



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE MATERIALES

Obtención de MgGa_2O_4 a partir de materiales del tipo hidrotalcita: efecto de la relación molar Mg/Ga en las propiedades luminiscentes

Tesis profesional

Para obtener el título de:

Ingeniera en materiales

P R E S E N T A:

ISABEL GUTIÉRREZ VICENTE

Directores de tesis:

Dr. Manuel Sánchez Cantú

Dr. Alejandro Escobedo Morales

Puebla, Pue. 8 de noviembre de 2019

ÍNDICE

	Página
Introducción	6
Objetivo general	8
Objetivo específico	8
Hipótesis	8
Capítulo 1: Antecedentes	
1.1 Luminiscencia.....	10
1.1.1 Absorción y emisión.....	10
1.2 Luminiscencia Persistente.....	11
1.2.1 Definición.....	12
1.2.2 Mecanismo.....	12
1.2.3 Composición.....	13
1.2.3.1 Matriz.....	13
1.2.3.2 Activadores.....	14
1.2.4 Fósforos con LP.....	15
1.2.5 Métodos de síntesis.....	15
1.2.6 Aplicaciones.....	17
1.3 Espinelas.....	19
1.3.1 Estructura.....	19
1.3.2 Propiedades.....	20
1.3.3 Métodos de obtención.....	20
1.3.4 Espinela $MgGa_2O_4$	21
1.4 Los hidróxidos dobles laminares (HDL).....	22
1.4.1 Estructura.....	23
1.4.2 Naturaleza de los cationes.....	24
1.4.3 Naturaleza de las especies interlaminares.....	25
1.4.4 Relación molar (x).....	25
1.5 Métodos de síntesis de los HDLs.....	26
1.5.1 Coprecipitación.....	26

1.5.2	Tratamientos térmicos	26
1.5.3	Obtención de espinelas a partir de HDL.....	27
Bibliografía del capítulo 1.....		28
Capítulo 2: Metodología		
2.1	Material y reactivos	36
2.2	Síntesis.....	36
2.3	Técnicas de caracterización	37
2.3.1	Difracción de rayos X.....	37
2.3.2	Análisis termogravimétrico	39
2.3.3	Área específica	40
2.3.4	Microscopía electrónica de barrido-Mapeo elemental	42
2.3.5	Espectroscopía de reflectancia difusa.....	43
2.3.6	Evaluación de fotoluminiscencia.....	44
Bibliografía del capítulo 2.....		45
Capítulo 3: Análisis de resultados		
3.1	Muestras sin tratamiento	47
3.1.1	Difracción de rayos X (DRX).....	47
3.1.2	Microscopía electrónica de barrido-Mapeo elemental	49
3.1.3	Análisis termogravimétrico	52
3.2	Muestras con tratamiento.....	55
3.2.1	Difracción de rayos X (DRX).....	55
3.2.2	Microscopía electrónica de barrido	58
3.2.3	Área específica	60
3.2.4	Espectroscopía de reflectancia difusa.....	60
3.2.5	Evaluación de fotoluminiscencia.....	62
Bibliografía del capítulo 3.....		63
Capítulo 4: Conclusiones		

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 Diagrama de proceso para la obtención de los HDLs	37
Figura 2.2 Equipo de difracción de rayos X, Bruker D8 DISCOVERY	38
Figura 2.3 Equipo empleado para el análisis termogravimétrico, NETZSCH modelo STA 449 F3	39
Figura 2.4 Equipo empleado para el cálculo del área específica, Chemsorb 2750.	40
Figura 2.5 Gráfica típica obtenida por el método BET	41
Figura 2.6 Microscopio con haz de electrones JSM-7800F empleado para la obtención de las microscopías y el análisis elemental.	42
Figura 2.7 Espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35, Perkin Elmer	43
Figura 2.8 Equipo empleado para las pruebas de fotoluminiscencia, espectrofluorómetro NanoLog®	44
Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X de las muestras frescas: sección izquierda a) HDL-1, b) HDL-2, c) HDL-3 y d) HDL-4, derecha: Detalle de los picos de difracción pertenecientes a (003) y (110).	48
Figura 3.2 Micrografías a 10,000x (izquierda) y 50,000x (derecha) de las muestras a) HDL-1, b) HDL-2, c) HDL-3 y d) HDL-4.	51
Figura 3.3 Diagramas termogravimétricos de las muestras a) HDL-1, b) HDL-2, c) HDL-3 y d) HDL-4.	53
Figura 3.4 Patrón de difracción de rayos X de las muestras calcinadas: a) SP-1, b) SP-2, c) SP-3, d) SP-4. Anexos Inferiores: Ficha JCPDS #450946 MgO y #721520 MgGa ₂ O ₄	56
Figura 3.5 Micrografías a 10,000x y 50,000x de Mg ₂ GaO ₄ a) SP-1, b) SP-2, c) SP-3, d) SP-4.	59
Figura 3.6 Espectro de reflectancia difusa (mostrada como absorbancia) de los productos de calcinación.	61
Figura 3.7 Espectros de reflectancia difusa de las espinelas usando la transformada de Kubelka-Munk.	62

- Figura 3.8** Izquierda: espectros 3D de fotoluminiscencia. Derecha: mapas de contorno. La excitación se midió en un intervalo de 240 a 310 nm, mientras que la emisión se evaluó en un intervalo de 320 a 800 nm. 65
- Figura 3.9** Espectro de fotoluminiscencia de los productos de calcinación, $\lambda_{EX}=245$ nm. . 66

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1 Fósforos con LP obtenidos a partir de diferentes rutas de síntesis.....	16
Tabla 1.2 Fósforos con LP empleados para la fotodegradación de azul de metileno (MB) y rodamina B(RhB).	18
Tabla 3.1 Ángulo de Bragg en términos de 2θ , parámetros de red (a, c) y tamaño promedio de cristal (L_{hkl}) en Å para el sistema hexagonal.	49
Tabla 3.2 Porcentaje atómico de magnesio y galio en las muestras analizadas por EDS. ..	52
Tabla 3.3 Pérdida en masa calculada a partir del análisis termogravimétrico de los HDLs.	53
Tabla 3.4 Fórmulas empíricas obtenidas a partir del mapeo elemental y el análisis termogravimétrico	55
Tabla 3.5 Parámetros de red y tamaño de cristal en Å de los productos de calcinación. ...	57
Tabla 3.6 Intensidad relativa de las diferentes reflexiones de rayos-X observadas en las muestras calcinadas.	58
Tabla 3.7 Área específica (S) de las muestras sin tratamiento (HDL) y con tratamiento térmico (espinelas).....	60

Introducción

El estudio de materiales con propiedades luminiscentes ha sido de gran interés durante décadas. Más aún, en los últimos años los investigadores se han enfocado en el desarrollo de sistemas que puedan satisfacer ciertos requisitos del mercado actual como larga vida útil, alta eficiencia y bajo costo de producción. En particular, se han dedicado al estudio de una nueva área conocida como luminiscencia persistente. La luminiscencia persistente es un fenómeno que se basa en la capacidad de almacenamiento y liberación de energía que tienen ciertos materiales para emitir luz durante un periodo prolongado de tiempo aún después de interrumpir la excitación. Estos materiales son conocidos como fósforos con luminiscencia persistente y prometen ser muy enriquecedores en campos como la electrónica, la óptica, la medicina y la remediación ambiental.

En este sentido, se ha establecido que la luminiscencia persistente es un fenómeno que ocurre como resultado de las transiciones electrónicas en un material fosforescente, por lo que su singular mecanismo y la complejidad de su sistema ha dificultado su estudio. Por tal motivo, aún existen discrepancias sobre el agente responsable de su origen, y más aún sobre las características que debe poseer para poder controlar el tipo de excitación, la intensidad o la duración lumínica.

Se ha demostrado que existe una gran variedad de materiales pueden ser usados como fósforos a través de su activación con tierras raras o metales de transición, es decir, mediante la generación de defectos en su estructura cristalina. Sin embargo, el uso de alguno de estos dopantes implica el incremento del costo de producción y el grado de dificultad para su síntesis. Ahora bien, existen ciertos compuestos que pueden autoactivarse debido a la presencia de defectos que poseen por naturaleza, por ejemplo, el diamante, los haluros alcalinos, algunos sulfuros y las espinelas. Entre estos materiales podemos destacar a la espinela de MgGa_2O_4 , la cual es un material química y térmicamente estable, y cuyo comportamiento puede ser manipulado dependiendo de las condiciones de síntesis, por ejemplo, para ser empleado como semiconductor o como aislante.

Razón por la cual, se han buscado vías alternas que permitan controlar las características tanto estructurales como fotoluminiscentes de este tipo de fósforos. En este contexto, se ha demostrado que la calcinación de materiales del tipo hidrotalcita a temperaturas por encima de los $800\text{ }^\circ\text{C}$ permite la obtención de estructuras cristalinas estables

y ricas en vacancias. Este tipo de materiales también son conocidos como hidróxidos dobles laminares o arcillas aniónicas y ofrecen una amplia gama de variantes entre las especies que lo conforman, composición estequiométrica, condiciones de síntesis, tratamientos térmicos, etc.; lo que permite el control de las propiedades de los productos finales. Cabe mencionar que existen diversos métodos para la obtención de este tipo de materiales, pero en general se caracterizan por ser sencillos y económicamente viables. Entre todos estos, se prefiere el método de coprecipitación debido a la alta pureza y cristalinidad de sus productos.

En vista a todo lo mencionado, en el presente trabajo se propuso el uso de materiales del tipo hidrotalcita como materiales precursores para la obtención de la espinela de MgGa_2O_4 , un fósforo con luminiscencia persistente.

Objetivo general

Obtener MgGa_2O_4 a partir de la calcinación de materiales tipo hidrotalcita $[\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ga}_x(\text{OH}_2)](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$) y verificar sus características de luminiscencia persistente.

Objetivos específicos

- Preparar cuatro materiales del tipo hidrotalcita $[\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ga}_x(\text{OH}_2)](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ por medio del método de coprecipitación usando relaciones molares Mg/Ga de 1:1, 2:1, 3:1 y 4:1 ($0.2 \leq x \leq 0.5$).
- Tratar térmicamente las muestras para obtener la espinela de MgGa_2O_4 .
- Caracterizar los materiales por difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C , microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de reflectancia difusa.
- Determinar las propiedades luminiscentes de los materiales obtenidos.

Hipótesis

Los materiales obtenidos a partir de la calcinación de arcillas aniónicas $[\text{Mg}_{(1-x)}\text{Ga}_x(\text{OH}_2)](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ son capaces de mostrar características de luminiscencia persistente.

Capítulo 1: Antecedentes

1.1 LUMINISCENCIA

La luminiscencia es un fenómeno que se puede observar de forma natural en los relámpagos, auroras boreales, bacterias en el mar o la descomposición de la materia orgánica. El proceso inicia cuando la radiación incide en un material, provocando que parte de su energía sea absorbida para luego ser emitida en forma de luz, pero con una longitud de onda más larga (ley de Stokes). En este proceso, la longitud de onda de la luz emitida es característica del material luminiscente y no de la radiación incidente. Puede ser luz visible, ultravioleta o infrarroja.

Dependiendo de la duración de la emisión, la luminiscencia se puede clasificar en [1]:

- a) Fluorescencia: la emisión ocurre de forma espontánea ($t < 10^{-8}$ s), debido a que se produce simultáneamente con la absorción de la radiación y se detiene cuando se deja de irradiar
- b) Fosforescencia: se caracteriza por un retraso entre la absorción de la radiación y el tiempo máximo para alcanzar la intensidad máxima. Dicho de en otras palabras, la fosforescencia continúa durante un periodo de tiempo después de que se ha eliminado la excitación ($t > 10^{-8}$ s). Los estados metaestables creados por los defectos, activadores, impurezas, trampas de electrones o huecos presentes en la red pueden retrasar la emisión luminiscente que causa este efecto.

Los materiales que presentan luminiscencia también son conocidos como fósforos y pueden ser de naturaleza tanto orgánica como inorgánica. No obstante, los fósforos utilizados en aplicaciones de luminiscencia incluyen sólidos inorgánicos aislantes como los haluros de metales alcalinos y alcalinotérreos, cuarzo (SiO_2), óxidos, fosfatos, boratos, sulfatos, etc. [2].

1.1.1 Absorción y emisión

En general, la luminiscencia involucra dos procesos: absorción y emisión. La absorción de la energía, la cual es usada para provocar la excitación de los electrones, tiene lugar en la estructura huésped o en impurezas dopadas intencionalmente. Existen varios tipos de energía que pueden causar la excitación de los electrones. Si es a través de electrones energéticos se denomina catoluminiscencia, cuando se utilizan fotones (en su mayoría de naturaleza ultravioleta) se conoce como fotoluminiscencia; en cambio cuando se utiliza un

voltaje eléctrico se denomina electroluminiscencia, y así consecutivamente según el tipo de fuente de excitación. [3].

Dado que, la estructura de un semiconductor consta de un nivel de mínima y máxima energía. Es decir, de una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC), que se encuentran separadas por una banda prohibida (E_g). [4] Se puede decir, que el proceso de fotoluminiscencia inicia con la absorción de energía (**Figura 1.1**). Para lo cual, el electrón debe ser irradiado por un haz de luz cuya energía tenga un valor mayor o igual al valor de E_g del material. Entonces el electrón será excitado desde un estado fundamental (G) dentro de la banda de valencia, hacia un estado excitado (E) de la banda de conducción. Este paso se caracteriza por la generación de un par electrón hueco (e^-h^+). A continuación, una fracción de los fotones con menor energía de la luz incidente será emitido, dando lugar a la aparición del fenómeno de luminiscencia [5].

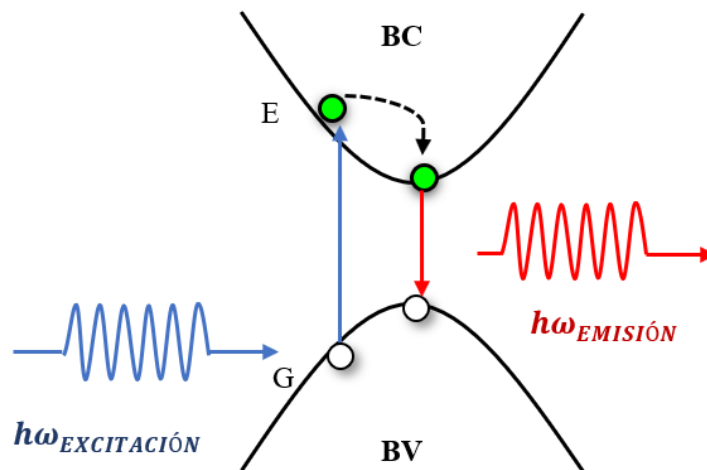


Figura 1.1 Proceso de fotoluminiscencia. $h\omega$ = energía de un fotón, BV=banda de valencia, BC=banda de conducción, G=estado fundamental, E= estado excitado.

1.2 LUMINISCENCIA PERSISTENTE

La luminiscencia persistente (LP) ha sido conocida por la humanidad desde hace más de 1000 años. Pero no es hasta principios del siglo XVII, con el descubrimiento de la famosa piedra de Bolonia (barita, $BaSO_4$), que es documentada por primera vez [6]. Más tarde, a mediados de 1990, surgen las aplicaciones de la LP con la introducción de aluminatos co-dopados como el $CaAl_2O_4: Eu^{2+}, Nd^{3+}$ y $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, Dy^{3+}$ que emiten en el azul y verde,

respectivamente. En los últimos 30 años, el gran interés de la industria y la extensa investigación en la comunidad científica ha dado lugar a una vasta gama de materiales con LP para cada uno de los colores primarios [7].

1.2.1 Definición

La luminiscencia persistente, también llamada, post-resplandor, fosforescencia persistente o luminiscencia de larga duración es un fenómeno óptico foto-inducido cuya emisión de luz puede durar segundos e incluso horas, después de la interrupción de las fuentes de excitación, lo que significa que la luz absorbida es retenida y luego liberada paulatinamente al cesar la irradiación de luz. [8]

1.2.2 Mecanismo

A pesar de que se han sugerido distintos mecanismos para la LP como el modelo de huecos propuesto por Matsuzawa et al., modelo de electrones (Aitasalo, 2003), modelo de energías de banda (Dorenbos 2005), entre otros. Aún existen fuertes desacuerdos sobre el proceso exacto de captura de electrones para la mayoría de los fósforos con LP.

No obstante, se puede decir que el proceso general que da origen a la LP inicia de igual forma que el proceso de fotoluminiscencia: con la incidencia de un haz de luz que promueve la generación de pares electrón-hueco de la BV del material (*Figura 1.2.*). La diferencia radica en que los electrones que se dirigen a la BC, son capturados y almacenados en un nivel de trampa (T) durante un tiempo determinado [9]. Por consiguiente, el mecanismo de la LP se puede dividir en cuatro partes principales: [10]

1. Excitación. Cuando se aplica una carga óptica efectiva (luz UV, Vis o NIR), implantación electrónica (haz de electrones) o irradiación de rayos de alta energía (rayos X, rayos beta o gamma), de tal forma que los electrones de la BV sean promovidos a la BC, provocando la generación de pares electrón-hueco.
2. Almacenamiento. Los electrones excitados son capturados en un nivel de trampa, cuya capacidad de almacenamiento depende en gran medida del tipo, concentración y profundidad, así como de los defectos cristalinos del material.
3. Liberación. Sucede cuando los electrones escapan del nivel de trampa. La tasa de liberación de electrones puede ser influenciada por el tipo de trampas y perturbaciones externas (térmica, óptica o mecánica).

4. Recombinación. los electrones liberados son promovidos a la BC para relajarse vía diferentes trayectorias en las que están involucrados estados permitidos dentro de la brecha prohibida. La repetición continua de este ciclo provoca la liberación gradual de la energía característica de los fósforos con LP. Por lo tanto, el tiempo de persistencia lumínica se le atribuye a la capacidad que tienen los niveles de trampa, para almacenar la energía irradiada.

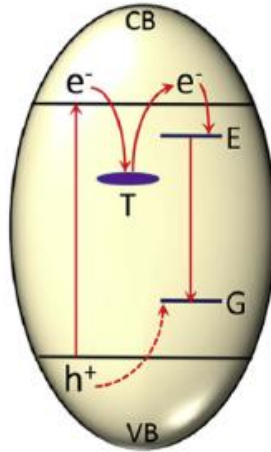


Figura 1.2 Proceso de la luminiscencia persistente (LP). VB: Banda de valencia, CB: Banda de conducción, T: Nivel de trampa, E: Estado excitado, G: Estado fundamental y (e^-h^+): Par electrón hueco. [11]

1.3 COMPOSICIÓN

Los materiales con LP normalmente se componen de una matriz inorgánica (conocida como huésped) y un ion dopante activo (activador).

1.3.1.1 Matriz

La matriz sirve como portadora de carga para la activación de la LP y su capacidad de almacenamiento varía dependiendo del número de trampas que contenga. En términos generales, las trampas involucradas corresponden a defectos reticulares, es decir, defectos intrínsecos, defectos introducidos intencionalmente o ambos. Existen cuatro procesos principales para la formación de defectos [12]:

- Cuando el material se somete a temperatura elevada.
- Exponiendo el material a un exceso de presión y temperatura.

- c. Bombardeando con haz de electrones, rayos de alta energía, partículas nucleares o láser de alta intensidad.
- d. Incorporando impurezas (dopaje).

Además de las condiciones de síntesis y el tipo de ion dopante, la generación de estos defectos también está estrechamente relacionada con la estructura cristalina del material. Por ejemplo, se ha reportado que compuestos con estructura tipo espinela (AB_2O_4), como los galatos, contienen impurezas abundantes y con una profundidad adecuada para la luminiscencia persistente a temperatura ambiente. [13].

1.3.1.2 Activadores

En LP, los activadores son iones dopantes que pueden actuar como trampas o como emisores. Es decir, pueden actuar como un centro de almacenamiento de energía o como emisores de la luz capturada [14]. Debido a que el número de activadores empleados en LP es relativamente bajo, sólo se ha reportado el uso efectivo de algunos iones de tierras raras (Ce^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , etc.) y metales de transición como V^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{4+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Bi^{3+} o Pb^{2+} . En ambos casos, la luminiscencia surge de las transiciones electrónicas entre las subcapas y la última capa incompleta del ion dopante. Para los metales de transición es la capa 3d, 4d o 5d, mientras que para los lantánidos es la capa 4f [15].

Cuando el activador muestra una absorción muy débil, se puede agregar un segundo tipo de impurezas conocidas como sensibilizadores o co-dopantes, las cuales absorben la energía y posteriormente la transfieren hacia los activadores. Este proceso involucra el transporte de energía a través de los fósforos. Motivo por el cual, es muy frecuente que el color de la emisión pueda ser ajustado mediante la elección de impurezas apropiadas, sin cambiar la naturaleza de la estructura huésped [16].

Aunque el nivel de trampa juega un papel crucial el mecanismo LP, todavía no existe una forma universal que describa las propiedades de las trampas para un fósforo persistente dado. Por lo que se han propuesto diversas estrategias para regular estas propiedades, como el dopaje, temperaturas elevadas de síntesis o cambios en la atmósfera y la presión durante los procesos de calcinación [17].

sólido ha sido el método más utilizado. Este método generalmente involucra dos reacciones químicas: la mezcla de los materiales precursores (en estado sólido) y la calcinación de dicha mezcla a temperatura elevada. Los compuestos obtenidos por este método generalmente presentan buena cristalinidad y pocos defectos superficiales, dando como resultado alta intensidad de emisión y tiempos de post resplandor prolongados (*Tabla 1.1*) [19].

Sin embargo, se ha demostrado que el empleo de temperaturas elevadas conduce a una distribución heterogénea de cristales grandes (decenas de micrómetros), mientras que con los otros métodos se han podido obtener tamaños de partícula homogéneos y a nivel nanométrico. El inconveniente en el uso de métodos que requieren bajas temperaturas es que se obtienen periodos de LP menores en comparación con los alcanzados con la reacción en estado sólido, además de que requieren de un post tratamiento a temperaturas elevadas para activar a la LP. En pocas palabras, las rutas de síntesis reportadas hasta ahora no han podido controlar la morfología y la duración de LP de forma simultánea. [20] Además, tampoco se ha centrado la atención en los inconvenientes energéticos y ambientales de usar estos procedimientos de síntesis, lo que a su vez dificulta su uso a nivel industrial [21].

Tabla 1.1 Fósforos con LP obtenidos a partir de diferentes rutas de síntesis.

Matriz	Ion dopante	Condiciones de síntesis	Condiciones de excitación	Duración LP	Ref.
$\text{Sr}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$	$\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	Estado sólido 1250°C, 10 h	254 nm, 5min	10 h	22
$\text{Ba}_4(\text{Si}_3\text{O}_8)_2$	$\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	Estado sólido, 1250°C, 6 h	365 nm, 10 min	24 h	23
MAlO_3	$\text{Mn}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$	Estado sólido, 1000°C, 5 h	325 nm, 10 min	20 h	24
$\text{Ca}_{0.2}\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.9}\text{Si}_2\text{O}_6$	$\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$	Sol gel 70 °C, 2h Tratamiento 1050°C por 10h	254 nm, 5 min	100 s	25
$(\text{Ca},\text{Zn})\text{TiO}_3$	Pr^{3+}	Sol gel,	328 nm	1000 s	26

		Tratamiento	de			
$\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	$\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	Sol	gel,	254 nm	80 s	27
		1500°C 3-5 h				
		tratamiento				
		1000°C, 4 h				
MgAl_2O_4	$\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$	Sol gel,		366 nm	30 s	28
		120°C por 3 h,				
		tratamiento de 700				
		y 800°C por 5 h				
$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Eu^{2+} $(\text{Eu}^{3+}),$ Dy^{3+}	Hidrotermal,	120	400 nm,	10 120 s	29
		°C por 12 h, min				
		tratamiento, 1200				
		°C por 3 h				
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	Cr^{3+}	Hidrotermal,	180	254 nm,	10 1 h	30
		°C por 4 h, min				
		tratamiento por 2				
		h				

1.3.4 Aplicaciones

Puesto que los fósforos con LP pueden seguir emitiendo durante un tiempo prolongado aún después de la interrupción de la excitación, su uso se ha implementado en situaciones donde no es posible tener una fuente de luz continua. Por ejemplo, en señalizaciones de seguridad, diales, pantallas y decoración, pero también en aplicaciones menos evidentes como en la obtención de imágenes médicas *in vivo*, termómetros de fibra óptica, marcadores para identificación forense/militar y remediación ambiental [31]. Haciendo hincapié en este punto, en los últimos años se ha reportado el uso de fósforos con LP como auxiliares de materiales fotocatalíticos, es decir, los fósforos con LP se han utilizado como una fuente de irradiación adicional a través de un proceso indirecto de transferencia de energía (fuente de luz → fósforo con LP → fotocatalizador). De tal forma que se ha logrado mejorar la eficiencia fotocatalítica bajo irradiación constante, y en algunos casos se ha podido continuar con la degradación del colorante después de apagar la fuente de luz (**Tabla 1.2**).

En este contexto, en 2017 Peng Fei y colaboradores introdujeron el concepto de Fotocatálisis Persistente Prolongada (LPPC, por sus siglas en inglés), la cual se basa en el hecho de aprovechar la LP y la actividad fotocatalítica de un material para lograr la fotodegradación de un colorante en ausencia de una fuente de luz continua. Para ello, seleccionaron a la espinela de MgGa_2O_4 por su estabilidad química y térmica, pero sobre todo por su capacidad de auto activar a la LP.

El uso de espinelas ofrece ventajas como el control de la composición, estructura, valencia y morfología, lo cual las hace adecuadas para un amplio número de aplicaciones. Además, se han reportado diversas vías para su preparación como los métodos en fase vapor, fase sólida y en solución [32].

Tabla 1.2 Fósforos con LP empleados para la fotodegradación de azul de metileno (MB) y rodamina B (RhB).

Fotocatalizador	Cantidad de fotocatalizador	Concentración del colorante	Condiciones de irradiación	Degradación (%)	Ref.
$\text{BaZrO}_3:\text{Mg}^{2+}/\text{TiO}_2$	50 mg	10 mg/L de MB	254 nm durante 30 min	10% en 12 min	33
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$	30 mg	20 mL/L de MB	365 nm constante	75% en 390 min	34
$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:(\text{Eu}, \text{Dy})-\text{Ag}_3\text{PO}_4$	1 g	10 mL/L de RhB	254 nm, 30 min	100% en 10.5 h	35
$\text{Li}_{0.15}\text{Zn}_{0.85}\text{Ga}_2\text{O}_4$	50 mg	10 mL/L de RhB	254 nm durante 5 min	98% en 120 min	36
Ag/BiOBr	Película (2.5 × 2.2 cm ²)	10 mL/L de RhB	$\lambda > 420$ nm durante 1 h	66% en 1 h	37
ZnO: Ga ₂ O ₃ : H ₃ BO ₃	0.05 g	10 mL/L de RhB	254 nm durante 5 min	93% en 130 min	38

MgGa ₂ O ₄	1 g	20 mL/L de RhB	$\lambda_{\max} = 302$ nm durante 2 h	31% en 55 min	39
----------------------------------	-----	-------------------	---	------------------	----

1.4 ESPINELAS

1.4.1 Estructura

La estructura de la espinela de óxido de aluminio y magnesio (MgAl₂O₄), da lugar a la familia de compuestos que comparten la misma disposición estructural. Por consiguiente, de aquí en adelante se nombrará espinela a cualquier material con fórmula AB₂X₄ que cristalice en el sistema cúbico (isométrico). Es decir, A puede ser igual a Li, Mn, Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Mg, Fe, Ca, Ge, Ba, etc. y B igual a Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, In, Mo, etc. [40] Algunos de los principales miembros de la familia espinela (X=O) son: gahnita (ZnAl₂O₄), hercinita (FeAl₂O₄), cuproespinela (CuFe₂O₄), magnetita (Fe₃O₄), cromita (FeCr₂O₄), magnesiocromita (MgCr₂O₄), galaxita (MnAl₂O₄) y la magnesioferrita (MgFe₂O₄). [41].

En 1915, Bragg y Nishikawa confirmaron que la estructura de la espinela se conforma de cationes en coordinación octaédrica y tetraédrica. Los cationes de radio iónico menor (A) ocupan los sitios intersticiales más pequeños (los tetraédricos), mientras que los cationes de mayor tamaño (B) ocupan los intersticios octaédricos y el anión X (por ejemplo, O²⁻) se posiciona en los vértices poliédricos.

De acuerdo con la distribución de los cationes, las espinelas se pueden clasificar en: normales e inversas (**Figura 1.4**). Se denominan *espinelas normales* cuando los iones divalentes A y los iones trivalentes B ocupan las posiciones tetraédricas y octaédricas, respectivamente. Por otro lado, se tienen *espinelas inversas* cuando los iones divalentes ocupan parcialmente a los sitios B y los iones trivalentes ocupan total o parcialmente a los sitios A. El parámetro de red de estas estructuras cúbicas es aproximadamente 8 Å [42].

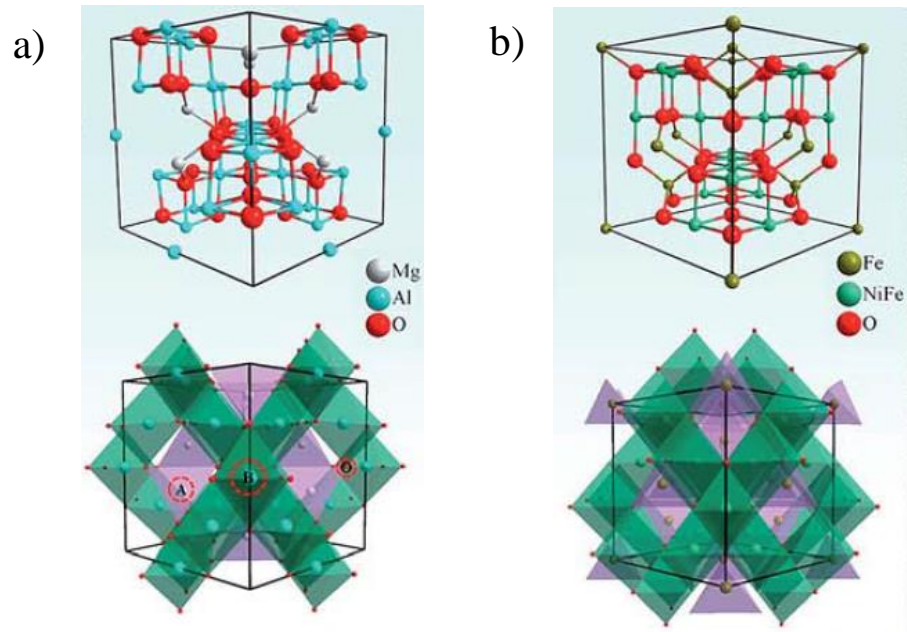


Figura 1.4 Estructura representativa de una espinela normal (MgAl_2O_4) y una espinela invertida (NiFe_2O_4).

1.4.2 Propiedades

La espinela y los materiales del tipo espinela (aquellos materiales que no poseen su composición química, pero acomodan sus átomos de manera similar a ésta), se caracterizan por su alta estabilidad química y térmica, propiedades eléctricas, mecánicas, magnéticas y ópticas, lo cual los hace buenos candidatos en varias aplicaciones tecnológicas como semiconductores, núcleos magnéticos y dispositivos de alta frecuencia. Cabe mencionar que estos materiales suelen actuar como semiconductores con band gap amplio, lo cual ofrece un atractivo interés en aplicaciones foto electrónicas y ópticas [43]. Además, son altamente reflectantes para las longitudes de onda de la región ultravioleta, lo que los convierte en buenos candidatos para el revestimiento en aplicaciones aeroespaciales [44]

1.4.3 Métodos de obtención

Las espinelas pueden sintetizarse en el laboratorio o en algunos casos pueden aparecer de forma natural como minerales. Zhao *et. al.* y colaboradores dividen los métodos de obtención de espinelas en tres categorías: de fase sólida, líquida y gaseosa. Sin embargo, la mayoría de las veces se utilizan métodos en fase líquida por su versatilidad y bajo costo. Entre los métodos en fase líquida se encuentran sol-gel, hidrotermal, precipitación, y microondas, por

citar algunos. Dentro de los cuales, el método de coprecipitación es el más utilizado para la obtención de espinelas [45].

Se ha establecido que el proceso de formación de la espinela depende de diferentes factores como la dispersión y naturaleza de los componentes iniciales, tipo de impurezas, condición del tratamiento térmico, entre otros. En particular, la temperatura de síntesis juega un papel importante, ya que la composición de la espinela cambia notablemente durante el proceso de formación. En general, se ha encontrado que las espinelas se empiezan a formar en un intervalo de 397-497 °C. Sin embargo, bajo estas condiciones se encuentran extremadamente dispersas, es decir casi en estado amorfo. Las espinelas bien cristalizadas se han presentado cuando la temperatura se encuentra entre 697°- 897°C. A temperaturas superiores a 1000°C aparecen compuestos no estequiométricos que ocasionan un desorden en el cristal en forma de vacancias e intersticios. [46]

1.4.4 Espinela $MgGa_2O_4$

La espinela de galato de magnesio ($MgGa_2O_4$) es un compuesto que ha sido poco estudiado. Sin embargo, en los últimos años ha llamado la atención de los investigadores debido a sus propiedades ópticas y dieléctricas, resistencia a la radiación y estabilidad a altas temperaturas. Este galato tiene una estructura cúbica tipo espinela invertida que pertenece a la familia AB_2O_4 y con parámetro de red $a = 8.286 \text{ \AA}$. La estructura invertida es causada por la similitud de radios iónicos, de tal forma que los cationes Mg^{2+} se encuentran en los sitios octaédricos y Ga^{3+} en los sitios tetraédricos [47].

En cuanto a las propiedades ópticas de esta espinela, se ha reportado que el $MgGa_2O_4$ puede presentar un comportamiento de aislante o de semiconductor tipo n dependiendo de la atmósfera del tratamiento térmico y del método de preparación aplicado. Es decir, este compuesto se puede comportar como un semiconductor de band gap elevado ($E_g \approx 4.74 \text{ eV}$) cuando el tratamiento térmico se realiza en un medio altamente oxidante y como aislante cuando se tiene un medio pobre en oxígeno, por ejemplo, de CO_2 , N_2 o H_2 [48]. En este sentido, diversos autores han realizado publicaciones confirmando que el tratamiento bajo una atmósfera de aire es el más adecuado para propiciar las propiedades luminiscentes de este tipo de fósforos [49]. En concreto, Zh. Lui *et al.* $MgGa_2O_4$ reportó que la luminiscencia ocurre como resultado de los defectos reticulares en su estructura, los cuales se ven

favorecidos por la cantidad de oxígeno durante el tratamiento térmico. En estos estudios se encontró que el MgGa_2O_4 produce una emisión azul que alcanza un máximo en 415 nm aproximadamente. [50].

Entre los métodos que se han utilizado para la síntesis de MgGa_2O_4 se pueden citar estado sólido, sol-gel, hidrotermal, combustión y usando citratos como precursores. [51]. Además, con la finalidad de mejorar las propiedades eléctricas y ópticas de los cristales de MgGa_2O_4 , se ha optado el dopaje con metales de transición y tierras raras tales como Co^{2+} , Eu^{3+} , Mn^{2+} , entre otros [52]. A pesar de estos esfuerzos, aún es necesario buscar otras alternativas para la producción de este tipo de espinelas. Una alternativa la representa el uso de materiales precursores conocidos como hidróxidos dobles laminares.

1.5 LOS HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDL)

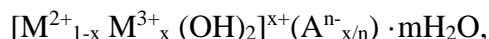
Los hidróxidos dobles laminares (HDL), también conocidos como arcillas aniónicas son una amplia familia de compuestos inorgánicos de carácter alcalino y con alta capacidad para la intercalación de aniones. Debido a su similitud estructural con la hidrotalcita (HT), un mineral con la fórmula $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, los HDL también son conocidos como compuestos del tipo hidrotalcita. La estructura de la HT resulta del apilamiento de capas tipo brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, y aniones que residen en los espacios interlaminares de la estructura. [53].

La HT fue reportada por primera vez en 1842 por Hochstetter, pero no fue hasta 1942, con los trabajos de Feitknecht, que se describió la formación de HDLs. Estos compuestos eran generalmente formados a partir de la coprecipitación (a pH alto) de los hidróxidos contenidos en una solución metálica, seguido de un envejecimiento del precipitado en la solución madre. Al variar la composición de la solución precursora, Feitknecht reconoció la importancia de la similitud entre los radios de los cationes metálicos para la producción de una estructura ordenada. [54]

La estructura y las propiedades de los HDL fueron demostradas por primera vez por Allmann y Taylor, quienes apreciaron un patrón muy similar entre los espectros de difracción de rayos X de la HT y los HDL [55]. Más tarde, Allmann resumió el trabajo de Feitknecht y otros investigadores sobre este tipo de compuestos y declaró que los HDL consisten en estructuras de doble capa con cationes di y trivalentes que se distribuyen al azar dentro de las láminas octaédricas del grupo hidroxilo y con aniones ocupando la región interlaminares [56].

1.5.1 Estructura

Actualmente, los HDL están representados por la siguiente fórmula general: [57]



donde:

M^{2+} y M^{3+} son iones metálicos cuyo radio iónico sea similar al ion Mg^{2+} .

x es la relación molar de las especies metálicas [$M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$].

A^{n-} es una especie de la región interlaminar puede ser cualquier anión que compense la carga positiva (orgánico o inorgánico).

m es la cantidad de agua presente en la región interlaminar.

Debido a que la estructura de los HDL se caracteriza por el apilamiento de láminas tipo brucita, se describirá en primer lugar esta disposición de los átomos. En este tipo de estructura, los iones Mg^{2+} están rodeados por seis grupos hidroxilo en una coordinación octaédrica, dichos octaedros comparten bordes para formar una cantidad infinita de láminas que a su vez se apilan una encima de la otra hasta formar una red estratificada a través de enlaces de hidrógeno.

Ahora bien, si uno de los cationes Mg^{2+} es sustituido por un catión trivalente cuyo radio iónico sea similar, se obtendrá una proporción de iones di y tri metálicos (M^{2+}/M^{3+}) que coexistirán dentro de la configuración octaédrica y generaran una carga positiva en las láminas del grupo hidroxilo. [58]. Para mantener la neutralidad eléctrica, aniones como el carbonato (CO_3^-) y el agua de cristalización, ocuparán el espacio de las capas interlaminares (*Figura 1.5*). [59].

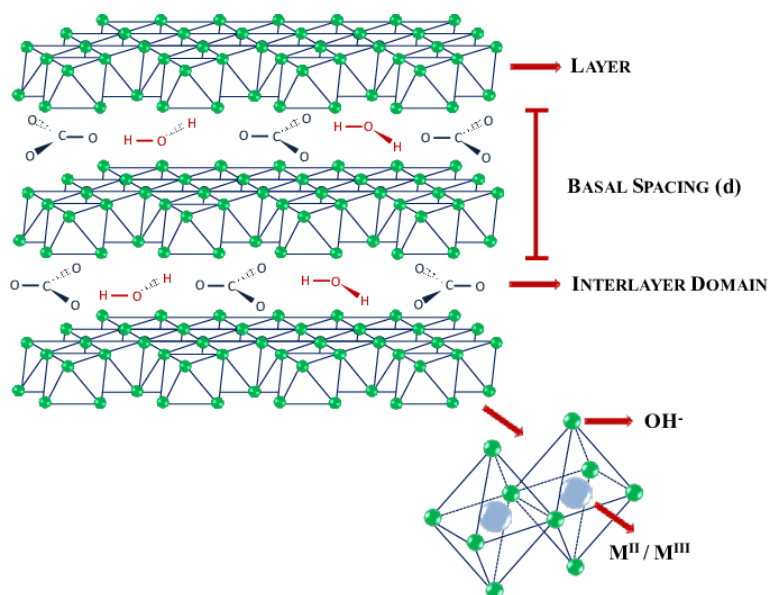


Figura 1.5 Representación estructural de los HDLs. [60]

Tanto la sustitución aniónica como la catiónica ha permitido la obtención de diversos compuestos con propiedades que varían según la composición de las capas, la naturaleza de los aniones interlaminares, entre otros factores que se discutirán más adelante. De ahí que los HDL han tenido una amplia gama de aplicaciones como catalizadores, intercambiadores aniónicos, aditivos químicos, portadores en la administración de fármacos, reconocimiento molecular, almacenamiento óptico, baterías, etc. [61].

1.5.2 Naturaleza de los cationes

En la **Figura 1.6** se aprecian los cationes que podrían ser incorporados en las láminas de los HDL. Los radios de los cationes M^{2+} y M^{3+} deben ser similares al radio del ion Mg^{2+} para que puedan ser acomodados en los espacios octaédricos de la configuración cerrada del grupo hidroxilo (OH^-), de lo contrario, no ocurrirá la formación de las láminas. [62]

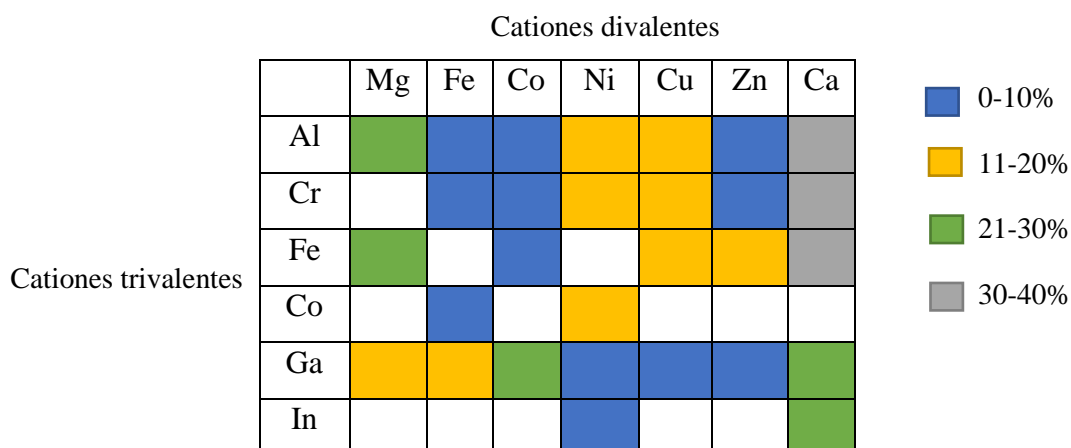


Figura 1.6 Diferencia porcentual entre los radios iónicos de los cationes más utilizados para la obtención de HDL. Eje horizontal: cationes divalentes, eje vertical: cationes trivalentes [adaptación de ref. 62].

1.5.3 Naturaleza de las especies interlaminares

Prácticamente no existen limitaciones en la naturaleza de los aniones que pueden compensar la carga positiva de las láminas tipo brucita. Entre los aniones que han sido reportados para la preparación de HT se encuentran [63]:

- i) Aniones inorgánicos: $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{ClO}_3)^-$, $(\text{IO}_3)^-$, OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$, entre otros.
- ii) Heteropoliácidos: $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, etc.
- iii) Ácidos orgánicos: ácido adípico, oxálico, succínico, malónico, sebácico, etc.

En cuanto a la cantidad de agua, se puede decir que, en general los HDL contienen una cantidad variable de moléculas: una parte en la capa intermedia que contribuye a la composición total del compuesto y otra parte en los límites de grano. [64].

1.5.4 Relación molar (x)

A pesar de las afirmaciones de que las estructuras HDL pueden existir para valores de x en el intervalo de 0.1-0.5, se ha corroborado que sólo es posible obtener HDLs puros con valores $0.2 \leq x \leq 0.33$. Es decir, que la relación $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ se encuentre entre 2:1 y 4:1. []. Si se utilizan valores fuera del intervalo antes mencionado, se incrementará el número de iones M^{3+} o M^{2+} contenidos en los octaedros de la estructura tipo brucita, lo que favorecerá la precipitación de $\text{M}(\text{OH})_3$ cuando $x > 0.33$ y de $\text{M}(\text{OH})_2$ cuando $x < 0.20$ [66].

1.6 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE LOS HDLS

Desde los años 1960's se han desarrollado diversos métodos para la obtención de HDL, entre los que se incluyen: hidrotermal, ultrasonido, microondas y sol-gel. Sin embargo, las rutas de síntesis que se utilizan con mayor frecuencia son: coprecipitación (método directo), intercambio iónico (método indirecto) y reconstrucción o rehidratación (método del efecto de memoria) [67].

1.6.1 Coprecipitación

El método de coprecipitación es el más utilizado, ya que el rendimiento del producto es tres veces mayor en comparación con las rutas de síntesis antes mencionadas. Además, se puede controlar de forma independiente varios parámetros de síntesis como la temperatura, pH del medio de reacción, condición de las sales metálicas, concentración de la solución alcalina, concentración de las especies aniónicas, etc. [68].

Este método consiste en la adición lenta de una solución metálica constituida por los cationes de interés y una solución alcalina o de hidrólisis de urea, en un reactor que contenga agua. La adición simultánea de estas soluciones mantiene el pH constante, lo que conduce a la coprecipitación de las dos sales metálicas. Una vez obtenido el precipitado, a menudo se realiza un envejecimiento de la solución para mejorar la cristalinidad de la muestra. En general, el método de coprecipitación permite la formación de capas homogéneas tipo brucita con cationes metálicos bien distribuidos y con aniones interlaminares solvatados [69].

1.6.2 Tratamientos térmicos

Diversos autores han establecido los mecanismos asociados con la calcinación de los HDL, tal como los procesos de deshidratación, deshidroxialización y descarbonatación que se llevan cabo a temperaturas entre 300 y 600 °C. [70]. Estos procesos ocurren de manera reversible cuando están en contacto con la atmósfera y a temperatura ambiente. Sin embargo, su grado de reversibilidad decrece con el aumento de la temperatura de calcinación. Una vez que la estructura se colapsa como resultado de la evaporación del agua y grupos OH, es necesario el contacto del material calcinado con una solución acuosa u orgánica para regenerar la estructura original (efecto memoria).

Ahora bien, cuando la temperatura del tratamiento térmico es superior a 600°C ocurre una fragmentación progresiva de la estructura laminar debido a la eliminación de los iones

carbonato. Dando lugar a la formación de fases metaestables conocidas como mezclas de óxidos del tipo NaCl, mezclas de óxidos o mezcla de soluciones sólidas. Distintos autores concuerdan que dichas mezclas tienen estructuras desordenadas y contienen un exceso de cationes divalentes. Cuando la temperatura del tratamiento alcanza 800°C los iones hidroxilo y carbonilo restantes son totalmente eliminados y el HDL comienza a segregarse en estructuras estables conocidas como espinelas [71].

En pocas palabras, cuando un HDL se somete a un tratamiento térmico se descompone para dar lugar a especies amorfas y, conforme la temperatura de calcinación incrementa, primero se observa la cristalización de $Mg^{2+}O$ y posteriormente la formación de espinelas ($M^{2+}M^{3+}_2O_4$).

De acuerdo con este mecanismo de descomposición térmica, el área superficial inicial sufre un incremento notable (de 2 a 3 veces), luego con el aumento de la temperatura y la formación de la espinela ocurre una disminución dramática de dicho parámetro [72].

Aunque existen factores como la composición, morfología, estructura y condiciones atmosféricas que pueden afectar este comportamiento, los procesos de calcinación de los HDL han sido ampliamente utilizados con el fin de controlar las propiedades finales de los productos de calcinación [73].

1.6.3 Obtención de espinelas a partir de HDL

Debido a que las principales cualidades de los HDL, como la reconstrucción de su estructura y su área específica elevada, sólo se presentan a temperaturas entre 300 y 600 °C, se ha evitado el uso de temperaturas superiores a este intervalo [74] [75]. Por tanto, no se han realizado estudios referentes a la obtención de espinelas a partir de HDL. A pesar de esto, se ha encontrado que las mezclas de óxidos obtenidos durante a la calcinación de HDL pueden tener aplicaciones en catálisis, soportes para catalizadores y, si tienen cationes de metales de transición, pueden ser empleados como pigmentos cerámicos [76].

En resumen, las propiedades luminiscentes de las espinelas, las atractivas características de los HDL, y la escasez de estudios relacionados con los productos de calcinación de HDL con temperaturas fuera de las convencionales; ofrecen una interesante perspectiva para la obtención de fósforos con LP.

Bibliografía del capítulo 1

- [1] Murthy K.V.R. (2014). Luminescence phenomena: an introduction, Defect and diffusion fórum, vol. 347, pp.1-34.
- [2] K.V.R. Murthy y H.S. Virk, Luminescence phenomena: an introduction, Defect and diffusion fórum, vol. 347, pp. 1-34, 2014.
- [3] Rong-Jun Xie, Yuan Qiang Li, Naoto Hirosaki & Hajime Yamamoto, Nitride Phosphors and Solid-State Lighting, Inglaterra: CRC PRESS, 2011.
- [4] Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review, Mohammad Reza Delsouz Khaki, Journal of Environmental Management, vol. 198, pp. 78-94, 2017.
- [5] Suli Wu, Zaifa Pan, Runfeng Chen & Xiaogang Liu, Long Afterglow Phosphorescent Materials, China: SPRINGER, 2017.
- [6] J. Holsa, Persistent Luminescence Beats the Afterglow: 400 Years of Persistent Luminescence, Electrochemical Society Interface, vol. 1, pp. 42-45, 2009.
- [7] Lastusaari M., Laamanen T., The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material, European Journal of Mineralogy, vol. 24(5), pp. 885–890, 2012.
- [8] M. Allix, S. Chenu, E. Veron, Considerable Improvement of Long-Persistent Luminescence in Germanium and Tin Substituted $ZnGa_2O_4$, Chemistry of Materials, vol. 25 (9), pp. 1600–1606, 2013.
- [9] Jain Abhilasha & Kumar Ashwini, Persistent luminescence: An insight, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 65, pp. 135–153, 2016.
- [10] P. Feng, J. Zhao, Long persistent photocatalysis of magnesium gallate nanorodes, Journal of Alloys and Compounds, vol. 695, pp. 1884–1890, 2017.
- [11] P. Feng, J. Zhao, Long persistent photocatalysis of magnesium gallate nanorodes, Journal of Alloys and Compounds, vol. 695, pp. 1884–1890, 2017.
- [12] Darong Li, Yinhai Wang, Ke Xu, Hui Zhao & Zhengfa Hua, Persistent luminescent and photocatalytic properties of $Zn_xGa_{2-x}O_3$ ($0.8 \leq x \leq 1$) phosphors, RSC Adv., vol. 5, 20972-20975, 2015.
- [13] W. Nie, F.M. Michel-Chaendini, New results on optical properties and term-energy calculation in Cr^{3+} -doped $ZnAl_2O_4$, J. Lumin. vol. 46, pp. 117–190, 1990.

- [14] R.E Rojas-Hernández, Long lasting phosphors: SrAl₂O₄:Eu, Dy as the most studied material, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 2759–2770, 2018.
- [15] Voncken J.H.L. (2016) *Physical and Chemical Properties of the Rare Earths*. In: *The Rare Earth Elements*, SpringerBriefs in Earth Sciences. Springer, Cham.
- [16] K. N. Shinde et al., *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, Springer Series in Materials Science, vol. 174, pp. 41-59, 2013.
- [17] Pant, D.D. (1943) *Proc. Indian Acad. Sci. (Math. Sci.)* 18: 309.
- [18] R.E Rojas-Hernández, Long lasting phosphors: SrAl₂O₄:Eu, Dy as the most studied material, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 2759–2770, 2018.
- [19] Suli Wu, Zaifa Pan, Runfeng Chen & Xiaogang Liu, *Long Afterglow Phosphorescent Materials*, China: SPRINGER, 2017.
- [20] Y. Li , M. Gecevicius, & J. Qiu, Long persistent phosphors-from fundamentals to applications. *Chemical Society reviews*, vol. 45 (8), pp. 2090-136, 2016.
- [21] Süheyda Atalay & Gülin Ersöz, *Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants*, Jaipur, India: SPRINGERBRIEFS IN MOLECULAR SCIENCE, 2016.
- [22] Mika Lastusaari, Wavelength-sensitive energy storage in Sr₃MgSi₂O₈:Eu²⁺,Dy³⁺, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 121, pp. 29–35, 2011.
- [23] Yu Gong & Yuhua Wang, Fluorescence and phosphorescence properties of new long-lasting phosphor Ba₄(Si₃O₈)₂:Eu²⁺, Dy³⁺, *Optics Express*, vol. 19, pp. 4310-4315, 2011.
- [24] Yang Li, Yi-Yang Li, A strategy for developing near infrared long-persistent phosphors: taking MAIO₃:Mn⁴⁺,Ge⁴⁺ (M = La, Gd) as an example, *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, pp. 2019-2027, 2014.
- [25] Quentin le Masne de Chermont, Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for in vivo imaging, *PNAS*, vol. 104 (22), pp. 9266-9271, 2006.

- [26] D. Haranath, A. F. Khan & Harish Chander, Luminescence enhancement of (Ca,Zn)TiO₃:Pr³⁺ phosphor using nanosized silica powder, *Applied Physics Letters*, vol. 89, pp. 091903, 2006.
- [27] Ling Jiang & Chengkang Chang, A new long persistent blue-emitting Sr₂ZnSi₂O₇:Eu²⁺, Dy³⁺ prepared by sol-gel method, *Materials Letters*, vol. 58, pp. 1825 – 1829, 2004.
- [28] Alessandra S.Maia, Luminescent nanoparticles of MgAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ prepared by citrate sol-gel method, *Optical Materials*, vol. 3, pp. 440-444, 2008.
- [29] Xiang YingChen, Controlled synthesis and luminescent properties of Eu²⁺(Eu³⁺), Dy³⁺-doped Sr₃Al₂O₆ phosphors by hydrothermal treatment and postannealing approach, *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, pp. 2004-2011, 2010.
- [30] Yi-Ying Lu & Feng Liu, Long-lasting near-infrared persistent luminescence from β-Ga₂O₃:Cr³⁺ nanowire assemblies, *Journal of Luminescence*, vol. 131, pp. 2784-2787, 2011.
- [31] Z. Pan, Y. Y. Lu & Liu Feng, Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr³⁺-doped zinc gallogermanates, *Nature Materials*, vol. 11, pp. 58–63, 2012.
- [32] Qing Zhao, Zhenhua Yan, Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond, *Chem. Rev.*, vol. 117, pp. 10121–10211, 2017.
- [33] Xinlong Ma & Jiachi Zhang, Violet blue long-lasting phosphorescence properties of Mg-doped BaZrO₃ and its ability to assist photocatalysis, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 580, pp. 564–569, 2013.
- [34] Carlos R. García, Enhancing the Photocatalytic Activity of Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu²⁺, Dy³⁺ Persistent Phosphors by Codoping with Bi³⁺ Ions, *Photochemistry and Photobiology*, vol. 92, pp. 231–237, 2016.
- [35] Huihui Li, Green phosphorescence-assisted degradation of rhodamine B dyes by Ag₃PO₄, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 1123-1126, 2013.

- [36] Darong Li, Enhancement of photoluminescence, persistent luminescence and photocatalytic activity in ZnGa_2O_4 phosphors by lithium ion doping, *Optical Materials*, vol. 42, pp. 313-318, 2015.
- [37] Haibo Yin , Ag/BiOBr Film in a Rotating-Disk Reactor Containing Long-Afterglow Phosphor for Round-the-Clock Photocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7 (36), pp 20076–20082, 2015.
- [38] Darong Li, Effect of H_3BO_3 on the persistent luminescence and photocatalytic properties of ZnGa_2O_4 phosphors, *Optical Materials*, vol. 36, pp. 1836–184, 2014.
- [39] P. Feng, J. Zhao, Long persistent photocatalysis of magnesium gallate nanorodes, *Journal of. Alloys and Compounds*, vol. 695, pp. 1884–1890, 2017.
- [40] S.H. Shim, T.S. Duffy, G. Shen, The post-spinel transformation in Mg_2SiO_4 and its relation to the 660-km seismic discontinuity, *Nature*, vol. 411, pp. 571–574, 2001.
- [41] F. J. Manjón, Pressure-Induced Phase Transitions in AB_2X_4 Chalcogenide Compounds, *Springer Series in Materials Science*, vol. 189, 2014.
- [42] A. Seko, K. F. YugeOba, A. Kuwabara & I. Tanaka, Prediction of Ground-State Structures and Order-Disorder Phase Transitions in II-III Spinel Oxides: A Combined Cluster Expansion Method and First- Principles Study, *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 73, p. 184117, 2006.
- [43] F. Zerarga , A. Bouhemadou, Structural, electronic and optical properties of spinel oxides ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 , *Solid State Sciences*, vol. 13, pp. 1638-1648, 2011.
- [44] S. M. Hosseini, Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl_2O_4 oxide, *p hys. stat. sol.*, vol. 245, pp. 2800–2807, 2008.
- [45] Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, & J. Chen, Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond, *Chemical Reviews*, vol. 117(15), pp.10121-10211. 2017.
- [46] M. O. Senina, D. O. Lemeshev, Methods of synthesizing alumomagnesium spinel powders for obtaining transparent ceramic (review), *Glass and ceramics*, vol. 74, pp. 9–10, 2018.

- [47] J. E. Weidenborner, N. R. Stemple & Y. Okaya, Cation Distribution and Oxygen Parameter in Magnesium Gallate, MgGa_2O_4 , *Acta Crystallography*, vol. 20, pp. 761, 1966.
- [48] Zbigniew Galazka, Detlef Klimm, MgGa_2O_4 as a new wide Bandgap transparent semiconducting oxide: Growth and properties of bulk single crystals, *Phys. Status Solidi*, vol. 7, pp. 1455–1460, 2015.
- [49] N Basavaraju, S Sharma, Red persistent luminescence in MgGa_2O_4 : Cr^{3+} ; a new phosphor for in vivo imaging, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, pp 1-5, 2013.
- [50] Zhongshi Liu, Peng Hu, Luminescence of Native Defects in MgGa_2O_4 , *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, pp. H43-H46, 2009.
- [51] Xiulan Duan, Jian Liu, Xinqiang Wang, Huaidong Jiang, Cation distribution and optical properties of Cr-doped MgGa_2O_4 , *Optical Materials* vol. 37, pp. 854–861, 2014.
- [52] A. Luchechko, O. Kravets, L. Kostyk, O. Tsvetkova, Luminescence spectroscopy of Eu^{3+} and Mn^{2+} ions in MgGa_2O_4 spinel, *Radiation Measurements*, vol. 90, 47-50, 2016.
- [53] J. S Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez & J. P. Besse, Basic properties of the mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcites containing different metallic compositions. *Journal of Catalysis*, vol. 189, pp. 370–381, 2000.
- [54] W. Yon Feitknecht, Ober die Bildung von Doppelhydroxyden zwischen zwei- und dreiwertigen Metallen. *Heir. Chim. Acta*, vol. 25, pp. 555-569, 1942.
- [55] H.F.W., Taylor, Segregation and cation-ordering in Sjögrenite and Pyroaurite, *Mineral. Mag.*, vol. 37, pp. 338–342, 1969.
- [56] R. V. Allmann, The crystal structure of pyroaurite. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr, Cryst. Chem.*, vol. 24, pp. 972–977, 1968.
- [57] F. Cavani, F. Trifiro & A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catalysis Today*, vol. 11, pp. 173–301, 1991.
- [58] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki & J.P. Besse, *Expanded Clays and other Microporous Solids*, New York: VAN NOSTRAND REINHOLD, pp. 251-291, 1992.

- [59] P. Beaudot, M.E. De Roy & J. Besse, Preparation and characterization of intercalation compounds of layered double hydroxides with metallic oxalato complexes, *Chemistry Materials*, vol. 16, pp. 935–945, 2004.
- [60] Luíz Paulo Figueredo Benício, Rejane Alvarenga Silva, Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/Layered-Double-Hydroxides-LDH-structure-scheme_fig1_307823501 [accessed 20 Jun, 2018].
- [61] X. Duan, D.G. Evans, *Layered Double Hydroxides*, Germany: SPRINGER-VERLAG, 2006.
- [62] A. Vaccari, *Layered Double Hydroxides: present and future*, NOVA SCIENCE PUBLISHER, 2001.
- [63] VRL Constantino, TJ. Pinnavaia, Basic properties of $Mg^{2+}_{1-x} Al^{3+}_x$ layered double hydroxides intercalated by carbonates, hydroxide, chloride, and sulfate anions, *Inorganic Chemistry*; vol. 34, pp. 883–92, 1995.
- [64] A. Vaccari, *Layered Double Hydroxides: present and future (2001)*, NOVA SCIENCE PUBLISHER, 2001.
- [65] J. Ludvíková, K. Jiráťová & F. Kovanda, Mixed oxides of transition metals as catalysts for total ethanol oxidation, *Chemical Papers*, vol. 66, pp. 589–597, 2012.
- [66] Mishra Geetanjali, Dash Barsha, Pandey Sony, *Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials*, *Applied Clay Science*, vol. 153, pp. 172–186, 2018.
- [67] C. Forano, U. Costantino, V. Prévot & C. Taviot Gueho, *Fundamentals, Developments in Clay Science*, Amsterdam: ELSEVIER, pp. 745–782, 2013.
- [68] P. Nalawade, B. Aware, V.J. Kadam, R.S. Hirlekar, *Layered double hydroxides: a review*. *Journal of scientific and industrial research*, vol. 68, pp. 267–272, 2009.
- [69] L. Mohapatra, K.M. Parida, *A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts*. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, pp. 10744–10766, 2016.

- [70] M. Mokhtar, A. Inayat, J. Ofili & W. Schwieger, Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: a comparative study, *Applied Clay Science*, vol. 50, pp. 176–181, 2017.
- [71] J. Rocha, Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ^{27}Al MAS NMR study, *Journal Materials Chemistry*, vol. 9, pp. 2499-2503, 1999.
- [72] Angelo Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today*, vol. 4, pp. 53±71, 1998.
- [73] C. Li, M. Wei, D. G. Evans & X. Duan, Recent advances for layered double hydroxides (LDHs) materials as catalysts applied in green aqueous media, *Catalysis Today*, vol. 247, pp. 163–169, 2015.
- [74] Alaaeddine Elhalil, Meryem Farnane, Effect of molar ratio and calcination temperature on the adsorption performance of Zn/Al layered double hydroxide nanoparticles in the removal of pharmaceutical pollutants, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1-8, 2018.
- [75] Jun Qu, Qiwu Zhang, Mechanochemical approaches to synthesize layered double hydroxides: a review, *Applied Clay Science*, vol. 119, pp. 185–192, 2016.
- [76] P. Vicente, M.E. Pérez-Bernal, Luminescence properties of lanthanide-containing layered double hydroxides, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 226 pp. 209-220, 2016.

Capítulo 2: Metodología

En el presente capítulo se explica la metodología empleada para la obtención de los materiales precursores $[\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$ con cuatro relaciones molares (Mg/Ga= 1:1, 2:1, 3:1 y 4:1) así como de la espinela MgGa_2O_4 a partir de su descomposición térmica.

A su vez, se especifican los parámetros empleados en las caracterizaciones realizadas. Empezando por la difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C , microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de reflectancia difusa y pruebas de fotoluminiscencia que consisten en espectroscopía de excitación y luminiscencia de tiempo resuelto.

2.1 MATERIAL Y REACTIVOS

Para la preparación de los materiales precursores se utilizaron los siguientes reactivos $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98.9%), $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%), KOH (85%), K_2CO_3 (99%), los cuales fueron adquiridos en Golden Bell, Fermont, Johnson Matthey y Meyer, respectivamente.

2.2 SÍNTESIS

La preparación de los compuestos $[\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{OH})_2(\text{CO}_3)]_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ se llevó a cabo por el método de coprecipitación propuesto por López Salinas *et al.* (Figura 2.1). La cantidad de los reactivos se cambiará de acuerdo con las relaciones molares propuestas en el presente trabajo (Mg/Ga= 1:1, 2:1, 3:1 y 4:1). Por ejemplo, para la muestra con proporción Mg/Ga 3:1 el valor de x es igual a 0.25 (por lo que $1-x = 0.75$), por ende, la relación molar puede controlarse mediante $1-x/x = 3$. La solución metálica (a) se preparó con 11.17 g (26.7 mmol) de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 20.8 g (79.9 mmol) de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua, mientras que la solución alcalina (b) contenía 2.76 g (20 mmol) de K_2CO_3 y 15.19 g (270.72 mmol) de KOH en 300 mL de agua. Ambas soluciones se mezclaron simultáneamente por goteo y bajo agitación magnética, manteniendo una temperatura de 2°C y pH de 10.5. Después de completar la adición de las soluciones, el precipitado se lavó varias veces, se filtró y se secó a 120°C durante 2 h. Estas muestras se etiquetaron como HDL-1, HDL-2, HDL-3 y HDL-4.

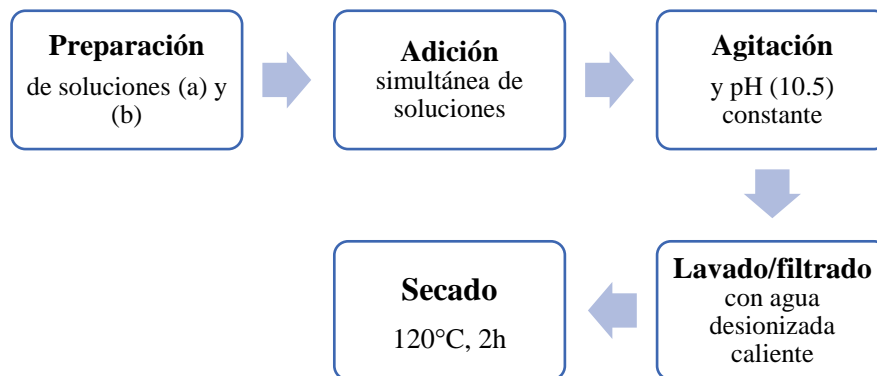


Figura 2.1 Diagrama de proceso para la obtención de los HDLs

Finalmente, todas las muestras se calcinaron a 900 °C durante 2 h en una mufla Terlab, bajo una atmósfera estática de aire y una velocidad de calentamiento de 32°C/min. Las muestras se etiquetaron como SP-1, SP-2, SP-3 y SP-4.

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D8 DISCOVERY (*Figura 2.2*) con haz de filamento de cobre. Las condiciones de medición de las muestras fueron las siguientes: incremento 0.04°, tiempo de incidencia de 0.6 segundos, en un intervalo de 5 a 70°.



Figura 2.2 Equipo de difracción de rayos X, Bruker D8 DISCOVERY.

La identificación de las fases cristalinas se llevó a cabo a partir de los patrones de DRX y utilizando la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). La distancia interplanar d_{hkl} se calculó a partir de la ley de Bragg: [1]:

Ley de Bragg:
$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.1.1)$$

En donde d_{hkl} es la distancia interplanar, n es el orden de difracción (1), λ longitud de onda del haz de rayos X empleado en la medición (1.5406 Å) y θ es el ángulo de Bragg

Como se podrá ver más adelante los HDLs cristalizan en el sistema hexagonal, mientras que sus productos de calcinación cristalizan en el sistema cúbico. Por consiguiente, los parámetros de red de las muestras se calcularon usando las siguientes ecuaciones que relacionan la distancia interplanar con los índices de Miller:

Para el sistema hexagonal
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.1.2)$$

Para el sistema cúbico
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.1.3)$$

En donde, a y c son los parámetros de red asociados al plano (hkl) .

Ahora bien, el tamaño promedio de cristal para las muestras frescas se calculó a partir de las reflexiones generadas por los planos (003) y (110), mientras que para las muestras con tratamiento térmico se utilizaron los planos (311) y (220) que corresponden a la espinela y MgO, respectivamente. El cálculo se llevó a cabo empleando la ecuación de Scherrer [2]:

Ecuación de Scherrer:
$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1.4)$$

En donde L es el tamaño de cristal; k es el factor de forma, en este caso 0.9; λ longitud de onda del haz de rayos X empleado en la medición (1.5406 Å), θ es el ángulo de Bragg y β es el ancho medio del pico (FWHM, por sus siglas en inglés).

El tratamiento de los datos (obtención de los valores de θ y β) se realizó mediante el uso de la paquetería Peakfit.

2.3.2 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo en un equipo TGA/DSC NETZSCH modelo STA 449 F3 (*Figura 2.3*), con un flujo de nitrógeno de 20 cm³ min⁻¹ y rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹.



Figura 2.3 Equipo empleado para el análisis termogravimétrico, NETZSCH modelo STA 449 F3.

2.3.3 Área específica

El área específica se calculó a partir del método Brunauer, Emmett y Teller (BET) en un punto, en un equipo de la marca Chemsorb 2750 (*Figura 2.4*) con un flujo de Nitrógeno de 15 mL min^{-1} . Antes de la medición del área, las muestras se sometieron a un pretratamiento a 150 °C durante 1 h en un horno de secado marca Binder modelo FD53-UL.



Figura 2.4 Equipo empleado para el cálculo del área específica, Chemsorb 2750.

El método BET para el cálculo del área específica se basa en la siguiente ecuación [3]:

Ecuación de BET:

$$\frac{1}{W\left(\frac{P}{P_0}-1\right)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.2.1)$$

En donde W y W_m son el peso absorbido y el peso de la monocapa, P/P_0 es la presión relativa y C es la constante de BET.

A continuación, se grafica $1/W(P/P_0 - 1)$ contra P/P_0 , de tal forma que se obtenga una línea recta con intersección finita (*Figura 2.5*). Dicha línea normalmente se encuentra en el intervalo $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.35$.

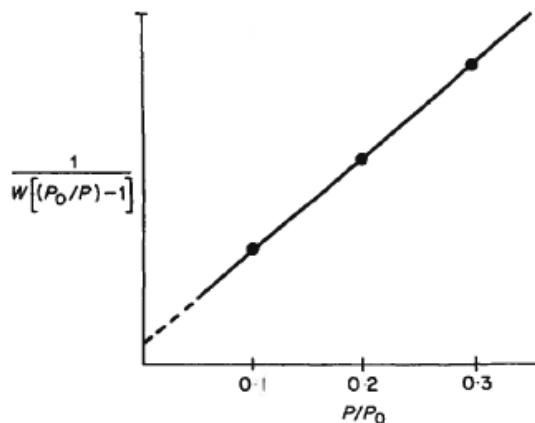


Figura 2.5 Gráfica típica obtenida por el método BET

La pendiente s , y la intersección i de la gráfica BET se definen como:

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2.2.2)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (2.2.3)$$

En donde

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (2.2.4)$$

De esta forma el área superficial puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{W_m \bar{N}}{\bar{M}} A_x \quad (2.2.5)$$

En donde, A_x es el área absorbida de la sección transversal, \bar{M} es el peso molecular del adsorbato y \bar{N} es el número de Avogadro.

Ahora bien, cuando se tienen valores razonablemente altos de C la intersección es pequeña en comparación con la pendiente y en algunos casos se puede considerar como cero. Con esta aproximación, la ecuación de BET (Ecu. 2.2.1), se convierte en:

Ecuación BET a un punto

$$\frac{1}{W \left(\frac{P}{P_0} - 1 \right)} = \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.2.6)$$

Entonces:

$$W_m = W \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (2.2.7)$$

De tal forma que, el método a BET a un punto calcula el área superficial total de la siguiente forma:

$$S = W \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \frac{\bar{N}}{\bar{M}} A_x \quad (2.2.8)$$

Por consiguiente, el área específica puede ser determinada como sigue:

$$\text{Área específica:} \quad S_{esp} = \frac{S}{m} \quad (2.2.9)$$

En donde, S_{esp} es el área específica, S es el área superficial total y m es el peso de la muestra.

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido-Mapeo elemental

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y el análisis elemental (EDS, por sus siglas en inglés) se realizaron en un microscopio JSM-7800F, usando un haz de electrones con energía de 3 kV. Las muestras se adhirieron a una cinta de carbono (*Figura 2.6*) y se sometieron a alto vacío (9.6×10^{-5} Pa). Las micrografías se obtuvieron a magnificaciones de 10,000x y 50,000x. El análisis elemental EDS se midió en 10 regiones distintas de cada muestra.



Figura 2.6 Microscopio con haz de electrones JSM-7800F empleado para la obtención de las microscopías y el análisis elemental.

2.3.5 Espectroscopía de reflectancia difusa

La señal de la reflectancia se midió en una longitud de onda de 200 a 1200 nm a una velocidad de barrido 120 nm/min y slit de 4 nm. Se ocupó un espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35 Perkin Elmer (*Figura 2.7*) usando como blanco BaSO₄.



Figura 2.7 Espectrofotómetro UV-Vis Lambda 35, Perkin Elmer.

El valor de la banda prohibida se obtuvo a partir de la teoría de Kubelka-Munk [4]:

$$\text{Ecuación de Kubelka-Munk: } \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (2.3.1)$$

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{estándar}}} \quad (2.3.2)$$

$$E_g \text{ de banda directa: } \alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.3.3)$$

Usando la función de reemisión en la ecuación (2.3.3), se obtiene la siguiente expresión:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C(h\nu - E_g) \quad (2.3.4)$$

En donde R es reflectancia, S es el coeficiente de dispersión, E_g es la banda prohibida, α es el coeficiente de adsorción del material, $h\nu$ es la energía del fotón y C es la constante de proporcionalidad.

Por lo tanto, el valor de la banda prohibida (E_g) de las muestras en polvo se pudo extraer fácilmente obteniendo $F(R_{\infty})$ de la ecuación (2.9), y graficando $[F(R_{\infty})h\nu]^2$ contra $h\nu$ para un material con E_g directo.

2.3.6 Evaluación de fotoluminiscencia

Las propiedades luminiscentes de los materiales obtenidos se evaluaron por fotoluminiscencia usando la espectroscopía de excitación y luminiscencia de tiempo resuelto en un espectrofluorómetro NanoLog® equipado con un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R-928P (Horiba Jobin Yvon Inc. Edison, NJ, EE. UU.) y lámpara de arco de xenón de 450 W (*Figura 2.8*). El filtro empleado para las mediciones fue el siguiente 20CGA-320 GK446, Stabilife® Technology Newport. La excitación se midió en un intervalo de 240 a 310 nm con un incremento de 5 nm y slit 3 nm, mientras que la emisión se evaluó en un intervalo de 320 a 800 nm con un incremento de 1 nm y slit de 3nm. El tratamiento de los datos se efectuó en la paquetería Origin.

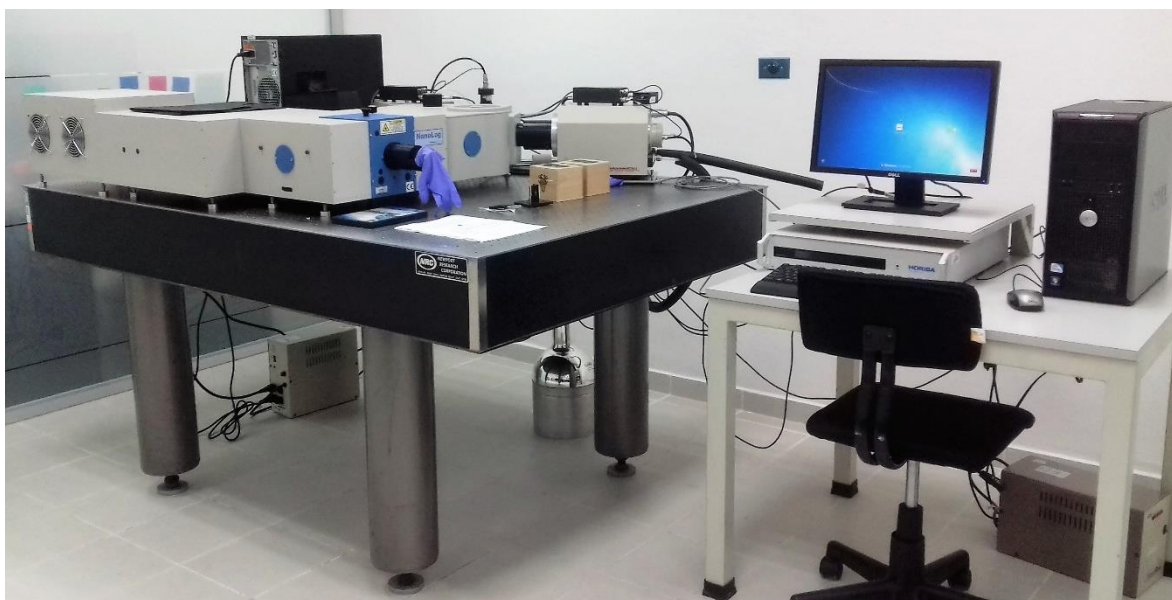


Figura 2.8 Equipo empleado para las pruebas de fotoluminiscencia, espectrofluorómetro NanoLog®

Bibliografía del capítulo 2

- [1] West. A. (1984). Solid state chemistry and its applications. John Wiley and sons.
Azáfaro L., Buerguer M. (1958). The powder method in X-ray crystallography.
Library of congress catalog card.
- [2] Pecharsky V. J. y Peter Zavalij P. Y. (2005) Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, Springer.
- [3] Lowell S., Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density, Netherlands: Springer, 2004.
- [4] Escobedo Morales A., Sánchez Mora E., and Pal U (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, Revista Mexicana De Física S., 53 (5), 18–22.

Capítulo 3: Análisis de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos siguiendo la metodología presentada en el capítulo 2. En primera instancia, se analizaron las muestras sin tratamiento térmico por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y análisis termogravimétrico.

Posteriormente, las muestras tratadas térmicamente se examinaron por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C , espectroscopía de reflectancia difusa, espectroscopía de excitación y luminiscencia de tiempo resuelto.

3.1 MUESTRAS SIN TRATAMIENTO

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de la difracción de rayos X se realizó con la finalidad de verificar la obtención de la estructura tipo hidrotalcita, la pureza de los materiales obtenidos y la incorporación del galio en la estructura cristalina. La identificación de la estructura se llevó a cabo con ayuda de las fichas JCPDS (*The Joint Committee on Powder Diffraction Standard*). Mientras que la incorporación del galio se confirmó con el estudio de los parámetros de red y el tamaño de cristal.

En la *Figura 3.1* se presenta el patrón de difracción de rayos X de los materiales sin tratamiento térmico y la ficha JCPDS de la hidrotalcita. La muestra con relación molar Mg/Ga 1:1 se nombró como HDL-1, mientras las muestras con relación molar 1:2, 1:3 y 1:4 se etiquetaron como HDL-2, HDL-3 y HDL-4, respectivamente.

Como se puede ver en la *Figura 3.1*, el patrón de difracción de rayos X de todas las muestras presentan las reflexiones características de los materiales del tipo hidrotalcita, los cuales se pueden dividir en dos tipos de acuerdo con el valor del ángulo de Bragg (θ). Por un lado, se tienen picos simétricos, estrechos y con alta intensidad cuando se tienen valores bajos en 2θ , y por otro lado se observan picos asimétricos, anchos y con menor intensidad cuando los valores de 2θ aumentan. Los resultados indican que los materiales preparados presentan una estructura tipo hidrotalcita con buena cristalinidad [1].

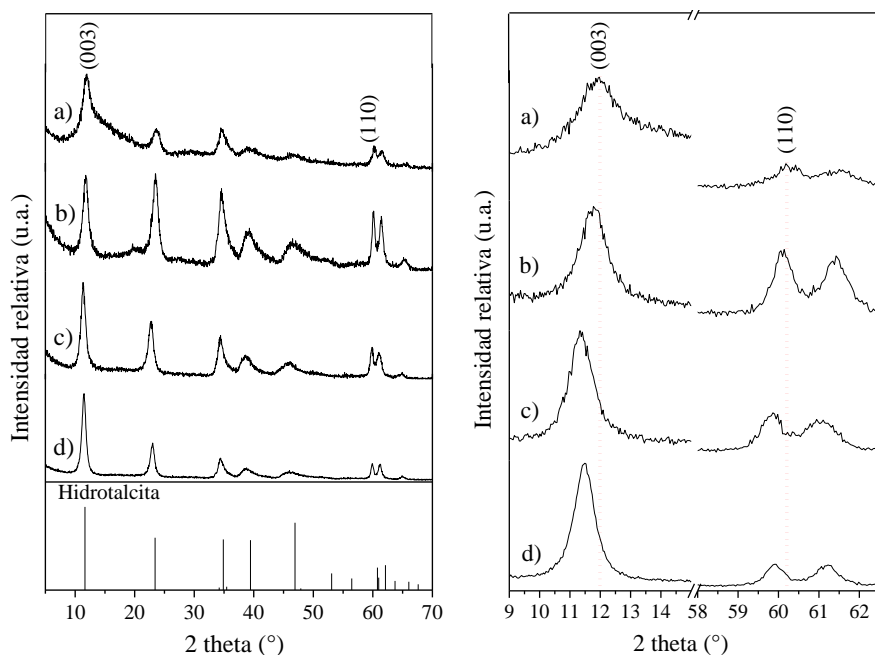


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X de las muestras frescas: sección izquierda a) HDL-1, b) HDL-2, c) HDL-3 y d) HDL-4, derecha: Detalle de los picos de difracción pertenecientes a (003) y (110).

Ahora bien, puede observarse un ligero corrimiento de los picos correspondientes a los planos cristalinos (003) y (110) hacia menores valores de 2θ . De acuerdo con la ley de Bragg (Ecuación. 2.1.1), el parámetro θ es inversamente proporcional a la distancia interplanar, es decir, depende de los procesos de expansión y compresión que ocurren dentro de la red cristalina [2]. Con la finalidad de estudiar estos efectos, se realizó el cálculo de los parámetros de red a y c utilizando los planos 110 y 003, de tal forma que $a=2d_{(110)}$ y $c=3d_{(003)}$. En los HDL, el parámetro de red a representa la distancia entre los cationes metálicos presentes en las láminas tipo brucita. Mientras que, el parámetro de red c se encuentra relacionado con la distancia entre cada una de las láminas. Cabe destacar que, este parámetro depende del contenido de agua y de la cantidad, tamaño, orientación y carga del anión presente en dichas láminas. [3].

En la **Tabla 3.1** se presentan el ángulo de Bragg en términos de 2θ , los parámetros de red y el tamaño promedio de cristal calculados. En primera instancia, se puede confirmar que los valores de 2θ correspondientes decrecen progresivamente conforme la relación molar Mg/Ga aumenta. Además, se puede observar que el parámetro de red a oscila entre 3.07 y

3.09 Å, mientras que el parámetro de red c se encuentra entre 22.18 y 23.36 Å. Estos valores se encuentran dentro de los reportado en la literatura ($a=3.046$ Å y $c=22.772$ Å) para los compuestos HDL con carbonatos incorporados [4]. El tamaño promedio de cristal obtenido se encuentra entre 55 y 111 Å para el plano (110), y de 172 a 222 Å para el plano (003). De acuerdo con estos valores, se puede decir que los cristales prefieren un crecimiento hacia el plano (003) con respecto al plano (110). Cabe señalar que, tanto los parámetros de red como el tamaño de cristal aumentan de manera simultánea con la relación molar de las muestras.

Tabla 3.1 Ángulo de Bragg en términos de 2θ , parámetros de red (a , c) y tamaño promedio de cristal (L_{hkl}) en Å para el sistema hexagonal.

Muestra	2θ	a	2θ	c	L_{110}	L_{003}
HDL-1	11.97	3.073	60.18	22.180	55	172
HDL-2	11.77	3.079	60.06	22.552	89	206
HDL-3	11.49	3.088	59.90	23.136	97	220
HDL-4	11.33	3.092	59.86	23.360	111	222

El comportamiento inversamente proporcional entre el ángulo de Bragg y los parámetros de red se le puede atribuir al efecto de la sustitución isomórfica de Ga^{3+} por Mg^{2+} es decir, a la diferencia entre el tamaño de los cationes Ga^{3+} (0.62 Å) y Mg^{2+} (0.65 Å) [5]. De modo que, la red cristalina se expande como resultado de la incorporación de magnesio en las láminas tipo brucita. Por lo tanto, los compuestos que presentan parámetros de red más pequeños son los compuestos que poseen mayor cantidad de galio en su estructura.

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido-Mapeo elemental

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y el análisis elemental (EDS, por sus siglas en inglés) se utilizaron para verificar la morfología y composición elemental de los materiales. Las micrografías se obtuvieron a magnificaciones de 10,000x y 50,000x. Mientras que el análisis elemental se llevó a cabo en diez zonas diferentes para verificar la homogeneidad de las muestras.

En la *Figura 3.2* se presenta las microscopías de los HDLs correspondientes. Puede apreciarse que todas las muestras presentan cristales en forma de placas que al agregarse producen una morfología masiva característica de los HDLs [6]. Se puede observar que conforme se incrementa la relación molar, las placas se desintegran y surge una morfología rugosa como en la *Figura 3.2 c*.

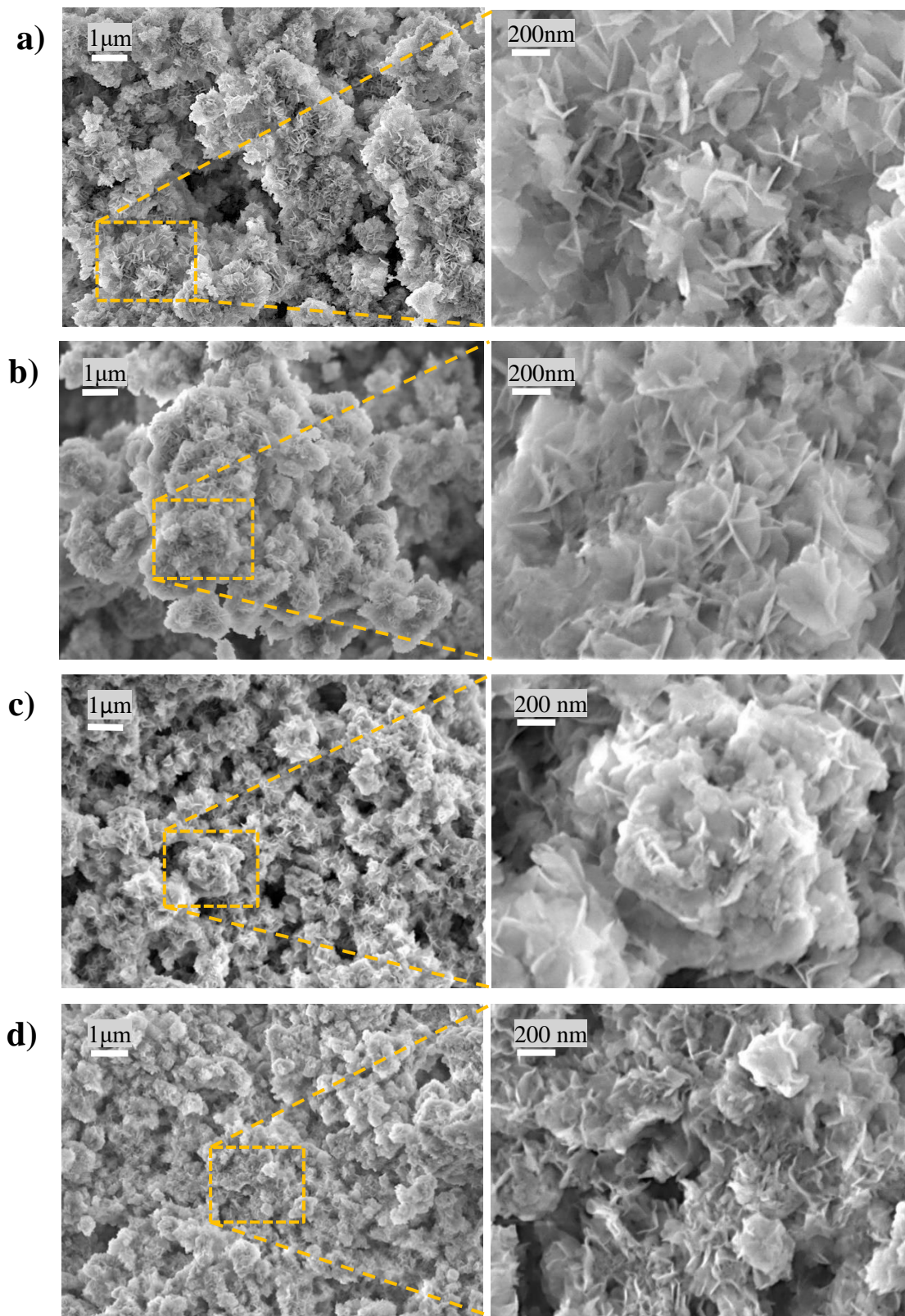


Figura 3.2 Micrografías a 10,000x (izquierda) y 50,000x (derecha) de las muestras a) HDL-1, b) HDL-2, c) HDL-3 y d) HDL-4.

En la *Tabla 3.2* se presentan los resultados del análisis elemental donde el valor reportado corresponde al promedio de las mediciones obtenidas en los distintos puntos de las muestras. Los resultados concuerdan con la variación molar propuesta, es decir, se disminuye la cantidad de galio mientras la cantidad de magnesio aumenta. La desviación estándar encontrada durante los muestreos sugiere que los compuestos tienen una composición homogénea. Sin embargo, como se puede ver en la última columna, la relación molar encontrada es diferente a la relación molar propuesta. Este hecho se le puede atribuir a las condiciones de síntesis empleadas, es decir el método empleado en este trabajo se basa en el hecho de que la relación molar óptima para la obtención de HDLs es $M^{2+}/M^3=3$. Por lo que una alteración en este parámetro producirá diferentes resultados, por ejemplo, en la relación molar real.

Tabla 3.2 Porcentaje atómico de magnesio y galio en las muestras analizadas por EDS.

Muestra	%atómico de Galio	%atómico de Magnesio	Desviación estándar	Relación Mg/Ga real
HDL-1	24.59	75.41	0.44	3.06
HDL-2	21.88	78.12	0.62	3.57
HDL-3	17.12	82.88	2.85	4.84
HDL-4	16.02	83.98	0.78	5.24

3.1.3 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo para estudiar la estabilidad térmica y las etapas de descomposición de los materiales preparados. Los resultados obtenidos se utilizaron para establecer la temperatura de calcinación necesaria para la obtención de la espinela de $MgGa_2O_4$.

En la *Figura 3.3* se presentan los diagramas termogravimétricos obtenidos y la primera derivada correspondiente. A partir de la primera derivada de los termogramas, se puede decir que todas las muestras presentan tres etapas, las cuales se dividieron en los siguientes intervalos: i) de 55 a 200 °C, ii) de 200 a 400 °C y iii) de 400°C a 900°C. De acuerdo a los trabajos reportados por Aramendía (1999) y Nishimura (2013), la primera transición corresponde a la pérdida de masa del agua fisisorbida, la segunda transición se

relaciona con la remoción de los iones carbonato e hidroxilo de las láminas tipo brucita y la última transición involucra la decarbonatación total del compuesto [7] [8].

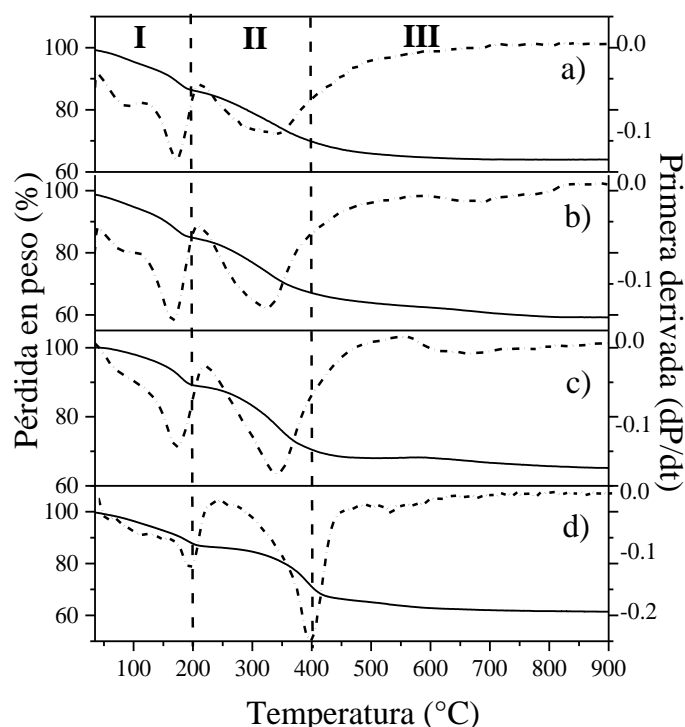


Figura 3.3 Diagramas termogravimétricos de las muestras a) HDL-1, b) HDL-2, c) HDL-3 y d) HDL-4.

Como se puede ver en la *Tabla 3.3* todos los compuestos presentaron pérdidas de masa similares. Sin embargo, en los termogramas se puede apreciar que los picos máximos se encuentran en diferentes intervalos de temperatura. De tal forma que, a medida que se aumenta la cantidad de galio disminuye la temperatura necesaria para que ocurra la transición de fase.

Tabla 3.3 Pérdida en masa calculada a partir del análisis termogravimétrico de los HDLs.

Relación molar Mg/Ga	Pérdida en masa (%)			Total
	55-200 (°C)	200-400 (°C)	400-900 (°C)	
1:1	10.58	14.84	10.56	35.98
2:1	11.48	14.53	14.77	40.78
3:1	7.44	15.36	11.94	34.74
4:1	10.81	16.41	11.34	38.56

Por otro lado, las pendientes se vuelven más pronunciadas conforme la relación molar Mg/Ga aumenta. Lo que indica que el grado de descomposición ocurre más rápido en los materiales que son ricos en magnesio. [9].

De acuerdo con lo anterior, y considerando los mecanismos propuestos por otros autores para las transiciones térmicas de este tipo de materiales [10] [11], se puede decir que los compuestos con fórmula $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2(CO_3)]_{x/2} \cdot mH_2O$ que son sometidos a tratamiento térmico, primero sufren una deshidratación como resultado de la pérdida del agua fisisorbida $[Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2(CO_3)]_{x/2}$. El grado de deshidratación se llevará a cabo de forma más lenta conforme se aumente la cantidad de magnesio inicial. A continuación, se iniciará la descomposición de la estructura debido a la pérdida de los iones interlaminares (deshidroxilación y decarbonatación), la cual propicia la formación de sitios Mg-O-Ga y/o Mg-O-Mg. Esta transición se caracteriza por el estado amorfo de la estructura y ocurrirá de forma abrupta en los materiales ricos en magnesio. En la última etapa, la estructura se estabilizará mediante la expulsión completa de los iones antes mencionados, generando la aparición de una mezcla del óxido que se encuentra en exceso y de materiales con estructura tipo espinela.

En los termogramas obtenidos se puede apreciar que la pérdida total de masa ocurre en un intervalo de 600-700°C. Esto conlleva a la destrucción total de la estructura laminar de los materiales y a la formación de una solución sólida Ga-Mg. Sin embargo, se ha demostrado que se requieren temperaturas de aproximadamente 900°C para la obtención de estructuras tipo espinela []. Motivo por el cual, en el presente trabajo los HDLs obtenidos se sometieron a un tratamiento térmico de 900°C.

Ahora bien, con la finalidad de obtener las fórmulas empíricas de los HDLs sintetizados, se utilizaron los datos obtenidos de las pérdidas en masa del agua fisisorbida y del análisis EDS. En la *Tabla 3.4* se presentan los resultados encontrados. Como se puede ver, los valores obtenidos experimentalmente se aproximan a los valores teóricos.

Tabla 3.4 Fórmulas empíricas obtenidas a partir del mapeo elemental y el análisis termogravimétrico.

Muestra	Mg/Ga*	Mg (%)	Ga (%)	Fórmula empírica	Mg/Ga**
HDL-1	1:1	51.69	48.31	$[\text{Mg}_{0.754} \text{Ga}_{0.246}(\text{OH})_2] (\text{CO}_3)_{0.123} \cdot 0.505 \text{H}_2\text{O}$	3.069
HDL-2	2:1	55.47	44.54	$[\text{Mg}_{0.781} \text{Ga}_{0.219}(\text{OH})_2] (\text{CO}_3)_{0.109} \cdot 0.539 \text{H}_2\text{O}$	3.573
HDL-3	3:1	62.81	37.19	$[\text{Mg}_{0.829} \text{Ga}_{0.171}(\text{OH})_2] (\text{CO}_3)_{0.086} \cdot 0.318 \text{H}_2\text{O}$	4.845
HDL-4	4:1	64.64	35.36	$[\text{Mg}_{0.840} \text{Ga}_{0.160}(\text{OH})_2] (\text{CO}_3)_{0.080} \cdot 0.474 \text{H}_2\text{O}$	5.244

*Relación molar teórica

**Relación molar experimental

3.2 MUESTRAS CON TRATAMIENTO

Los HDLs preparados por el método de coprecipitación fueron sometidos a un tratamiento térmico de 900°C para la obtención de la espinela MgGa_2O_4 . A continuación se presentan los resultados encontrados.

3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la *Figura 3.4* se presentan los patrones de difracción de los productos de calcinación a 900°C, junto con sus reflexiones características (parte inferior). Los productos de la calcinación se nombraron de la siguiente forma SP-1, SP-2, SP-3 y SP-4. De tal forma que la muestra HDL-1 es el precursor de la muestra SP-1, y así sucesivamente.

Como se puede ver en la *Figura 3.4*, los picos más intensos denotan la presencia de MgGa_2O_4 y de MgO en todos los casos. Dicho esto, se puede decir que la relación molar de las muestras iniciales no impide la cristalización de la espinela, pero provoca la formación de mayor óxido de magnesio como producto secundario.

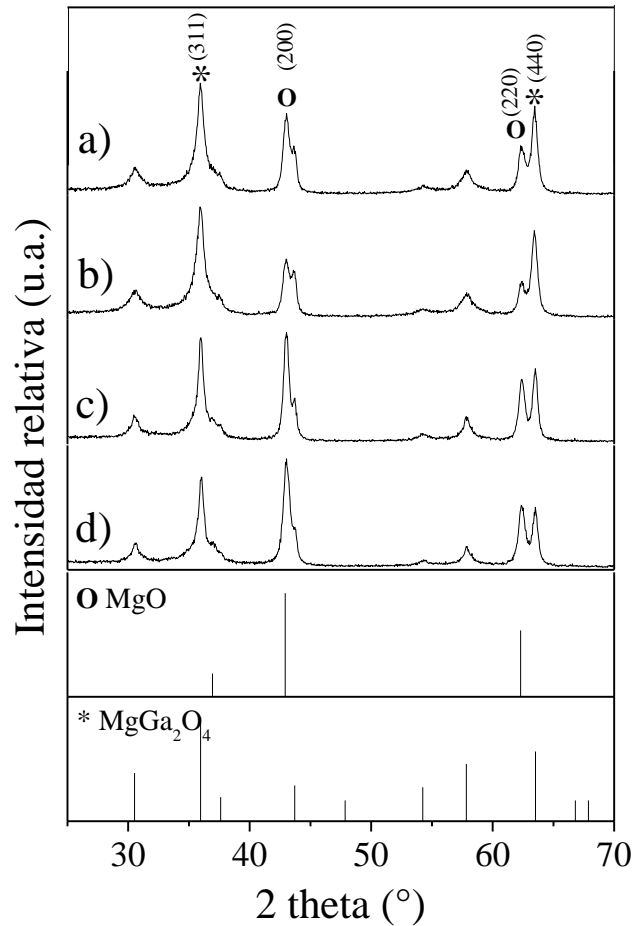


Figura 3.4 Patrón de difracción de rayos X de las muestras calcinadas: a) SP-1, b) SP-2, c) SP-3, d) SP-4. Anexos Inferiores: Ficha JCPDS #450946 MgO y #721520 MgGa₂O₄.

En la *Tabla 3.5* se presentan los parámetros de red de las fases identificadas en los productos de calcinación. De acuerdo con las fichas JCPDS, los parámetros de red obtenidos experimentalmente corresponden con los compuestos identificados, es decir $a=8.28$ y 4.21 Å para MgGa₂O₄ y MgO, respectivamente. Por tanto, a pesar de que se obtuvieron materiales precursores con distintas relaciones molares Mg/Ga, la calcinación a 900°C permitió la formación de MgGa₂O₄ y MgO con parámetros de red similares.

Ahora bien, se puede observar que el tamaño promedio de cristal de las espinelas y el MgO presentan un comportamiento inversamente proporcional. Esto nos indica que el grado de cristalinidad de la espinela se encuentra estrechamente relacionado con la cantidad de iones magnesio en la estructura laminar. Es decir, cuando existe un exceso de óxido de

magnesio los cristales de la espinela pierden tamaño. Esto se debe a que las condiciones de síntesis favorecen a la precipitación de MgO. Dicho en otras palabras, el calentamiento gradual y la atmósfera oxidante empleada durante el tratamiento térmico propician la formación de MgO.

Tabla 3.5 Parámetros de red y tamaño de cristal en Å de los productos de calcinación.

Muestra	a°	d ₃₁₁ °	L ₃₁₁ °	a*	d ₂₂₀ *	L ₂₀₀ *
SP-1	8.286	2.49	121.34	4.212	1.48	243.11
SP-2	8.289	2.49	123.29	4.212	1.48	272.07
SP-3	8.278	2.49	160.72	4.210	1.48	222.06
SP-4	8.271	2.49	174.04	4.205	1.48	194.30

° Espinela; *MgO.

Con la finalidad de clasificar las muestras en función de la proporción MgGa₂O₄ – MgO resultante después del proceso de calcinación, se procedió a realizar un análisis de las intensidades relativas de las reflexiones asociadas a cada compuesto []. El anterior procedimiento considera que la cristalinidad de los compuestos no difiere significativamente entre las muestras, lo cual es plausible dado que la temperatura y el ambiente de calcinación fue equivalente en todos los casos. Por otra parte, con la finalidad de eliminar la posibilidad de que efectos de texturización (orientación preferencial) influyeran en los resultados del estudio, se realizó un análisis de la intensidad relativa de las dos reflexiones más intensas de cada compuesto y se comparó los datos de la ficha JCPDS correspondiente (sin texturización).

En la *Tabla 3.6* se presenta la relación entre las intensidades relativas de MgGa₂O₄, MgO₄ y MgGa₂O₄ – MgO. La razón de las intensidades relativas de la espinela y el óxido de magnesio es similar a la razón calculada a partir de las fichas JCPDS en cada fase cristalina, por lo que se puede descartar efectos de texturización. Dicho esto, se puede considerar la siguiente relación $I_{\text{espinela}}/I_{\text{MgO}}$ para establecer una estimación de la cantidad relativa de la espinela y el óxido de magnesio presente en las muestras. De acuerdo con este criterio, se encontró que el orden de contenido de la espinela es el siguiente: SP-2>SP-1>SP-3>SP-4. La muestra SP-2 tiene mayor cantidad de espinela que en la muestra SP-1 debido a la disposición

estructural del HDLs, es decir el ion galio necesita de espacio disponible en la estructura laminar del material precursor para que pueda incorporarse sin romper la estructura. El exceso de magnesio en las muestras SP-3 y SP-4 que no se incorporó en la estructura laminar forma MgO. Es decir, la espinela se encuentra en mayor proporción en la muestra SP-2, mientras que en la muestra SP-4 se encuentra en menor medida en comparación con el resto de las muestras. Lo que sugiere que los iones Ga^{3+} pudieron incorporarse en la estructura del HDLs con mayor facilidad cuando la relación molar $Mg/Ga=2$, evitando así la formación de productos secundarios.

Tabla 3.6 Intensidad relativa de las diferentes reflexiones de rayos-X observadas en las muestras calcinadas.

Muestra	MgGa ₂ O ₄			MgO			MgGa ₂ O ₄ - MgO	
	I ₃₁₁	I ₄₄₀	*I ₃₁₁ /I ₄₄₀	I ₂₀₀	I ₂₂₀	**I ₂₀₀ /I ₂₂₀	I ₃₁₁ / I ₂₀₀	I ₄₄₀ / I ₂₂₀
SP-1	1325	1058	1.25	972	589	1.65	1.36	1.79
SP-2	1357	1074	1.26	732	465	1.57	1.85	2.31
SP-3	1284	911	1.41	1346	782	1.72	0.95	1.16
SP-4	1225	824	1.49	1466	848	1.73	0.83	0.97

*JCPDS #721520: $I_{311}/I_{440} = 1.69$

**JCPDS #450946: $I_{200}/I_{220} = 1.82$

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

En la *Figura 3.5* se presenta las microscopías de las muestras de Mg₂GaO₄ a 10,000x y 50,000x. Se puede observar que, a medida que se incrementa la cantidad de magnesio se forman cristales de mayor tamaño. Por ejemplo, en la *Figura 3.5a* las partículas aún conservan la forma laminar de los HDLs, las cuales desaparecen al incrementarse la relación molar Mg/Ga. De tal forma que, en la *Figura 3.5d* sólo se pueden distinguir estructuras cúbicas aglomeradas. Cabe mencionar que las partículas irregulares y esféricas que se observan en la *Figura 3.5b* coinciden con la morfología de espinelas reportadas en diferentes publicaciones. [14] [15].

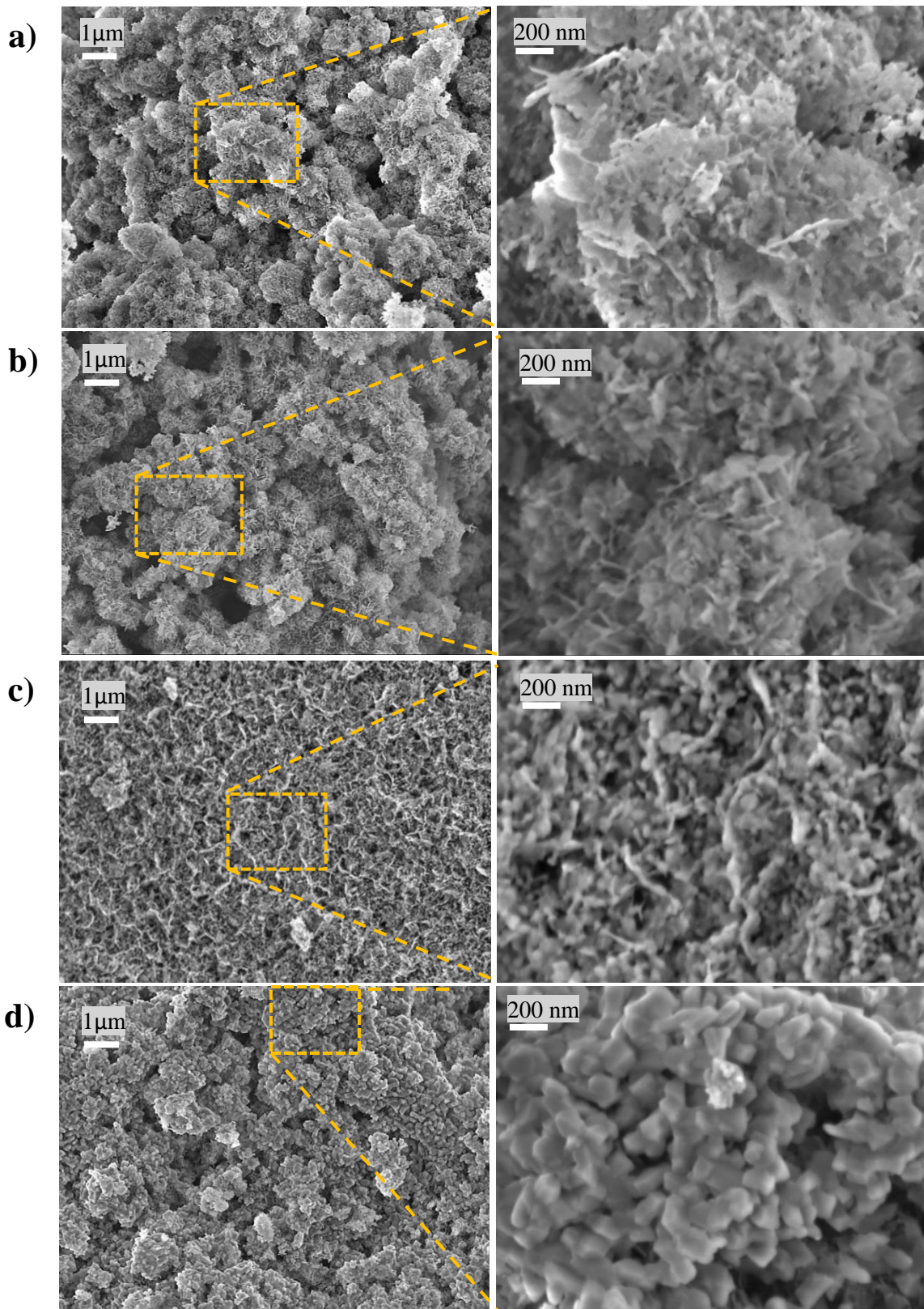


Figura 3.5 Micrografías a 10,000x y 50,000x de Mg₂GaO₄ a) SP-1, b) SP-2, c) SP-3, d) SP-4.

3.2.3 Área específica

El análisis BET en un punto se realizó para comparar el área específica de los HDLs y de sus productos de calcinación. En la *Tabla 3.7* se puede ver con detalle los valores encontrados experimentalmente. Las muestras sin tratamiento térmico presentaron áreas específicas entre 29.82 y 110.91 m²/g. Estas cifras son muy similares a las reportadas en la literatura para los HDLs preparados por el método de coprecipitación [16]. Ahora bien, cuando un HDL se somete a un tratamiento térmico por encima de los 800°C se lleva a cabo un proceso de sinterización que contribuye a la formación de espinelas estables, pero con morfología heterogénea [17]. Motivo por el cual, los productos de calcinación que se muestran en la *Tabla 3.7* presentan áreas específicas menores que su respectivo precursor (34.01 a 22.57 m²/g).

Se puede observar claramente que conforme aumenta la relación molar disminuye el área superficial. Esta tendencia corresponde con el tamaño de cristal calculado en la sección de DRX correspondiente. Dicho esto, se puede decir que el aumento en el tamaño de cristal da como resultado áreas específicas cada vez más pequeñas [18].

Tabla 3.7 Área específica (S) de las muestras sin tratamiento (HDL) y con tratamiento térmico (espinelas)

Relación molar Mg/Ga	S (m ² /g)	
	HDLs	Espinelas
1:1	110.91	34.01
2:1	84.84	27.94
3:1	68.97	25.81
4:1	29.82	22.57

3.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa

El estudio de la espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) se utilizó para calcular el valor de banda prohibida (band gap) de los productos de calcinación y para determinar la longitud de onda necesaria para las pruebas de fotoluminiscencia. En la *Figura 3.6* se presenta el

espectro de reflectancia difusa de las muestras correspondientes. Se puede observar un borde de absorción en 216 nm para los productos de la calcinación de las arcillas aniónicas.

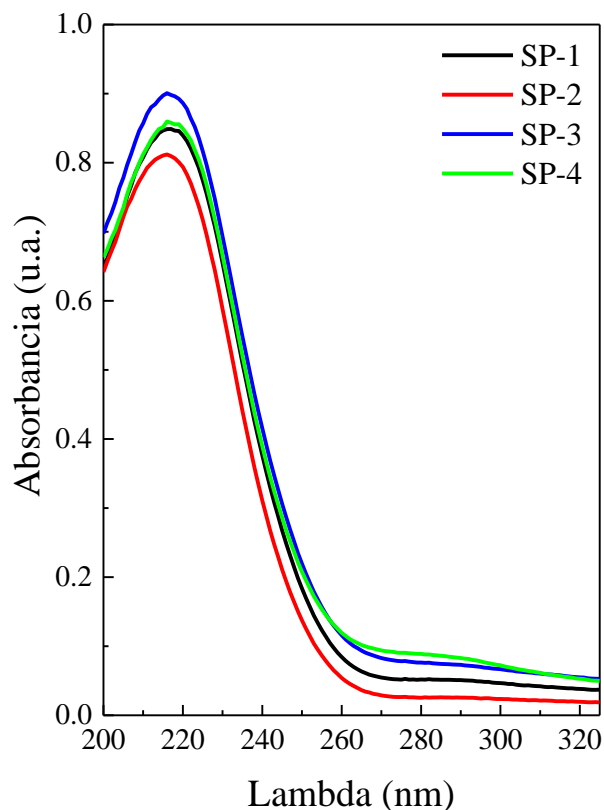


Figura 3.6 Espectro de reflectancia difusa (mostrada como absorbancia) de los productos de calcinación.

En la *Figura 3.7* se presentan los gráficos obtenidos a partir del espectro de reflectancia difusa y la función de Kubelka Munk, los cuales se utilizaron para determinar el valor del band gap. Con lo cual, se asumió que las transiciones ópticas permitidas corresponden a un semiconductor de banda directa [19].

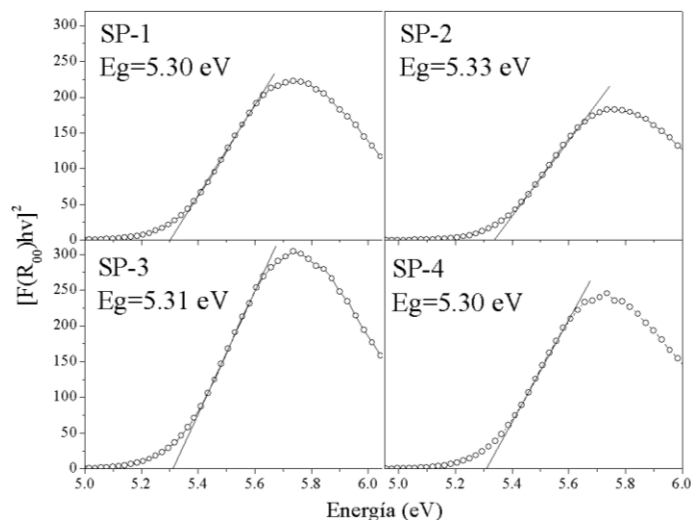


Figura 3.7 Espectros de reflectancia difusa de las espinelas usando la transformada de Kubelka-Munk.

Retomando las condiciones del tratamiento térmico para la obtención de las espinelas (temperatura de 900 °C y atmósfera rica en oxígeno) y considerando los band gaps obtenidos, se puede decir que las espinelas de MgGa_2O_4 son semiconductores con un band gap ancho que se encuentra entre 5.30 eV y 5.33 eV. A pesar de que los valores de la brecha prohibida reportados por otros autores se encuentran entre 4.74 y 4.90 eV, cabe señalar que esto sólo se presenta cuando la temperatura de sinterización supera 1200 °C. Mientras que, cuando se utilizan temperaturas inferiores se originan band gaps con valores más grandes (~5.36 eV, para la espinela de MgGa_2O_4) [20] [21]. Este fenómeno se debe a la propiedad de los semiconductores para que el valor del band gap tienda a disminuir a medida que aumenta la temperatura. La razón principal de este hecho es que cuando se aumenta la energía térmica, aumenta la amplitud de la vibración atómica, lo que conduce al aumento de la separación interatómica. A medida que aumenta el espacio interatómico, disminuye la energía potencial del electrón, lo que a su vez reduce el tamaño de la banda prohibida. [22]. Por tal motivo, en el presente trabajo se reportan bandas prohibidas con un valor elevado.

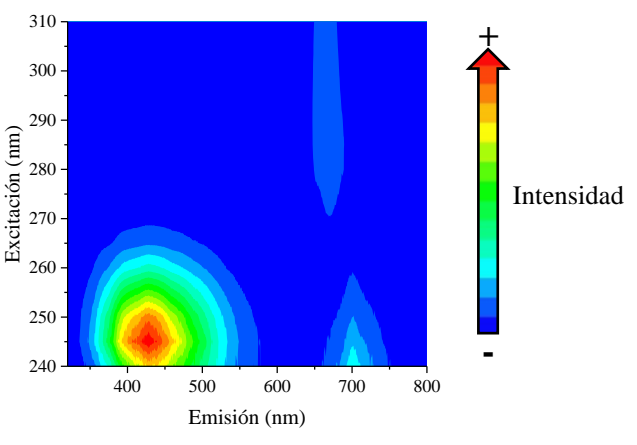
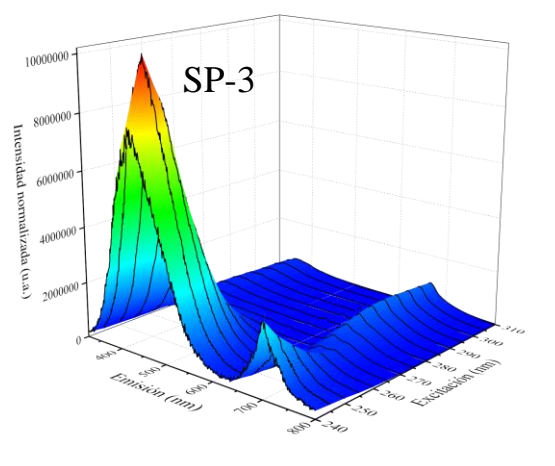
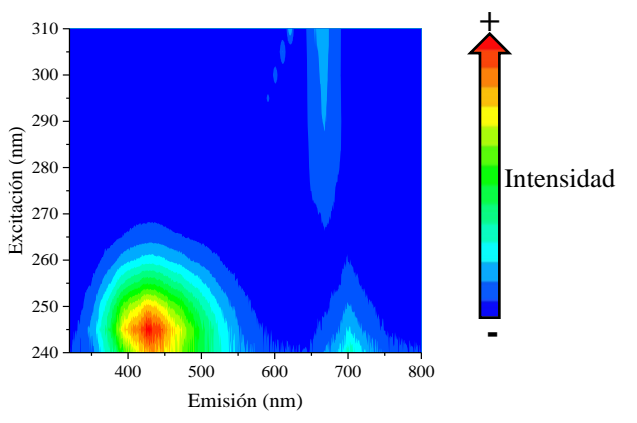
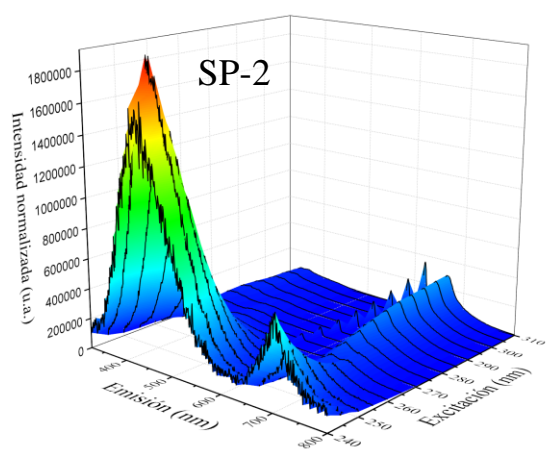
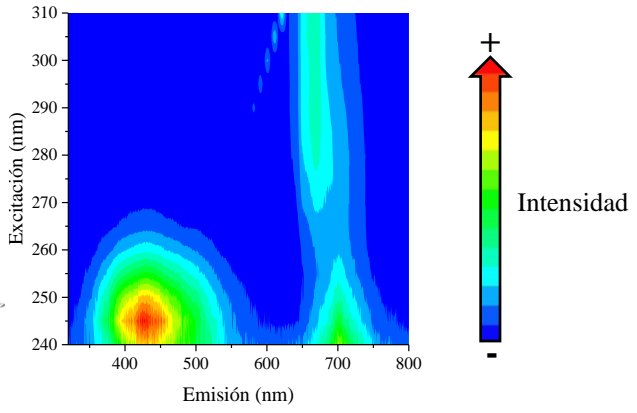
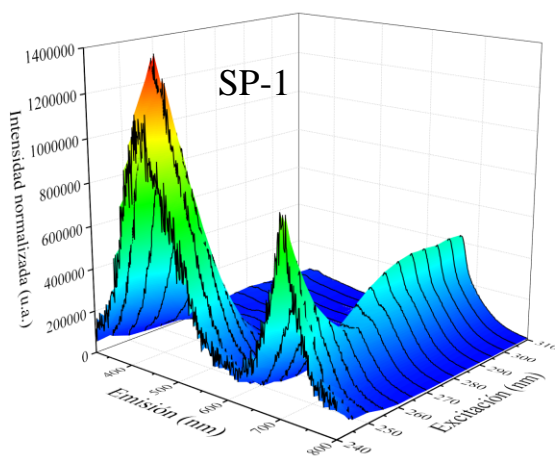
3.2.5 Evaluación de fotoluminiscencia

Las propiedades luminiscentes de los materiales obtenidos se estudiaron mediante las siguientes pruebas: espectroscopía de fotoluminiscencia, espectroscopía de excitación y luminiscencia en tiempo resuelto.

En la *Figura 3.8* se presentan los espectros de fotoluminiscencia en tres dimensiones y los mapas de contorno de las muestras SP-1, SP-2, SP-3 y SP-4. En estos análisis se incluyó al MgO con la finalidad de estudiar el efecto de este óxido en las muestras de interés. El espectro de excitación se midió en la región de 240 a 310 nm, mientras que el espectro de emisión se monitoreó de 320 a 800 nm.

Como se puede evidenciar en la *Figura 3.8*, todas las muestras presentan un comportamiento similar. El espectro de fotoluminiscencia de excitación contiene una amplia banda en la región ultravioleta (UV) y un pico intenso centrado a menor longitud de onda (240 ± 5 nm). En el espectro de fotoluminiscencia se puede ver una fuerte emisión azul centrada en aprox. 428 nm y otra cercana al infrarrojo en aprox. 700 nm. Diversos reportes sugieren que la emisión azul es originada por el centro de auto-activación del grupo octaédrico Ga-O de la espinela [23].

Cabe señalar que, el máximo de las bandas de emisión cambia de acuerdo con la longitud de onda de excitación. Esto indica la naturaleza compleja de la luminiscencia en los compuestos de MgGa_2O_4 , la cual se encuentra asociada con los defectos puntuales, por ejemplo, de vacancias de oxígeno o bien, por el grado de inversión de la espinela [24].



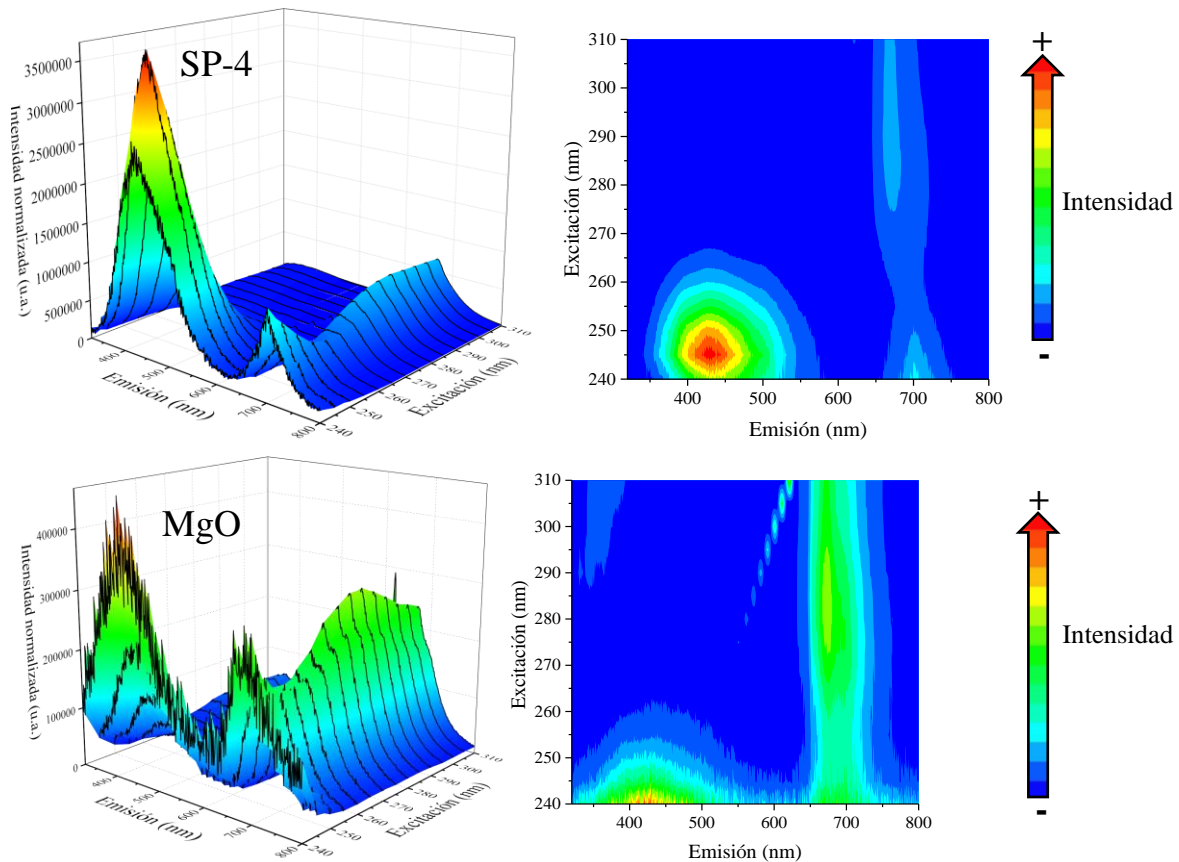


Figura 3.8 Izquierda: espectros 3D de fotoluminiscencia. Derecha: mapas de contorno. La excitación se midió en un intervalo de 240 a 310 nm, mientras que la emisión se evaluó en un intervalo de 320 a 800 nm.

Dado que, en todas las muestras se observa una mayor intensidad cuando se utiliza una longitud de onda de excitación de 245 nm, se prosiguió con una comparación de esta banda de emisión (*Figura 3.9*). Se puede observar que la intensidad de los picos centrados en 428 y 701 nm aumenta de forma drástica en la muestra SP-3.

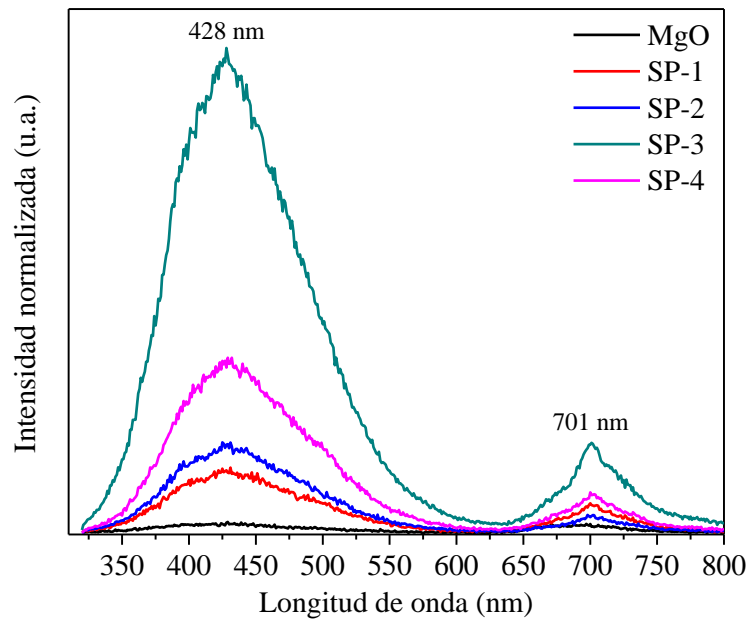


Figura 3.9 Espectro de fotoluminiscencia de los productos de calcinación, $\lambda_{EX}=245$ nm.

Bibliografía del capítulo 3

- [1] Bayu Wiyantoko & Puji Kurniawati (2015). Synthesis and characterization of hydrotalcite at different Mg/Al molar ratios, *Procedia Chemistry*, vol. 17, pp. 21–26.
- [2] Pecharsky V. J. & Peter Zavalij P. Y. (2005) *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, Springer.
- [3] Cavani, F., Trifiro, F. & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catal. Today* 11, 173–301.
- [4] G. M. Starukh, O. I. Oranska, Reconstruction of calcined Zn-Al layered double hydroxides during tetracycline adsorption, *Вісник Одеського національного університету. Хімія*.vol. 20, pp. 82-93, 2015.
- [5] Brown Theodore L., Lemay Jr., H. Eugene Bursten. *Química la ciencia central*, México: PEARSON EDUCACIÓN, 2014.
- [6] Manning, D. A. C. *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Journal of Soil Science*, vol. 2, pp. 1021-1095, 2007.
- [7] María A. Aramendía, Yolanda Avilés, Thermal decomposition of Mg/Al and Mg/Ga layered-double hydroxides: a spectroscopic study, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, pp. 1603–1607, 1999.
- [8] Shun Nishimura (2013). Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations, *Green Chem.*, vol. 15, pp. 2026–2042.
- [9] Esteban López Salinas, Enelio Torres García & Mayela García Sánchez, Thermal behavior of hydrotalcite-like $Mg_{1-x}Ga_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot m \cdot H_2O$ as a function of gallium content, *J. Phys. Chem Solids*, vol 58, pp. 919-925, 1997.
- [10] Zaira I. Bedolla-Valdeza, Sergio Ramirez-Solisa, Dynamic water vapor sorption on Mg (Ga³⁺) O mixed oxides: analysis of the LDH thermal regeneration process, *Thermochimica Acta*, vol. 553, 49– 53, 2013.
- [11] Grace S. Thomas, P. Vishnu Kamath, Reversible thermal behavior of the layered double hydroxides (LDHs) of Mg with Ga and In, *Materials Research Bulletin*, vol. 40, pp. 671–681, 2005.

- [12] Qing Zhao, Zhenhua Yan, Spinel: Controlled Preparation, Oxygen Reduction/Evolution Reaction Application, and Beyond, *Chem. Rev.*, vol. 117, pp. 10121–10211, 2017.
- [13] Kari Rissanen, *Advanced X-Ray Crystallography*, Finland: SPRINGER, 2012.
- [14] Katerina Zaharieva (2018). The effect of synthesis conditions on the physicochemical properties of magnesium aluminate materials, *Ceramics International*, vol. 44, pp. 326–332.
- [15] Amba Mondal (2016). Hydrothermal synthesis, structural and luminescent properties of a Cr³⁺ doped MgGa₂O₄ near-infrared long lasting nanophosphor, *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 82484–82495.
- [16] Yoshihiko Ohishi, Tomonori Kawabata, Mg–Fe–Al mixed oxides with mesoporous properties prepared from hydrotalcite as precursors: Catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation, *Applied Catalysis A: General*, vol. 288, pp. 220–231, 2005.
- [17] Evans, D.G., Slade, R.C.T. (2006). Layered double hydroxides. In: *Structure and Bonding*, Vol. 119. Springer, Berlin, Germany, pp. 1–87.
- [18] Xiang Cheng, Xinrui Huang, Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor, *Journal of hazardous materials*, vol. 177, pp. 516–523, 2010.
- [19] Zbigniew Galazka, Detlef Klimm, MgGa₂O₄ as a new wide Bandgap transparent semiconducting oxide: Growth and properties of bulk single crystals, *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, pp. 1455–1460, 2015.
- [20] N Basavaraju, S Sharma, Red persistent luminescence in MgGa₂O₄ : Cr³⁺; a new phosphor for in vivo imaging, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, pp 1-5, 2013.
- [21] Amba Mondal, Sourav Das and J. Manam, Hydrothermal synthesis, structural and luminescent properties of a Cr³⁺ doped MgGa₂O₄ near-infrared long lasting nanophosphor, *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 82484–82495, 2016.
- [22] K. P. O'Donnell & X. Chen, Temperature dependence of semiconductor band gaps, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, 2924–2926, 1991.

- [23] Seung Yong Bae, Synthesis of blue-light-emitting ZnGa_2O_4 nanowires using chemical vapor deposition, *Chem. Commun.*, pp. 1834–1835, 2014.
- [24] Andriy Luchchko & Oleh Kravets, Synthesis and luminescent properties of magnesium gallate spinel doped with Mn^{2+} and Eu^{3+} ions, *Phys. Status Solidi*, Vol. 14, pp. 1600146, 2017.

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

1. A partir del análisis de difracción de rayos X se verificó que los materiales preparados presentaron una estructura tipo hidrotalcita y sin la presencia de compuestos secundarios. Mediante el análisis de los parámetros de red, se comprobó la incorporación del galio en la estructura cristalina.
2. De acuerdo a los resultados encontrados en este trabajo, se recomienda determinar el pH de precipitación específico para cada relación molar con la finalidad de asegurar una mayor exactitud de los datos.
3. La estabilidad térmica de los materiales precursores se encuentra en función de su composición química. Sin embargo, para todos los casos estudiados en este trabajo es posible obtener la espinela MgGa_2O_4 mediante un tratamiento térmico a 900°C .
4. Dado que el EDS es una técnica puntual, se recomienda complementar este análisis mediante otras técnicas para asegurar la homogeneidad de las muestras.
5. Mediante el análisis de difracción de rayos X de los productos de calcinación se identificaron los picos característicos de la espinela de MgGa_2O_4 y MgO .
6. El orden de contenido de la espinela en los materiales preparados fue el siguiente SP-2>SP-1>SP-3>SP-4.
7. La atmósfera oxidante y el aumento paulatino de la temperatura durante el tratamiento térmico propiciaron la formación de MgO como producto intermediario para la obtención de MgGa_2O_4 .
8. El mecanismo de obtención de MgGa_2O_4 encontrado en el siguiente trabajo consta de los siguientes pasos: el HDLs se somete a un tratamiento térmico, en donde en primera instancia se forma MgO como producto intermediario. El tratamiento térmico continúa hasta que la estructura laminar se destruye por completo y los iones participantes se acomodan hasta formar una solución sólida $\text{MgGa}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$.