce entre las moléculas del gas y las del sólido, un gran número de colisiones. Cada vez que una molécula del adsorbato se aproxima al sólido pueden ocurrir dos cosas: que la molécula rebote contra la superficie o se quede adherida a ella. A medida que el proceso de adhesión de  $N_2$  se repite, la concentración de moléculas en la superficie del sólido se vuelve más elevada y entonces se llega a la formación de una monocapa o de multicapas, Figura 13.<sup>33,34</sup>

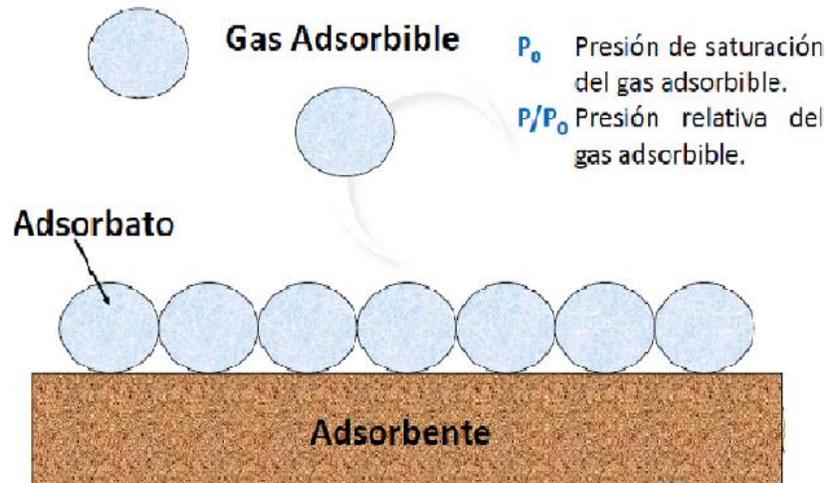


Figura 13. Esquema del proceso de adsorción en un sólido.<sup>33</sup>

La desorción de nitrógeno es el fenómeno mediante el cual una molécula de  $N_2$  adsorbida en la superficie se desprende de la superficie y se incorpora a la fase gaseosa, abandonando el estado de asociación con la superficie. Este es el proceso inverso al de adsorción. A medida que disminuye la presión del sistema, disminuye el número de moléculas adsorbidas en la superficie del sólido. La suma de ambos procesos, el de adsorción y el de desorción, constituye lo que se denomina curva de adsorción-desorción. Este proceso y el análisis del ciclo completo proporcionan mucha información sobre el tipo de interacción que se da entre la superficie y el adsorbato, así como también del tipo de estructura microscópica que ofrece la superficie adsorbedora. La cantidad de  $N_2$  adsorbido es función de la magnitud de la interacción entre el  $N_2$  y el sólido, la temperatura (fija), y la presión (variable controlada).

El gráfico obtenido de la cantidad adsorbida de  $N_2$  contra presión relativa del gas adsorbible ( $\frac{P}{P_0}$ ) se conoce como isoterma.

La IUPAC clasificó las isotermas de adsorción en seis tipos diferentes, Figura 14.

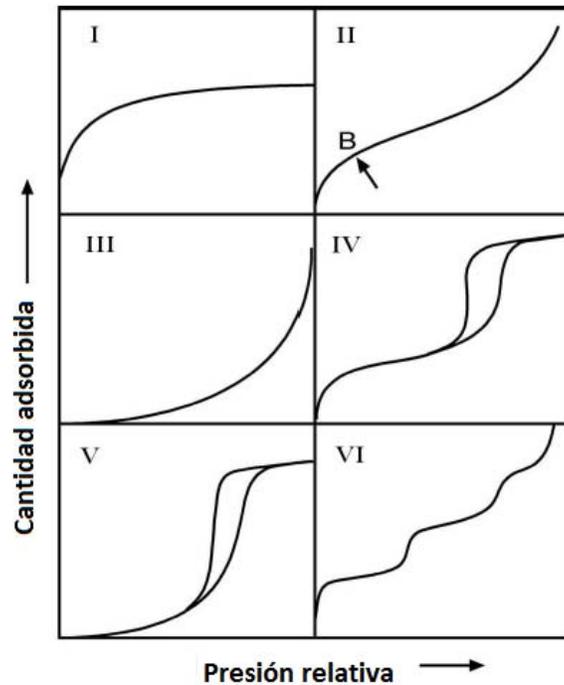


Figura 14. Clasificación de la IUPAC para los tipos de isothermas de adsorción. <sup>33</sup>

Isoterma tipo I (Isoterma de Langmuir): Es cóncava con respecto al eje  $\frac{P}{P_0}$ , la cantidad adsorbida tiende a 1 para el valor límite de  $\frac{P}{P_0}$ . Este tipo de isoterma se obtiene para sólidos microporosos (< 2 nm), cuando hay presiones relativamente bajas y la adsorción está limitada a una monocapa.

Isoterma tipo II: Para esta isoterma ocurre un ascenso muy rápido que corresponde a la formación de la monocapa. En este caso la adsorción puede ser monocapa-multicapa. El punto de inflexión o la rodilla de la isoterma (B) indican la fase en la que la cobertura de monocapa es completa y la adsorción multicapa comienza a ocurrir. Este tipo de isothermas se obtienen para sólidos no porosos o macroporosos (> 50 nm).

Isoterma tipo III: Esta isoterma es convexa con respecto a todo el eje  $\frac{P}{P_0}$ , y por tanto no exhibe un punto de inflexión como en el caso de la isoterma tipo II, lo cual indica que las interacciones entre adsorbato y adsorbente son débiles. Encontrar este tipo de isothermas es poco común. Un caso en el cual se puede obtener esta isoterma es en la adsorción de nitrógeno en un polietileno o un plástico en general.

Isoterma tipo IV: La característica fundamental de este tipo de isoterma es el ciclo de histéresis, (las curvas de adsorción y desorción no coinciden) lo cual se asocia a la condensación del adsorbato en los poros existentes en la superficie. La primera parte de la isoterma tipo IV puede

explicarse debido a la adsorción monocapa-multicapa, como en el caso de la isoterma tipo II. Para el límite de absorción de  $\frac{P}{P_0}$  grandes se obtiene una meseta en la isoterma, la cual indica el llenado completo de los poros.

Isoterma tipo V: Este tipo de isotermas muestra, a la vez, condensación en los poros e histéresis, a diferencia de la isoterma tipo IV. En este caso la primera parte de la isoterma está relacionada con las isotermas tipo III, lo cual indica la poca interacción entre adsorbato y adsorbente. Este tipo de isoterma es poco frecuente.

Isotermas tipo VI: Esta isoterma esquematiza paso a paso la adsorción multicapa en un sólido no poroso de superficie uniforme. La claridad de cada paso depende de la homogeneidad de la superficie del adsorbente, la interacción sólido-adsorbato y la temperatura. Al igual que el caso anterior esta isoterma es muy difícil de encontrar.<sup>34</sup>

El tratamiento de los datos obtenidos de las isotermas para la determinación del área superficial en los materiales sólidos se realiza mediante el tratamiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET), el cual involucra la ecuación de BET representada en la Ecuación 22<sup>34</sup>:

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (22)$$

Donde W es el peso del gas adsorbido a una presión relativa de  $\left(\frac{P_0}{P}\right)$ ,  $W_m$  es el peso del adsorbato al formar una monocapa en la superficie del sólido. El término C es la constante de BET, la cual está relacionada con la energía de adsorción en la formación de la primera capa del adsorbato sobre la superficie del sólido, el valor de C es un indicador de la magnitud de las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente.

#### **4.5.1 Multipuntos en el método BET**

Para un análisis multipuntos con el método BET se requiere una gráfica lineal de  $\frac{1}{W\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)}$  vs  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ . Esta gráfica en la mayoría de los sólidos, usando nitrógeno como adsorbato, es una región restringida de una isoterma de absorción, generalmente en un intervalo de .05 a 0.35 para  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ . Un ejemplo de una gráfica multipuntos en el método BET se muestra a continuación, (Figura 15).

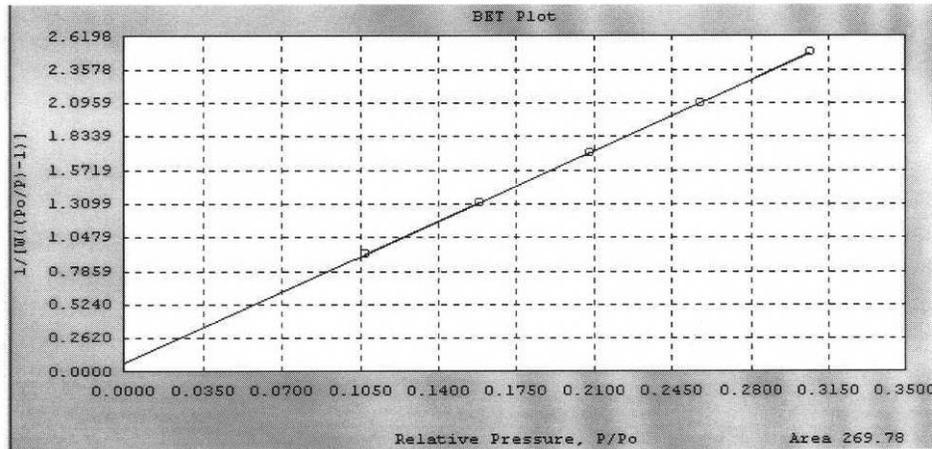


Figura 15. Gráfica representativa empleando el método BET, para determinación de área superficial.<sup>33</sup>

Para un análisis por multipuntos BET, se requieren al menos tres puntos en un intervalo apropiado de presiones relativas. De la gráfica BET se puede obtener el peso de la monocapa del adsorbato  $W_m$  con la pendiente ( $s$ ) y la ordenada al origen ( $i$ ) de la misma.

$$s = \frac{c-1}{W_m c} \quad (23)$$

$$i = \frac{1}{W_m c} \quad (24)$$

Y con ellas se obtiene  $W_m$

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (25)$$

El segundo paso a realizar en la aplicación del método BET es el cálculo del área superficial. Para poder realizar esto es necesario conocer el área de la sección transversal de la molécula del adsorbato ( $A_{cs}$ ). Así el área total de la superficie de la muestra puede expresarse de la siguiente manera:

$$S_t = \frac{N W_m A_{cs}}{M} \quad (26)$$

Donde  $N$  es el número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}$ ) y  $M$  la masa molecular del adsorbato.<sup>34</sup>

En el caso del llenado de la primera monocapa con nitrógeno hexagonal a 77 K, el área de la sección transversal para la molécula de nitrógeno ( $A_{cs}$ ) tiene un valor de  $16.2 \text{ \AA}^2$ . El área específica del sólido ( $S$ ) puede ser calculada del área total ( $S_t$ ) y la masa de la muestra ( $W$ ).

De acuerdo con la Ecuación 27.

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (27)$$

## Metodología.

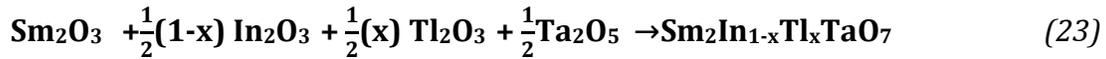
Tomando en cuenta uno de los propósitos era conseguir la fase cristalina tipo pirocloro de los sistemas  $Sm_2In_{1-x}Tl_xTaO_7$  y  $Sm_2In_{1-x}Bi_xTaO_7$ , la síntesis se realizó por la ruta de estado sólido convencional.<sup>17</sup> Este método consiste en mezclar y moler los reactivos estequiométricamente pesados y posteriormente someterlos a altas temperaturas durante un periodo de tiempo determinado.

### 5.1 Síntesis

Para sintetizar los compuestos  $Sm_2In_{1-x}Tl_xTaO_7$  y  $Sm_2In_{1-x}Bi_xTaO_7$  mediante la ruta de estado sólido convencional, con diferente grado de dopaje  $x = 0, 0.15, 0.30$ , se partió de los reactivos  $Sm_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Tl_2O_3$  o  $Bi_2O_3$  todos ellos de la marca Sigma-Aldrich con una pureza del 99.99%.

Al trabajar con talio, debido a que es nocivo para la salud, se tomaron medidas de seguridad en todo momento: el empleo de guantes de látex, gorro para el pelo, mascarilla, lentes y bata. Además de esto, la síntesis del compuesto se realizó en la campana, para que en todo momento cualquier gas producto de la síntesis saliera al exterior.

Para ambos compuestos se pesaron las cantidades estequiométricas necesarias de los distintos reactivos, según las siguientes ecuaciones.



Para la síntesis de las muestras se molieron los reactivos, usando acetona como medio dispersante, en un mortero de ágata hasta obtener un polvo, el cual se prensó hasta una presión de 784 MPa con la finalidad de formar pastillas. Para los compuestos dopados con talio dichas pastillas se colocaron en un crisol de alúmina y se sometieron a 690° C por veinte horas en una mufla. Mientras que para los compuestos dopados con bismuto el tratamiento térmico fue de veinticuatro horas a 600° C.

El comprimido resultante se molió nuevamente, hasta obtener un polvo que fue nuevamente prensado. Las pastillas dopadas con talio se sometieron a 700° C por veinte horas. En el caso de los comprimidos con bismuto estos se metieron a 800° C por veinticuatro horas. La razón por la que se usan estas rampas de reacción, para los compuestos con bismuto, es debido a que se trata de incorporar un reactivo ( $Bi_2O_3$ ) con muy bajo punto de fusión (824°C).

En el caso de los compuestos dopados con talio para los tratamientos térmicos realizados a partir de los 900 °C se burbujeó en hidróxido de sodio (NaOH), con la finalidad de que el talio reaccionara con el NaOH y formase hidróxido de talio y entonces se precipitara en la solución, capturando el talio que se pierde ligeramente al calentar un sólido el con baja presión de vapor. El arreglo experimental empleado en la síntesis puede observarse en la Figura 16.

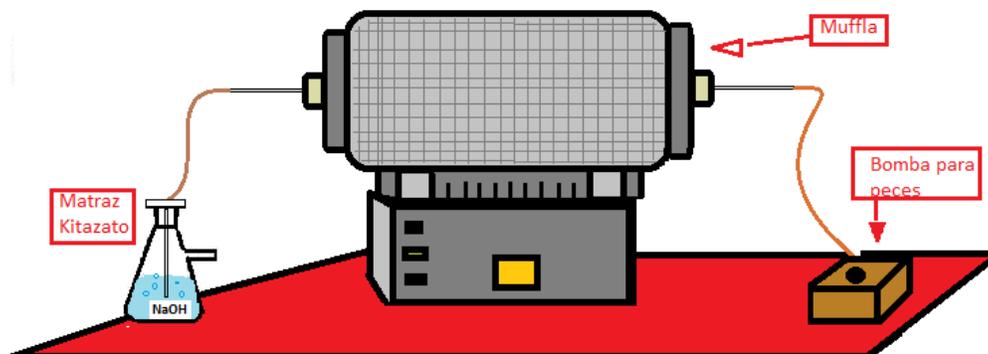


Figura 16. Montaje del modelo experimental empleado para la síntesis del compuesto  $Sm_2In_{1-x}Tl_xTaO_7$  a partir de 900°C.

Se repitió el proceso de molienda y prensado, una vez concluido se metieron las pastillas con talio a 900°C por veinticuatro horas. Los comprimidos con bismuto se sometieron a 1100°C por cincuenta horas<sup>35</sup>

Nuevamente se molió y prensó para finalmente someter los comprimidos de talio a 1300° C por cincuenta horas. La razón por la que se usan estas rampas de reacción, para los compuestos con talio, es debido a que se trata de incorporar un reactivo ( $Tl_2O_3$ ) con muy bajo punto de fusión (717°C) y además de esto se quiere llegar a una temperatura de 1300°C ya que es la temperatura reportada a la cual se forma la fase cristalina pirocloro.<sup>17</sup>

En el caso de los compuestos dopados con bismuto el tratamiento térmico final fue de cincuenta horas a 1170° C.

# Resultados

## 6.1 Caracterización Estructural

Después de haber sintetizado los compuestos, se identificaron las fases cristalinas existentes en cada uno de ellos. Esto se realizó por medio de difracción de rayos X. Se usó el difractómetro Brunker D8 con lámpara de Cu  $k_{\alpha 1}$  de 1.5418 Å acoplado con un detector Lynxeye. Los patrones de difracción se obtuvieron a temperatura ambiente en un intervalo de 10° a 90° en escala de  $2\theta$ .

En todos los patrones de difracción obtenidos, tanto para los compuestos dopados con talio como para los compuestos dopados con bismuto, aparece una señal en 26.39° la cual no pertenece al patrón reportado por Tang<sup>17</sup>. Al realizar un estudio mediante la ley de Bragg, se obtuvo que pertenece a una Cu  $k_{\beta}$  por lo cual no se toma en cuenta para el análisis de los patrones de difracción. Así mismo se tiene una señal en 30.5° perteneciente al óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) y otras dos señales en 44.5° y 51.7° pertenecientes al  $\text{SmTaO}_4$ . Estas fases se estudian posteriormente, en conjunto con la fase principal mediante el análisis del método de Rietveld. En la figura 17 se muestra el patrón de difracción para las muestras de  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ ,  $x = 0, .15, .30$ . Se sabe que la fase principal del compuesto tiene grupo espacial Fd-3m ( $N_o$  227). Ya que es isoestructural con el compuesto reportado,  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  (ICDD 04-017-0361).

*Figura 17. Patrón de difracción de rayos X para la muestra  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ . Donde el patrón en negro corresponde al compuesto sin dopar, el patrón en azul al compuesto dopado con un 15 % de bismuto. El patrón en verde corresponde al compuesto dopado con un 30% de bismuto, por último en la parte inferior se encuentran las reflexiones de Bragg reportadas para el compuesto sin dopar.*

Del análisis de los patrones de difracción para el compuesto sin dopar  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$  ( $x=0$ ) se obtuvieron las mismas reflexiones principales que las reportadas en el trabajo de Tang, X.<sup>17</sup>.  
Figura 17.

En la Figura 18 se exhiben los patrones de difracción para las muestras de  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$ ,  $x = 0, 0.15$  y  $0.30$ .

*Figura 18. Patrón de difracción de rayo X para las muestras  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$ . Donde el patrón en negro corresponde al compuesto sin dopar, el patrón en azul al compuesto dopado con un 15 % de talio. El patrón en rojo corresponde al compuesto dopado con un 30% de talio, y por último en la parte inferior se encuentran las reflexiones de Bragg reportadas para el compuesto sin dopar (Tang, X. et al. 2010).*

Del análisis de los patrones de difracción se obtuvo que el compuesto sin dopar  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  ( $x=0$ ), muestra las mismas reflexiones principales que las reportadas en el trabajo de Tang, X.<sup>17</sup> para un compuesto similar. Pero conforme los compuestos son dopados con talio además de las reflexiones obtenidas se tienen pequeñas contribuciones de  $\text{TlTaO}_3$  y  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ .

Con la finalidad de hacer una caracterización estructural más a fondo, se realizó el análisis estructural por medio del refinamiento de los patrones de difracción obtenidos. Empleando el método de Rietveld por medio del programa FullProf Suit (1.10), versión de octubre del 2009. El modelo cristalográfico del cual partió el refinamiento de las estructuras cristalinas fue el reportado por Tang X. y colaboradores <sup>17</sup>, los datos correspondientes se encuentran en la Tabla 3.

Átomo	Sitio				SOF
	crystalográfico	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{a}$	
Sm	16d	0.500	0.500	0.500	1
In	16c	0.000	0.000	0.000	.5
Ta	16c	0.000	0.000	0.000	.5
O	48f	0.3302	0.125	0.125	1
O	8b	0.375	0.375	0.375	1

Tabla 3. Datos cristalográficos para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  con parámetros de red  $a = 10.545 \text{ \AA}$ , el compuesto fue indexado bajo la geometría del grupo espacial  $Fd-3m$  (No 227).

Para fase encontrada perteneciente al  $\text{SmTaO}_4$  los datos cristalográficos empleados fueron los siguientes, Tabla 4.

Átomo	Sitio				SOF
	crystalográfico	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{a}$	
Sm	4e	0.00	0.632	0.250	1
Ta	4e	0.00	0.990	0.250	1
O	8f	0.265	0.469	0.299	1
O	8f	0.151	0.206	0.161	1

Tabla 4. Datos cristalográficos para el compuesto  $\text{SmTaO}_4$  con parámetros de red  $a = 5.456 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.138 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.090 \text{ \AA}$  y  $\beta = 95.730^\circ$ , el compuesto fue indexado bajo la geometría del grupo espacial (No15).

Para fase la fase perteneciente al  $\text{In}_2\text{O}_3$  los datos cristalográficos empleados se encuentran en la Tabla 5.

Átomo	Sitio				SOF
	crystalográfico	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{a}$	
In	1c	0.250	0.250	0.250	1
In	1c	0.4663	0.000	0.250	1
O	1c	0.391	0.155	0.379	1

Tabla 5. Datos cristalográficos para el compuesto  $\text{In}_2\text{O}_3$  con parámetros de red  $a = 11.118 \text{ \AA}$ , el compuesto fue indexado bajo la geometría del grupo espacial (No199).

Un gráfico de refinamiento para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  se muestra en la Figura 19, en el cual se observan los valores de los criterios de bondad obtenidos en el refinamiento. Estos valores indican que la diferencia entre el patrón experimental y el patrón calculado no es grande, por lo cual se afirma que el refinamiento obtenido es de buena calidad, tomando en cuenta la

estadística de las cuentas de radiación difractada. La fase correspondiente al  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ , se encontró presente en un porcentaje de 99.45%, la fase correspondiente al  $\text{In}_2\text{O}_3$  está presente un .41% y la fase correspondiente al  $\text{SmTaO}_4$  está presente un .14%.

*Figura 19. Gráfico de refinamiento para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ . Donde los cuadros rojos representan al patrón experimental, las líneas negras corresponden al patrón calculado, las líneas azules la diferencia entre ambos patrones y las líneas verdes representan las reflexiones de Bragg de los compuestos  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SmTaO}_4$ . Así mismo se muestran los valores de bondad encontrados en el ajuste.*

Para el refinamiento de los compuestos dopados con talio y bismuto al 15% los datos cristalográficos empleados se muestran en la Tabla 6.

Átomo	Sitio				
	cristalográfico	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{a}$	SOF
Sm	16d	0.500	0.500	0.500	1
In	16c	0.000	0.000	0.000	.425
Tl, Bi	16c	0.000	0.000	0.000	.075
Ta	16c	0.000	0.000	0.000	.5
O	48f	0.330	0.125	0.125	1
O	8b	0.375	0.375	0.375	1

*Tabla 6. Datos cristalográficos para la fase pirocloro en el compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{.85}\text{Tl}_{.15}\text{TaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{In}_{.85}\text{Bi}_{.15}\text{TaO}_7$  con parámetros de red  $a = 10.545 \text{ \AA}$ ,  $a = b = c$ , el compuesto fue indexado bajo la geometría del grupo espacial  $Fd - 3m$  (No 227).*

Además de esta fase se adicionaron las fases correspondientes al  $\text{SmTaO}_4$ , y al  $\text{In}_2\text{O}_3$ . (Tabla 4 y 5).

Para el refinamiento del compuesto dopado con bismuto se pudieron distinguir con claridad dos fases adicionales a la ya mencionada, la primera correspondiente al  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  y la segunda al  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , los datos cristalográficos empleados se muestran en la sección de apéndices, Tablas 12 y 13 página 66.

En el caso del compuesto dopado con bismuto se obtuvo el siguiente gráfico de refinamiento, Figura 20, en el cual se observan los valores de bondad obtenidos. Estos indican que la diferencia entre el patrón experimental y el patrón calculado no es grande, y por tanto se afirma que el refinamiento obtenido es de buena calidad. La fase correspondiente al  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Bi}_{1.15}\text{TaO}_7$ , se encontró presente en un porcentaje de 93.45%, la fase correspondiente al  $\text{In}_2\text{O}_3$  está presente un .31%,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está presente un 5.56%, la fase correspondiente al  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  está presente en un .48% y por último la fase correspondiente al  $\text{SmTaO}_4$  está presente en un .11%.

*Figura 20. Gráfico de refinamiento para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Bi}_{1.15}\text{TaO}_7$ . Donde los cuadros rojos representan al patrón experimental, las líneas negras corresponden al patrón calculado, las líneas azules a la diferencia entre ambos patrones y las líneas verdes representan las reflexiones de Bragg. Así mismo se muestran los valores de bondad encontrados en el ajuste.*

Para el refinamiento del compuesto dopado con talio al quince por ciento, se pudieron distinguir con claridad dos fases adicionales a las ya mencionadas. La primera correspondiente al óxido de tantalio y talio (III) ( $\text{TlTaO}_3$ ) y la segunda al óxido de talio ( $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ). Los datos

cristalográficos empleados para el  $TlTaO_3$  y el  $Tl_2O_3$  se muestran en la sección de apéndices. Tablas 14 y 15 página 68.

Para el compuesto dopado con talio se obtuvo la siguiente gráfica de refinamiento, Figura 21, en la cual se observan los valores de bondad obtenidos. Ahí se indica que la diferencia entre el patrón experimental y el patrón calculado no es grande, por tanto se puede decir que se obtuvo un refinamiento de buena calidad. La contribución de la fase perteneciente a  $Sm_2In_{0.85}Tl_{1.15}TaO_7$  es de 87.91%, para la fase perteneciente a  $SmTaO_4$  se obtuvo una contribución del 0.07%, para la fase correspondiente al  $In_2O_3$  se obtuvo una contribución del 0.20%, para la fase correspondiente al  $Tl_2O_3$  se obtuvo una contribución del 0.89%, última fase perteneciente a  $TlTaO_3$  la contribución es del 10.93%

*Figura 21. Gráfico de refinamiento para el compuesto  $Sm_2In_{0.85}Tl_{1.15}TaO_7$ . Donde los cuadros rojos representan el patrón experimental, las líneas negras corresponden al patrón calculado, las líneas azules la diferencia entre ambos patrones y las líneas verdes representan las reflexiones de Bragg. Así mismo se muestran los valores de bondad encontrados en el ajuste. .*

En el caso de los compuestos dopados con talio y bismuto al 30 por ciento, los datos cristalográficos indexados así como los gráficos obtenidos se muestran en la sección de apéndices (páginas 66-68), esto por motivos de espacio y continuidad en la lectura. Sin embargo en la Tabla 7 se encuentra un resumen de los valores de bondad obtenidos para cada uno de los compuestos.

Compuesto	$R_{wp}$ (%)	$\chi^2$	$R_{Bragg}$ para $Sm_2In_{1-x}Bi_xTaO_7$ o $Sm_2In_{1-x}Tl_xTaO_7$
$Sm_2InTaO_7$	17.70	9.69	5.53
$Sm_2In_{0.85}Bi_{0.15}TaO_7$	14.80	8.69	4.72
$Sm_2In_{0.85}Bi_{0.30}TaO_7$	16.00	8.96	5.63
$Sm_2In_{0.85}Tl_{0.15}TaO_7$	14.22	9.10	5.87
$Sm_2In_{0.70}Tl_{0.30}TaO_7$	17.31	9.37	6.03

Tabla 7. Valores de bondad de ajuste ( $R_{wp}$  y  $\chi^2$ ) para los patrones de difracción refinados por el método de Rietveld para cada uno de los compuestos estudiados

Debido a la identificación de las distintas fases en los difractogramas para cada uno de los compuestos los valores de bondad obtenidos en el refinamiento indican que la diferencia entre el patrón experimental y el patrón calculado no es grandes y por tanto se puede decir que se obtuvo un refinamiento de buena calidad.

### 6.1.1 Ley de Vegard

Mediante los parámetros de red obtenidos al final del refinamiento de Rietveld para cada compuesto (Tabla 8) se realizó una gráfica (Figura 22) de fracción mol de bismuto y talio en posición de indio Vs volumen de la celda unitaria. Con la finalidad de ver si la sustitución de los átomos de indio por talio y bismuto se había llevado a cabo.

Compuesto	Parámetro de red (Å)	Volumen de la celda (Å <sup>3</sup> )
$Sm_2InTaO_7$	10.5574	1176.7317
$Sm_2In_{0.85}Bi_{0.15}TaO_7$	10.5550	1175.9387
$Sm_2In_{0.85}Bi_{0.30}TaO_7$	10.5551	1175.9685
$Sm_2In_{0.85}Tl_{0.15}TaO_7$	10.5754	1182.7437
$Sm_2In_{0.70}Tl_{0.30}TaO_7$	10.5809	1184.5893

Tabla 8. Parámetro de red de la celda unitaria y volumen de la misma para cada uno de los compuestos estudiados.

Figura 22. Ley de Vegard. Volumen de la celda unitaria ( $\text{\AA}^3$ ) Vs Fracción mol de bismuto y talio en posición de indio.

De los resultados obtenidos del análisis con la ley de Vegard, se esperaba que al dopar los compuestos con talio el parámetro de red de la celda unitaria ( $a$ ) aumentara. Debido a que el talio tiene un radio iónico mayor ( $R_{\text{Tl}^{3+}}(\text{VI}) = 0.885 \text{ \AA}$ ) al de indio ( $R_{\text{In}^{3+}}(\text{VI}) = 0.80 \text{ \AA}$ ). Sin embargo, el parámetro de red de los compuestos dopados con talio disminuye. Esto sugiere que el talio no logra meterse en la celda y sustituir al ion de indio. Además, de los resultados obtenidos en el refinamiento de Rietveld para estos compuestos se obtuvieron contribuciones de cuatro fases cristalinas adyacentes a la formada por  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$ , lo cual genera vacancias en la red cristalina y con ello se acorta el parámetro de red de la misma.

Por otro lado para los compuestos dopados con bismuto los resultados obtenidos del análisis empleando la ley de Vegard, muestran un aumento en el parámetro de red de la celda. Esto era lo esperado al llevarse a cabo una sustitución mayoritaria de átomos de indio por bismuto, ya que el bismuto tiene un radio iónico mayor ( $R_{\text{Bi}^{3+}}(\text{VI}) = 1.030 \text{ \AA}$ ) al radio iónico del indio ( $R_{\text{In}^{3+}}(\text{VI}) = 0.80 \text{ \AA}$ )<sup>36</sup>. Aunque mediante el análisis por el método de Rietveld se encontraron fases adyacentes a la principal ( $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ ), estas fases están en poca proporción, por lo cual la estequiometría obtenida para estos casos es más apegada a la propuesta.

## 6.2 Espectroscopia de reflectancia difusa

Con la finalidad de realizar la caracterización espectroscópica de los compuestos, se ejecutó la medición de reflectancia difusa. Esto se realizó con el Espectrómetro Ocean Optics Customer

PC2E1102, con un tiempo de integración de 120 microsegundos, bajo condiciones de obscuridad en el lugar donde se llevaron a cabo las mediciones. Los espectros de reflectancia difusa para cada uno de los compuestos se muestran a continuación (Figura 23), las mediciones fueron realizadas en el intervalo de 250 a 820 nm. En los espectros obtenidos se puede observar para cada compuesto la absorción en la región de UV del espectro electromagnético ( $\lambda \leq 400$  nm).

*Figura 23. Gráfico de los espectros Uv- vis de reflectancia difusa obtenidos para  $Sm_2In_{1-x}Tl_xTaO_7$  y  $Sm_2In_{1-x}Bi_xTaO_7$  de 250 a 820 nm.*

A continuación se muestran las gráficas obtenidas para el cálculo de la brecha energética usando la aproximación de Tauc para transiciones indirectas permitidas ( $m = \frac{1}{2}$ ).

Para la muestra de  $Sm_2InTaO_7$  se obtuvo el gráfico mostrado a continuación (Figura 24). Se realizó un ajuste lineal para obtener el valor de la brecha prohibida el cual fue de  $4.10 \pm 0.06$  eV.

Figura 24. Gráfica obtenida para la determinación de la brecha energética, usando la aproximación de Tauc para  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  en la cual se muestra el valor obtenido para la brecha energética.

Por debajo del valor obtenido para la brecha prohibida (borde de absorción) se realizó un análisis en una gráfica semi logarítmica de la función de Kubelka-Munk Vs energía (eV), con la finalidad de obtener las colas de Urbach. Se obtuvieron tres colas de Urbach para este compuesto, Figura 25.

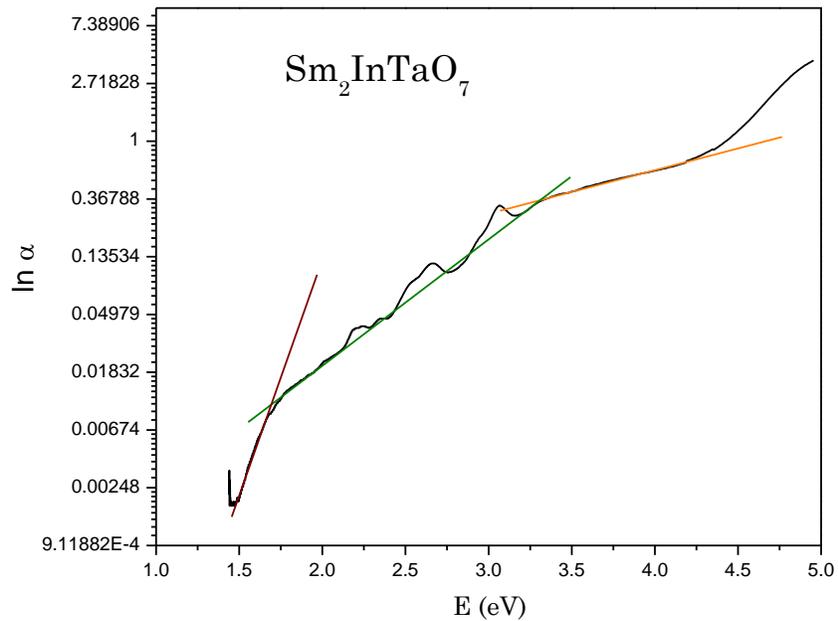
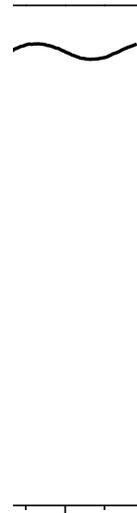


Figura 25. Gráfica obtenida para energías por debajo del borde de absorción del compuesto  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  en la cual se muestran las tres colas de Urbach.

Para la determinación de la brecha prohibida de la muestra de  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{TaO}_7$  se obtuvo el gráfico mostrado a continuación (Figura 26). El valor obtenido para la brecha prohibida fue  $3.28 \pm 0.04$  eV.

*Figura 26. Gráfica obtenida para la determinación de la brecha energética, usando la aproximación de Tauc, para  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{TaO}_7$ , en la cual se muestra el valor obtenido para la brecha energética.*

Igualmente se analizó la región de energías por debajo del borde de absorción y se encontró una cola de Urbach, Figura 27.



*Figura 27. Gráfica obtenida para energías por debajo del borde de absorción del compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{TaO}_7$  en la cual se muestra la cola de Urbach.*

Para la muestra de  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Tl}_{0.15}\text{TaO}_7$  se obtuvo el gráfico mostrado a continuación (Figura 28), El valor obtenido para la brecha prohibida fue de  $4.21 \pm 0.12$  eV.

Figura 28. Gráfica obtenida para la determinación de la brecha energética, usando la aproximación de Tauc, para  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Tl}_{0.15}\text{TaO}_7$ , en la cual se muestra el valor obtenido para la brecha energética.

Por debajo del valor obtenido para el borde de absorción para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Tl}_{0.15}\text{TaO}_7$  se encontraron tres colas de Urbach, Figura 29.

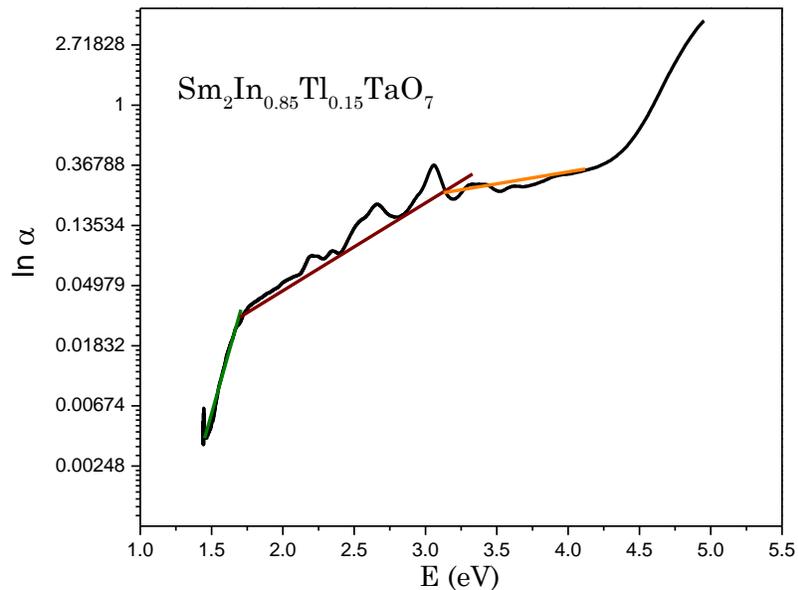


Figura 29. Gráfica obtenida para energías por debajo del borde de absorción del compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Tl}_{0.15}\text{TaO}_7$  en la cual se muestra la cola de Urbach.

Las gráficas obtenidas para la determinación de la brecha prohibida así como las gráficas obtenidas para las energías por debajo del borde de absorción, correspondientes a los compuestos  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Bi}_{0.30}\text{TaO}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Tl}_{0.30}\text{TaO}_7$  se muestran en la sección de apéndices, (páginas 69-71). En la Tabla 9 se encuentran los valores obtenidos para la brecha prohibida de cada compuesto.

Compuesto	Brecha prohibida (eV)
$\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$	$4.10 \pm 0.06$
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{TaO}_7$	$3.28 \pm 0.04$
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Bi}_{0.30}\text{TaO}_7$	$3.19 \pm 0.12$
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Tl}_{0.15}\text{TaO}_7$	$4.15 \pm 0.10$
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Tl}_{0.30}\text{TaO}_7$	$4.14 \pm 0.14$

Tabla 9. Valores de la brecha prohibida para cada uno de los compuestos estudiados.

De la Tabla 9 se obtuvo la gráfica mostrada en la Figura 30. En la cual se observa una tendencia de disminución en la brecha prohibida de los compuestos dopados con bismuto conforme aumenta el dopaje. En el caso de los compuestos dopados con talio el valor de la brecha prohibida casi se mantiene igual, independientemente de la cantidad de Tl sustituyente.

Figura 30. Gráfica de relación entre la fracción mol de bismuto (Bi) y talio (Tl) en posición de indio (In) vs tamaño de la brecha prohibida, para la primera transición energética. Los cuadros rojos corresponden a los compuestos dopados con bismuto y los cuadros negros a los compuestos dopados con talio.

### 6.3 Área superficial y porosidad

Los resultados obtenidos para la determinación de área superficial se presentan a continuación. Para los cinco compuestos se obtuvieron isotermas del tipo dos según la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isotermas corresponde a sólidos no porosos. Para la muestra de  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  se obtuvo la isoterma mostrada en la Figura 31.



Figura 31. Gráfico para la isoterma tipo II, correspondiente al compuesto  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ .

Empleando el modelo BET se obtuvo para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  una superficie específica de  $1.446 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  este valor es mayor al reportado  $0.67 - 0.78 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para el mismo compuesto<sup>17</sup>. Para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{.85}\text{Bi}_{.15}\text{TaO}_7$  la isoterma obtenida se muestra en la Figura 32.

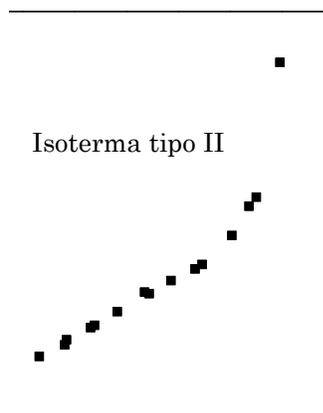


Figura 32. Gráfico para la isoterma tipo II, correspondiente al compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{.85}\text{Bi}_{.15}\text{TaO}_7$ .

Para este compuesto empleando el modelo de BET se obtuvo una superficie específica de  $1.459 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

A continuación se muestra la isoterma obtenida para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Tl}_{0.15}\text{TaO}_7$ . Figura 33.

*Figura 33. Gráfico para la isoterma tipo II, correspondiente al compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Tl}_{0.15}\text{TaO}_7$ .*

Empleando el modelo BET para este compuesto se obtuvo una superficie específica de  $1.102 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Las isotermas obtenidas para los compuestos  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.7}\text{Tl}_{0.30}\text{TaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.7}\text{Bi}_{0.30}\text{TaO}_7$  se encuentran en el apéndice (página 71). A continuación se muestra una tabla con los valores obtenidos de superficie específica para cada compuesto.

Compuesto	Superficie específica ( $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ )
$\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$	1.446
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Bi}_{0.15}\text{TaO}_7$	1.459
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Bi}_{0.30}\text{TaO}_7$	2.001
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.85}\text{Tl}_{0.15}\text{TaO}_7$	1.102
$\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Tl}_{0.30}\text{TaO}_7$	1.088

*Tabla 10. Valores obtenidos para la superficie específica de cada uno de los compuestos estudiados.*

## Discusión.

Se sintetizaron cinco compuestos por el método de estado sólido convencional, mediante la sustitución de átomos de In por Tl y Bi,  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  ( $x=0, 0.15, 0.30$ ). Para el caso del compuesto sin dopar  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  y los compuestos dopados con talio  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$ , la síntesis fue realizada con un tratamiento térmico similar al reportado por Tang<sup>17</sup> con la finalidad de obtener una estructura cristalina tipo pirocloro. La obtención de una fase cristalina principal tipo pirocloro se confirma mediante la comparación del patrón de difracción de rayos X reportado y el encontrado en este trabajo, como puede apreciarse en las Figuras 17 y 18. En estas figuras se hace una comparación de las reflexiones de Bragg reportadas con las encontradas para cada compuesto estudiado en este trabajo. Del refinamiento de la estructura para el compuesto sin dopar,  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ , se obtuvo la fase principal (99.45%), correspondiente a una estructura tipo pirocloro  $Fd -3m$  (No 227). Figura 18. Además de esta fase se encuentran contribuciones de una fase que corresponde a  $\text{In}_2\text{O}_3$  (0.41%) y de otra que corresponde a  $\text{SmTaO}_4$  (0.14%). Estas contribuciones, si bien no se menciona en que porcentaje, también se reportan en el trabajo de Tang para un compuesto similar. Por tanto los resultados obtenidos en este trabajo para la estructura cristalina del compuesto  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ , están de acuerdo con lo esperado a partir del reporte de la literatura.

Para los compuestos dopados con talio se obtuvieron cuatro fases cristalinas además de la principal,  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  con  $x= 0.00, 0.15, 0.30$ . Esto se debe a que la solubilidad del talio en la matriz de  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  fue rebasada, y aunque no se encontraron registros de la solubilidad de este compuesto, se puede afirmar que dicha solubilidad no alcanza el valor de  $x= 0.15$ . Al aumentar el dopaje con talio el porcentaje de la fase principal disminuye y aumenta la contribución de las fases alternas.

De los resultados obtenidos del análisis con la ley de Vegard, se esperaba que al dopar los compuestos con talio el parámetro de red de la celda unitaria ( $a$ ) aumentara, ya que al sustituir con talio que tiene un radio iónico mayor ( $0.885 \text{ \AA}$ ) al radio iónico de indio ( $0.8 \text{ \AA}$ ) era de esperarse que el parámetro de red aumentara. Sin embargo, el parámetro de red de los compuestos dopados con talio disminuye. Esto sugiere que la estequiometría obtenida está lejos de la propuesta. Como resultado de que la sustitución de átomos de indio por talio no se lleva a cabo de la manera esperada para formar la solución sólida sustitucional  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  en el intervalo de composiciones originalmente propuesto. Esta diferencia entre la estequiometría obtenida y la propuesta genera vacancias en la red cristalina del compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  haciendo que el parámetro de red disminuya.

Gracias a que se pudieron diferenciar con claridad las cinco fases pertenecientes al  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{TaO}_4$ ,  $\text{TlTaO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , que contribuyen a los difractogramas de los compuestos dopados con talio, se obtuvieron refinamientos de buena calidad mediante el análisis de Rietveld, confirmado por los valores de bondad de los ajustes obtenidos.

Para el caso de los compuestos dopados con bismuto, el tratamiento térmico fue similar al reportado por C. Cosio<sup>35</sup>, con la finalidad de obtener una la estructura cristalina tipo pirocloro. Sin embargo, en el análisis de refinamiento estructural no solo se obtiene esta fase cristalina, debido a que se sobrepasa la solubilidad del Bismuto en el  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ . Aunque no se encontraron registros con del valor de solubilidad de este compuesto, se puede afirmar que al no obtener una sola fase cristalina en el espectro de difracción de R-x, el límite de solubilidad se ha sobrepasado. Al aumentar el dopaje con bismuto el porcentaje de la fase principal disminuye y aumenta la contribución de las fases alternas correspondientes al  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  y  $\text{SmTaO}_4$ . Sin embargo, el porcentaje de la contribución de la fase correspondiente al  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$  sigue siendo mayor al noventa por ciento. De los resultados obtenidos del análisis con la ley de Vegard, se tiene un aumento en el parámetro de red de la celda unitaria (a) del  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ , lo cual concuerda con lo esperado. Ya que al sustituir con bismuto que tiene un radio iónico mayor (0.960 Å) al radio iónico de indio (0.8 Å) se esperaba que el parámetro de red aumentara. Esto indica que la sustitución de átomos de indio por bismuto si se lleva a cabo y por ende la estequiometría obtenida se acerca a la propuesta, a pesar de la cantidad de fases conjuntas a la fase principal  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ , generando así menor cantidad de vacancias en la red cristalina del compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  comparativamente con los compuestos dopados con talio. Gracias a que se pudieron diferenciar con claridad las cinco fases pertenecientes al  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{TaO}_4$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ , que contribuyen a los difractogramas de los compuestos dopados con bismuto se obtuvieron refinamientos de buena calidad mediante el análisis de Rietveld, lo cual se confirma mediante los valores de bondad de los ajustes obtenidos.

En los análisis realizado para la obtención de la brecha prohibida mediante el método de Tauc para transiciones indirectas permitidas, para el compuesto sin dopar,  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ , se obtuvo un valor para la brecha prohibida de  $4.10 \pm 0.06$  eV. A pesar de que se obtuvo un espectro de reflectancia difusa Vs longitud de onda muy similar al reportado por Tang<sup>17</sup> el valor obtenido en este trabajo para la brecha prohibida es considerablemente mayor al reportado (2.81eV).

Sin embargo, al hacer el tratamiento de datos en la región cercana al límite de absorción energética se confirma el valor encontrado de la brecha prohibida. En la región posterior al límite de absorción energética se encontraron tres colas de Urbach. Estas aparecen al realizar una gráfica de  $\ln \alpha$  Vs E (eV) con los datos obtenidos del método de Tauc, después del límite de absorción energética. Con este valor de la brecha, lo que puede comentarse es que para los compuestos sin dopaje, ésta sigue siendo dominada por la contribución de los estados electrónicos 5d de Ta y 2p de O. Lo anterior que establece con base en un análisis similar al que los autores hacen en su reporte.

Para los compuestos dopados con bismuto  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$  se observó una disminución de los valores de la banda prohibida conforme aumentaba el porcentaje de dopaje (Tabla 11, Gráfica 30). Esto se debe a que la sustitución de átomos de indio por bismuto se lleva a cabo. Lo anterior se confirma con base en los resultados obtenidos mediante la ley de Vegard, en los que se esperaría un aumento en el parámetro de red de la celda debido a la sustitución de los átomos de In por Bi. Del análisis de las colas de Urbach para estos compuestos se obtiene una para el compuesto dopado al 15% de bismuto y dos colas de Urbach para el compuesto dopado al 30%. Lo cual se atribuye a distorsiones en la red cristalina debido a la falta o sustitución de iones en lugares equivocados.

En el caso de los compuestos dopados con talio  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$   $x = 0.00, 0.15, 0.30$ , el valor de la brecha prohibida casi se mantiene igual (Tabla 11, Gráfica 30) e independiente del dopaje; lo cual se debe a que conforme se doparon los compuestos con talio, el porcentaje de la fase correspondiente al  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  disminuye y aparecen fases pertenecientes a  $\text{Sm}_2\text{TaO}_4$ ,  $\text{TlTaO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ . Estas fases tienen mayor contribución conforme se aumenta el dopaje. Además de esto, como se había mencionado anteriormente, la sustitución de átomos de indio por talio no se da en su totalidad, y entonces se afirma que la estequiometría obtenida no resultó bien descrita por la propuesta originalmente planteada. Así, ocurrirá una desproporción en los compuestos que tendrá como consecuencia la aparición de vacancias en la red cristalina del  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$  que afectarán el valor de la brecha prohibida.

Del análisis de las colas de Urbach para estos compuestos se obtienen en cada caso tres colas de Urbach, esto se puede deber a: distorsión en la red cristalina por tener iones sueltos y a vacancias en la red, en las cuales se pueden estar metiendo iones no correspondientes a ese lugar (desordenamiento de cationes). Estos factores modifican la densidad de estados obtenida y con ello el valor de la brecha prohibida.

El menor valor para la brecha prohibida resulto ser el correspondiente al  $\text{Sm}_2\text{In}_{.70}\text{Bi}_{.30}\text{TaO}_7$  con un valor de  $3.19 \pm 0.12$  eV. Este resultado se explica debido a que la sustitución de átomos de Bi por In se dio de una manera más apegada a la estequiometría propuesta que en el caso de la sustitución de átomos de talio por indio, y se generaron estados nuevos entre la brecha prohibida del compuesto inicial,  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ , para disminuir el valor de dicha brecha.

Analizando los valores obtenidos de la brecha prohibida de los compuestos dopados con talio y comparándolos con los compuestos dopados con bismuto, a pesar de que se esperaba que el talio generara mayor densidad de estados entre la brecha energética del compuesto inicial, debido a su configuración electrónica  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ , el bismuto con configuración electrónica  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$  sí logró insertarse en mayor medida en la matriz del compuesto original  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$ . De los resultados obtenidos en este trabajo se afirma que los compuestos sintetizados tienen respuesta en el intervalo UV del espectro electromagnético.

Por último, de los resultados encontrados para la superficie específica se obtuvo para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  un área superficial de  $1.446 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , esta área superficial es mayor a la reportada  $0.67 - 0.78 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , por Tang<sup>17</sup>. Esto se debe a las diferentes condiciones bajo las cuales se realizaron las síntesis. Por ejemplo, el tratamiento térmico empleado para la síntesis del compuesto  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  en este trabajo y el reportado. En el trabajo de Tang solo se dice que fue sintetizado 52 horas a una temperatura máxima de  $1300^\circ\text{C}$ , sin especificar con precisión cada rampa, mientras que en este trabajo el compuesto se tuvo 20 horas a  $690^\circ\text{C}$ , 20 horas a  $700^\circ\text{C}$ , 20 horas a  $900^\circ\text{C}$  y 50 horas a  $1300^\circ\text{C}$ . Además en este trabajo se realizaron moliendas intermedias, las cuales ayudan a aumentar el área superficial, a pesar de haber estado mayor tiempo bajo tratamiento térmico.

En el caso de las mediciones de superficie específica para los otros compuestos dopados con bismuto, se obtuvo mayor área superficial que los dopados con talio. Debido al tipo de tratamiento térmico que se tuvo con cada compuesto. Para los compuestos dopados con talio el tratamiento térmico fue el siguiente: 20 horas a  $690^\circ\text{C}$ , 20 horas a  $700^\circ\text{C}$ , 20 horas a  $900^\circ\text{C}$  y 50 horas a  $1300^\circ\text{C}$ , mientras que en el caso de los compuestos dopados con bismuto el tratamiento térmico realizado fue el siguiente 24 horas a  $600^\circ\text{C}$ , 24 horas a  $800^\circ\text{C}$ , 50 horas a  $1100^\circ\text{C}$  y 50 horas a  $1170^\circ\text{C}$ .

Esta es una de las diferencias que pueden encontrarse con respecto al trabajo de Tang, et al., nuestros tiempos de tratamiento térmico fueron mayores, pero aun así se consiguió después de

varias determinaciones una mayor área específica, que se atribuye a las diferencias entre las metodologías empleadas en cada caso. En estas diferencias pudieron intervenir la pureza de los reactivos y el consecutivo trabajo de molienda después de cada fase de reacción. En el caso de los compuestos que se doparon con bismuto, el paso que marcó la diferencia refiere a las reacciones iniciales que se realizaron a bajas temperaturas para eludir la volatilidad del óxido de bismuto y conseguir un mejor apego a la estequiometría propuesta. Las variaciones entre las metodologías empleadas para la síntesis de cada tipo de compuestos son igualmente válidas para explicar los valores relativos del área específica en los compuestos con talio como sustituyente.

## Conclusiones

Se sintetizaron cinco compuestos por el método de estado sólido convencional correspondientes con las formulas  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7$ ; con valores de  $x=0, 0.15, 0.30$ . El caso que ha sido previamente reportado es el de  $x=0$ . El resto de ellos son variaciones en las que se procuró la inserción de elementos del bloque p con la intención de poder influir en el valor de la brecha óptica que está determinada por los transiciones electrónicas entre los estados 2p del O y los 5d de tántalo. Del análisis del refinamiento estructural, se concluyó que el compuesto sin dopar tiene una fase mayoritaria correspondiente al  $\text{Sm}_2\text{InTaO}_7$  con pequeñas contribuciones de  $\text{Sm}_2\text{TaO}_4$  e  $\text{In}_2\text{O}_3$ . En el caso de los compuestos dopados con talio se encontraron cinco diferentes fases  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Tl}_x\text{TaO}_7, \text{Sm}_2\text{TaO}_4, \text{TlTaO}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{Tl}_2\text{O}_3$ . Igualmente, para el caso de los compuestos dopados con bismuto se presentaron cinco diferentes fases  $\text{Sm}_2\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{TaO}_7, \text{Sm}_2\text{TaO}_4, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{Bi}_2\text{O}_4$ . En ambos casos se concluyó que cada fase contaba con diferente contribución dependiendo del grado de dopaje.

El análisis mediante el método de Tauc para la obtención del valor de la brecha prohibida, nos permitió concluir que el valor de la brecha prohibida disminuye conforme aumenta la cantidad de dopante en el caso de bismuto y en el caso de dopaje con talio el valor de la brecha prohibida casi se mantiene igual e independiente del contenido de Tl. De lo cual se resolvió que el bismuto sí logra insertarse en la celda matriz, mientras que talio no lo consigue.

De los cinco compuestos analizados el que tuvo menor valor de brecha prohibida fue el  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Bi}_{0.30}\text{TaO}_7$  con un valor  $3.19 \pm 0.12$  eV. Con los valores obtenidos para las distintas brechas prohibidas se determina que los compuestos sintetizados tienen respuesta en el intervalo UV del espectro electromagnético.

De las mediciones de área superficial mediante las isoterms de BET se resuelve que los cinco compuestos sintetizados carecen de porosidad, sin embargo, esto no es una limitación para la posible aplicación de los compuestos en la fotólisis de agua bajo luz UV.<sup>37</sup>

Se sabe igualmente que los compuestos dopados con bismuto presentan mayor área superficial que los dopados con talio y que el compuesto sin dopar. Del análisis realizado se concluye que esto es debido tanto a los primeros pasos de la reacción, como a las intensivas moliendas realizadas entre cada rampa de tratamiento térmico.

Para los compuestos dopados con bismuto, los valores obtenidos de pureza de fases, características estructurales, tamaño de grano y valores de la brecha óptica, nos permiten hacer

una comparación con los compuestos que han sido previamente reportados con actividad fotocatalítica para la ruptura de agua en el intervalo UV del espectro electromagnético. Se tienen así buenas expectativas con respecto a la eficiencia del proceso fotocatalítico en el intervalo visible, solamente estamos en espera de una buena fuente de excitación de las lámparas para llevar el terreno experimental estas expectativas.

## Apéndices.

### Resultados de refinamiento.

En esta sección se exponen los gráficos de refinamiento para los compuestos dopados al 30% con bismuto y talio, así como sus correspondientes tablas con los datos cristalográficos. Para los compuestos dopados con talio y bismuto al 15%.

Los datos cristalográficos empleados correspondientes a los compuestos  $\text{Sm}_2\text{In}_{.70}\text{Bi}_{.30}\text{TaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{In}_{.7}\text{Tl}_{.30}\text{TaO}_7$  indexado bajo el grupo espacial  $Fd -3m$  (No. 227) se muestran en la tabla 13.

Sitio					
Átomo	cristalográfico	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{a}$	SOF
Sm	16d	0.500	0.500	0.500	1
In	16c	0.000	0.000	0.000	.35
Tl, Bi	16c	0.000	0.000	0.000	.15
Ta	16c	0.000	0.000	0.000	.5
O	48f	0.330	0.125	0.125	1
O	8b	0.375	0.375	0.375	1

Tabla 11. Datos cristalográficos para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{.7}\text{Tl}_{.30}\text{TaO}_7$  y  $\text{Sm}_2\text{In}_{.85}\text{Bi}_{.30}\text{TaO}_7$  con parámetros de red  $a = 10.545 \text{ \AA}$ ,  $a = b = c$  el compuesto fue indexado bajo la geometría del grupo espacial  $Fd -3m$  (No 227).

Para el compuesto de con bismuto al 30% se identificaron cinco fases. Los datos cristalográficos de ellas se encuentran en las tablas 4,5, 11, 12 y 13.

Sitio					
Átomo	cristalográfico	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{a}$	SOF
Bi	4b	0.000	0.000	0.000	1
O	6d	0.250	0.750	0.750	1

Tabla 12. Datos cristalográficos para el compuesto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  con parámetros de red  $a = 5.450 \text{ \AA}$ ,  $a = b = c$  el compuesto fue indexado bajo la geometría del grupo espacial  $cP10$  (224)

Sitio					
Átomo	cristalográfico	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{a}$	SOF
Bi	4c	0.250	0.25	0.000	1
Bi	4e	0.000	0.268	0.250	1
O	8f	0.178	0.063	0.652	1
O	8f	0.933	0.416	0.973	1

Tabla 14. Datos cristalográficos para el compuesto  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  con parámetros de red  $a = 12.366 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.118 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.576 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.83^\circ$  el compuesto fue indexado bajo la geometría del grupo espacial  $C2/c$  (No 15).

La fase correspondiente al  $\text{Sm}_2\text{In}_{.85}\text{Bi}_{.15}\text{TaO}_7$ , se encontró presente en un porcentaje de 92.10%, la fase correspondiente al  $\text{In}_2\text{O}_3$  está presente un .21%,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  está presente un 7.33%, la fase correspondiente al  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  está presente en un .28% y por último la fase correspondiente al  $\text{SmTaO}_4$  está presente en un .08%.

Figura 34. Gráfico de refinamiento para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{.70}\text{Bi}_{.30}\text{TaO}_7$ . Así mismo se muestran los valores de bondad del ajuste encontrados.

Para el compuesto de talio se identificaron cinco fases. Los datos cristalográficos de ellas se encuentran en las tablas 4,5, 11, 14 y 15.

Sitio					
Átomo	cristalográfico	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{a}$	SOF
Tl	16d	0.000	0.000	0.000	.5
Tl	32e	0.025	0.025	0.025	.25
Ta	16d	0.500	0.500	0.500	.5
O	48f	0.440	0.125	0.125	1

Tabla 14. Datos cristalográficos para el compuesto  $\text{TlTaO}_3$  con parámetros de red  $a = 10.6 \text{ \AA}$ ,  $a=b=c$  el compuesto fue indexado bajo la geometría del grupo espacial  $Fd -3m$  (No 227).

Para la otra fase, correspondiente al óxido de talio los datos cristalográficos se muestran a continuación:

Sitio					
Átomo	cristalográfico	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{a}$	$\frac{z}{a}$	SOF
Tl	1c	0.250	0.250	0.250	1
Tl	1c	0.968	0.000	0.250	1
O	1c	0.382	0.390	0.154	1

Tabla 15. Datos cristalográficos para el compuesto  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  con parámetros de red  $a = 10.534 \text{ \AA}$ ,  $a=b=c$  el compuesto fue indexado bajo la geometría del grupo espacial (No 206).

Para el compuesto dopado con talio al 30% a contribución de la fase perteneciente a  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Tl}_{0.30}\text{TaO}_7$  es de 85.97% para la fase perteneciente a  $\text{SmTaO}_4$  se obtuvo una contribución del 0.10%, para la fase correspondiente al  $\text{In}_2\text{O}_3$  se obtuvo una contribución del 0.16%, para la fase correspondiente al  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  se obtuvo una contribución del 1.02%, última fase perteneciente a  $\text{TlTaO}_3$  la contribución es del 12.75%.

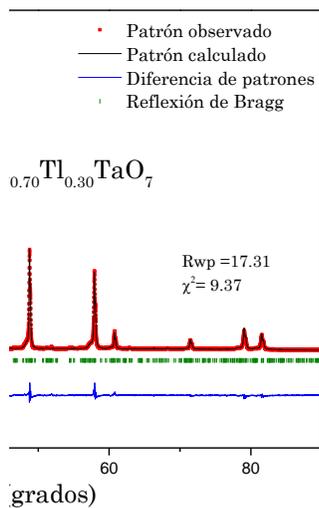


Figura 35. Gráfico de refinamiento para el compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Tl}_{0.30}\text{TaO}_7$ . Así mismo se muestran los valores de bondad del ajuste encontrados.

## Resultados de espectroscopia.

Figura 36. Gráfica obtenida para la determinación de la brecha energética, usando la aproximación de Tauc, para  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Bi}_{0.30}\text{TaO}_7$ , en la cual se muestra el valor obtenido para la brecha energética.

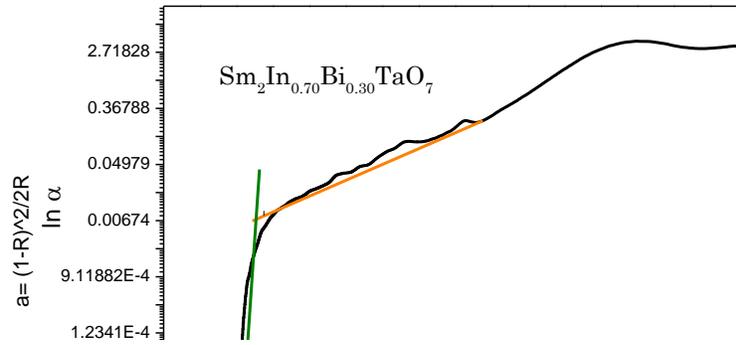


Figura 37. Gráfica obtenida para energías por debajo del borde de absorción del compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Bi}_{0.30}\text{TaO}_7$  en la cual se muestra la cola de Urbach.

Figura 38. Gráfica obtenida para la determinación del band gap, usando la aproximación de Tauc, para  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Bi}_{0.30}\text{TaO}_7$ , en la cual se muestra el valor obtenido para la brecha energética.

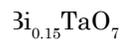


*Figura 39. Gráfica obtenida para energías por debajo del borde de absorción del compuesto  $Sm_2In_{.70}Tl_{.30}TaO_7$ , en la cual se muestra la cola de Urbach.*

Además del análisis de  $Tauc$  para transiciones permitidas indirectas se anexan los resultados para la brecha prohibida obtenidos para transiciones directas permitidas. ( $m=2$ ).

Figuras 40, 41, 42 y 43.

*Figura 40. Gráfica obtenida para la determinación de la brecha energética, usando la aproximación de  $Tauc$ , para  $Sm_2In.TaO_7$ , en la cual se muestra el valor obtenido para la brecha energética.*



/

Figura 41. Gráfica obtenida para la determinación de la brecha energética, usando la aproximación de Tauc, para  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.15}\text{Bi}_{0.85}\text{TaO}_7$ , en la cual se muestra el valor obtenido para la brecha energética

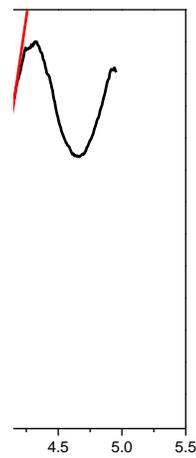


Figura 42. Gráfica obtenida para la determinación de la brecha energética, usando la aproximación de Tauc, para  $\text{Sm}_2\text{In}_{0.70}\text{Bi}_{0.30}\text{TaO}_7$ , en la cual se muestra el valor obtenido para la brecha energética

*Figura 43. Gráfica obtenida para la determinación de la brecha energética, usando la aproximación de Tauc, para  $Sm_2In_{0.85}Tl_{0.15}TaO_7$ , en la cual se muestra el valor obtenido para la brecha energética*

*Figura 44. Gráfica obtenida para la determinación de la brecha energética, usando la aproximación de Tauc, para  $Sm_2In_{0.70}Tl_{0.30}TaO_7$ , en la cual se muestra el valor obtenido para la brecha energética*

## Resultados de superficie específica.

*Figura 45. Gráfico para la isoterma tipo II, correspondiente al compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{.70}\text{Bi}_{.30}\text{TaO}_7$ .*

*Figura 46. Gráfico para la isoterma tipo II, correspondiente al compuesto  $\text{Sm}_2\text{In}_{.70}\text{Tl}_{.30}\text{TaO}_7$ .*

## Bibliografía.

1. British Petroleum. BP Statistical Review of World Energy. (2013). at <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:BP+Statistical+Review+of+World+Energy#0>>
2. Nocera, D. G. & Nash, M. P. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *PNAS* **104**, 15729–15735 (2007).
3. Ferrari, L. Beneficios fugaces ... ¿daños permanentes? ¿cómo ves? **198**, 10–14 (2015).
4. FRAKING, A. M. C. EL. NO FRAKING.ORG (vista el 29 septiembre 2015) @NoFrakingMx.
5. Dell, D. A. J. R. and R. M. *Hydrogen Energy Challenges and Prospects*. (The Royal Society of Chemistry, 2008).
6. Breu, F., Guggenbichler, S. & Wollmann, J. *HE and the challenge of Sustainability*. Vasa (2008). at <<http://medcontent.metapress.com/index/A65RM03P4874243N.pdf>>
7. Iea. Key World Energy Statistics. *Int. Energy Agency* (2012). doi:10.1787/22202811
8. Petit, R. J. *et al.* Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **399**, 429–413 (1999).
9. CambioClimaticoGlobal.com Los Gases de efecto invernadero (consulta 1 octubre 2015) <http://cambioclimaticoglobal.com/gasesinv>.
10. Dincer, I. Green methods for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 1954–1971 (2012).
11. Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 253–278 (2009).
12. Kudo, A. Photocatalysis and solar hydrogen production. *Pure Appl. Chem.* **79**, 1917–1927 (2007).
13. Navarro Yerga, R. M., Consuelo Álvarez Galván, M., del Valle, F., Villoria de la Mano, J. a. & Fierro, J. L. G. Water splitting on semiconductor catalysts under visiblelight irradiation. *ChemSusChem* **2**, 471–485 (2009).
14. Kato, H. & Kudo, A. Photocatalytic water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over various tantalate photocatalysts. in *Catal. Today* **78**, 561–569 (2003).
15. Chen, X., Shen, S., Guo, L. & Mao, S. S. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chem. Rev. (Washington, DC, United States)* **110**, 6503–6570 (2010).
16. Hank W. Eng, Paris W. Barnes, Benjamin M. Auer, P. M. W. Investigations of the electronic structure of d<sup>0</sup> transition metal oxides belonging to the perovskite family. *Solid State Chem.* **175**, 94–109 (2003).

17. Tang, X., Ye, H., Liu, H., Ma, C. & Zhao, Z. Photocatalytic splitting of water under visible-light irradiation over the NiO<sub>x</sub>-loaded Sm<sub>2</sub>InTaO<sub>7</sub> with 4f-d<sub>10</sub>-d<sub>0</sub> configuration. *J. Solid State Chem.* **183**, 192–197 (2010).
18. Peng Zhang, J. Z. and J. G. Tantalum-based semiconductors for solar water splitting. *Chem Soc Rev* **43**, (2014).
19. Machida, M., Yabunaka, J., Kijima, T. & Matsushima, S. Electronic structure of layered tantalates photocatalysts, RbLnTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Pr, Nd, and Sm). *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 545–550 (2001).
20. Ding, J., Sun, S., Bao, J., Luo, Z. & Gao, C. Synthesis of CaIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> rods and its photocatalytic performance under visible-light irradiation. *Catal. Letters* **130**, 147–153 (2009).
21. Eng, H. W., Barnes, P. W., Auer, B. M. & Woodward, P. M. Investigations of the electronic structure of d<sub>0</sub> transition metal oxides belonging to the perovskite family. *J. Solid State Chem.* **175**, 94–109 (2003).
22. Bokhimi, X. Refinamiento De Estructuras Cristalinas Por El Método De Rietveld. 1–15 (2010).
23. Scardi, P., McCusker, L. B., Dreele, R. B. Von, Cox, D. E. & Loue, D. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* 36–50 (1999). doi:10.1107/S0021889898009856
24. Young, R. A. The Rietveld Method. 310 (1993).
25. García, M. Á. R. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DEL MATERIAL SÓLIDO Fe. (2005).
26. Barton, D. G., Shtein, M., Wilson, R. D., Soled, S. L. & Iglesia, E. Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures. 630–640 (1999).
27. Lindberg, J. D. & Snyder, D. G. Determination of the Optical Absorption Coefficient of Powdered Materials Whose Particle Size Distribution and Refractive Indices Are Unknown. **12**, 573–578 (1973).
28. Džimbeg-malčić, V., Barbarić-mikočević, Ž. & Itrić, K. Kubelka-Munk Theory in Describing Optical Properties of Paper (1). *Tech. Gaz.* **18**, 117–124 (2011).
29. Ghobadi, N. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *Int. Nano Lett.* **3**, 2 (2013).
30. López, R. & Gómez, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: A comparative study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **61**, 1–7 (2012).
31. Tauc, J. STATES IN THE GAP. **10**, 569–585 (1972).

32. Studenyak, I., Kranj, M. & Kurik, M. Urbach Rule in Solid State Physics. *Int. J. Opt. Appl.* **4**, 76–83 (2014).
33. ISASA INSTRUMENTACIÓN. Entrenamiento Serie NOVAe. *Quantachome instruments, Charaterizing Pourus Mater.*
34. Models, I. & Instruments, Q. Nova Operation Manual High Speed Gas Sorption Analyzer. **1**, (2008).
35. Cosio Castañeda Carlos. Análisis estructural y electronico de un sistema magnetico frustrado por geometía Bi<sub>2</sub>-ySryIr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. (2011).
36. R. Shanon. Database of Ionic Radii. (2015) (consulta 1 diciembre 2015)  
<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>.
37. Osterloh, F. E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting†. 2294–2320 (2013). doi:10.1039/c2cs35266d