

## UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

#### INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS RENOVABLES

## TESIS

## **"EFECTO CATALIZADOR DEL ÓXIDO DE GALIO EN BIOGÁS"**

# QUE PARA OBTENER EL GRADO DE LICENCIAD@ EN INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

PRESENTA

ELIENAI CRUZ LÓPEZ

DIRECTOR(ES)

Dr. Héber Vilchis Bravo Dra. María del Rosario Herrera Rivera





UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS SECRETARÍA GENERAL DIRECCIÓN DE SERVICIOS ESCOLARES DEPARTAMENTO DE CERTIFICACIÓN ESCOLAR AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

> Lugar: Tuxtla Gutiérrez Fecha: 20 de octubre de 2021

#### C. Elienai Cruz López

Pasante del Programa Educativo de: Ingeniería en Energías Renovables

Realizado el análisis y revisión correspondiente a su trabajo recepcional denominado: Efecto catalizador del óxido de galio en biogás

En la modalidad de: Tesis profesional

Nos permitimos hacer de su conocimiento que esta Comisión Revisora considera que dicho documento reúne los requisitos y méritos necesarios para que proceda a la impresión correspondiente, y de esta manera se encuentre en condiciones de proceder con el trámite que le permita sustentar su Examen Profesional.

#### ATENTAMENTE

#### Revisores

Dra. Sandra Irene Eguía Eguía

Dra. Angélica Guadalupe Hernández Zanabria

Dr. Heber Vilchis Bravo

Firmas:

Ccp Expediente





"La ciencia se compone de errores que, a su vez, son los pasos hacia la verdad". Julio Verne (1828 - 1905)

#### Resumen

En este trabajo se presentan los resultados del estudio del efecto catalizador del óxido de galio en fase  $\beta$  monoclínico ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en un ambiente saturado con biogás desulfurado para reducir el porcentaje de CO<sub>2</sub>. Para esto se sintetizaron y caracterizaron películas delgadas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estas películas delgadas se obtuvieron por oxidación térmica controlada (OTC) sobre substratos de arseniuro de galio (GaAs). El trabajo experimental se desarrolló en los laboratorios del Instituto de Investigación e Innovación de Energías Renovables (IIIER) de la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas (UNICACH).

De igual manera, se diseñó y desarrolló una cámara de sensado que cumpliera con las necesidades del proyecto, permitiendo controlar el flujo para evaluar las concentraciones del biogás antes y después del proceso de catálisis, y controlar la temperatura para evaluar el efecto catalizador de la película delgada de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Este manuscrito de tesis se divide en cinco capítulos. En el primer capítulo se presentan los antecedentes, los objetivos del trabajo de investigación al igual que la justificación del mismo. En el capítulo dos se presenta el marco teórico donde se abordan los conceptos básicos del biogás, el estado cristalino de materiales sólidos, e igualmente técnicas de caracterización de materiales.

El capítulo tres contiene la descripción detallada de la metodología utilizada para la síntesis y caracterización estructural y morfológica de las películas delgadas, al igual que el diseño y desarrollo de la cámara de sensado, además se describe el proceso llevado a cabo para la evaluación del efecto catalítico de la película delgada.

En el capítulo cuatro se presentan, analizan y discuten los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las películas delgadas. Finalmente, en el capítulo cinco se presenta la conclusión general del trabajo y trabajos que se podrían realizar en un futuro para la continuidad del tema.

#### Abstract

This work presents the results of the study of the catalytic effect of gallium oxide in monoclinic phase  $\beta$  ( $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in an environment saturated with desulphurised biogas to reduce the percentage of CO<sub>2</sub>. For this, thin films of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were synthesized and characterized, these thin films were obtained by controlled thermal oxidation (OTC, for its acronym in Spanish) on gallium arsenide (GaAs) substrates. The experimental work was developed in the laboratories of the Renewable Energy Research and Innovation Institute (IIIER, for its acronym in Spanish) of the University of Sciences and Arts of Chiapas (UNICACH, for its acronym in Spanish).

Similarly, a sensing chamber was designed and developed to meet the needs of the project, allowing flow control to evaluate biogas concentrations before and after the catalysis process, and control the temperature to evaluate the catalyst effect of  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film.

This thesis manuscript is divided into five chapters. The first chapter presents the background, the objectives of the research work as well as the justification for it. Chapter two presents the theoretical framework that addresses the basic concepts of biogas, the crystalline state of solid materials, and also materials characterization techniques.

Chapter three contains a detailed description of the methodology used for the synthesis and characterization of thin films, as well as the design and development of the sensing chamber and the process carried out for the evaluation of the catalytic effect of thin film.

In the chapter four we present, analysis and discuss the results obtained. Finally, chapter five presents the general conclusion of the work and work that could be done in the future for the continuity of the theme.

#### Agradecimientos

Principalmente a Dios, por darme vida, sabiduría y las herramientas necesarias para lograr esta y muchas de mis metas.

A mis asesores, Dr. Héber Vilchis Bravo y Dra. María del Rosario Herrera Rivera. Por creer en mí, sin su ayuda no hubiese sido fácil cumplir este logro. Sus exhortaciones fueron siempre útiles en los mementos indicados. Ustedes formaron parte importante de mi vida y de este fruto académico. Muchas gracias por sus palabras de aliento, cuando más las necesite.

A mis revisores, Dra. Sandra Irene Eguía E. y Dra. Angélica Guadalupe Hernández Z. por sus sugerencias y el tiempo dedicado para poder culminar esta tesis.

A mi madre, María Lourdes López Chablé, la persona que siempre ha estado conmigo a lo largo de mi vida y en los momentos más difíciles durante mis largas horas de estudio. Sin tus consejos y restricciones no hubiese podido llegar hasta este punto en el que orgullosamente te dedico este logro.

A mis amados segundos padres, Julia Chablé Gutiérrez y Efraín López Chablé, por brindarme su apoyo incondicional y creer en mí.

A mis hermanos de vida, Aribetzaida López, Moisés Chablé y Marbel D. López, por ser mis compañeros de aventuras y travesuras y mi motivación para ser un buen ejemplo.

A mi padrino, Julio César Solís, quien incondicionalmente me brindo su apoyo.

A mi padre, Nelson Cruz Trejo, por ser la motivación que me impulsó a conseguir esta meta.

A Giselle Hernández Brenes y Darwin Francisco Suchiapa Olba, por permitirme trabajar con ustedes y haberme brindado sus conocimientos y guía en el laboratorio, por ser de las personas clave que me hicieron decidir por la investigación.

A José C. Pérez, Carlos A. Macias, Erik A. Marina, Miguel A. Pérez, Violeta Rodríguez y Ana L. Melchor; por brindarme su amistad estos años y por haber sido mi apoyo y motivación desde el inicio y a lo largo de la carrera.

A mis compañeros de generación, personal docente y administrativos de mi instituto por formar parte de mi vida estos años y de alguna manera ayudarme a lograr esta meta.

### Contenido

RESUMEN		2
ABSTRACT	Γ	
AGRADEC	IMIENTOS	4
ÍNDICE DE	FIGURAS	9
ÍNDICE DE	TABLAS	
ÍNDICE DE	GRÁFICAS	
CAPÍTUL	O I. INTRODUCCIÓN	
1.1 Inte	RODUCCIÓN	
1.2 ANT	TECEDENTES	
1.3 Pla	NTEAMIENTO DEL PROBLEMA	
1.4 Овл	ETIVOS	
1.4.1	Objetivo general	
1.4.2	Objetivos específicos	
1.5 JUST	TIFICACIÓN	
CAPÍTUL	O II. MARCO TEÓRICO	
2.1 BIO	GÁS	
2.1.1	Método de obtención	
2.1.2	Usos del biogás	
2.1.3	Procesos de purificación de biogás	
2.2 Est.	ADO CRISTALINO	
2.2.1	Sistemas cristalinos	
2.2.2	Redes de Bravais	
2.2.3	Simetría	
2.3 Óxi	DO DE GALIO	
2.3.1	Propiedades del $\beta$ - Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
2.4 Téc	NICAS DE CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURALES	
2.4.1	Difracción de rayos X	
2.5 Téc	NICAS DE CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICAS	
2.5.1	Microscopia electrónica de barrido	
2.5.1	Microscopia de Fuerza Atómica	
CAPÍTUL	O III. METODOLOGÍA	
3.1 Овт	TENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE BETA-GA2O3	40

3.1.1	Limpieza de substratos	40
3.1.2	Oxidación térmica	41
3.2 CAI	RACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE B- $GA_2O_3$	44
3.2.1	Caracterización por Difracción de Rayos X	44
3.2.2	Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido	45
3.2.3	Caracterización de Microscopía de Fuerza Atómica	46
3.3 Cái	MARA DE SENSADO	47
3.3.1	Diseño asistido por computadora	47
3.3.2	Resistencia térmica	48
3.3.3	Ensamblado de la cámara	50
3.4 Pru	JEBAS CON BIOGÁS	52
3.4.1	Obtención de biogás	52
3.4.2	Proceso de catálisis – Modo de empleo de la cámara de sensado	52
CAPÍTUI	O IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
0		
4.1 Sín	TESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE B- $GA_2O_3$	56
4.2 CAI	RACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE B- $GA_2O_3$	58
4.2.1	Caracterización estructural mediante difracción de rayos X	58
4.2.2	Caracterización morfológica, microscopía electrónica de barrido	62
4.2.3	Caracterización morfológica, microscopía de fuerza atómica	63
4.3 Efe	CTO CATALIZADOR DEL B-GA2O3 EN BIOGÁS	65
4.3.1	Pruebas sin películas delgadas	65
4.3.2	Pruebas con $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre substratos GaAs (1 0 0)	66
4.3.3	Pruebas con $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre substratos GaAs (1 1 1)	67
CAPÍTUI	OV, CONCLUSIONES	69
5.1 Cor	ICLUSIONES	69
5.2 TRA	ABAJOS A FUTURO	70
BIBLIOG	RAFÍA	71
ANEXOS		74
DDODUO	TOS OBTENIDOS	
PRODUC	105 0B1ENID05	
CURSO M	ETODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN, 2018	77
PRESENTA	CIONES DE POSTER, IMRC 2019	78
$CO_2 cc$	Italyst in biodigesters based on $Ga_2O_3$ thin films synthesized by thermal oxidation	78

Charge distribution and piezoelectric effect in cubic GaN films and polycrystalline GaN templates	79
ESCUELA AVANZADA DE FÍSICA, 2019	
TALLER MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA, 2019	
CURSO FUNDAMENTOS DE LA MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y EDS, 2020	
INFORME TÉCNICO DE CÁMARA DE SENSADO	
PRESENTACIONES ORALES, CONGRESO DE INGENIERÍA INDUSTRIAL 2021	
Diseño y construcción de cámara se sensado de biogás	84
Estudio de películas nano estructuradas de óxido de galio	84
ESTANCIA DE VERANO DELFÍN 2021	
PRESENTACIÓN DE POSTER, IMRC 2021	
Study of gallium oxide nanostructure films	86

## Índice de figuras

Figura 2.1. Procesos de generación de metano
Figura 2.2. Ejemplo del uso de biogás para generación de calor (Hernandez Portillo, 2021)
Figura 2.3. Ejemplo de generación de energía a partir de biogás (Vázquez Valencia, 2016).
Figura 2.4. Filtro sulfhídrico típico de biogás (Sánchez R. & García G., 2014) 24
Figura 2.5. Celda unidad del β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> creada en el programa Vesta®
Figura 2.6. Esquema de la ley de Bragg (Sanz Hervás, 1995)
Figura 2.7. Partes esenciales microscopio electrónico de barrido (Morris, 2010) 34
Figura 2.8. Componentes de un AFM (Morris, 2010)
Figura 2.9. Dependencia de la distancia entre la punta y la muestra de la amplitud de
oscilación y la retroalimentación Z (Copyright Park Systems, 2021)
Figura 2.10. Flexión en cantilever debido a las fuerzas de contacto repulsivas (Copyright
Park Systems, 2021)
Figura 2.11. Ejemplo de modo Tapping en AFM (Copyright Park Systems, 2021) 38

Figura 3.1. Limpieza del substrato en baño ultrasónico 40
Figura 3.2. Reactor de oxidación térmica
Figura 3.3. Celda unidad de GaAs. a) orientación (1 0 0) y b) orientación (1 1 1) 42
Figura 3.4. Vista al interior del horno tubular en la rampa de crecimiento
Figura 3.5. Difractómetro de rayos X marca Rigaku modelo Ultima IV.
a) Vista interna, b) Vista externa
Figura 3.6. Microscopio electrónico de barrido modelo JSM-7800F de la UPChiapas. 45
Figura 3.7. Microscopio de fuerza atómica modelo Park-XE7.
a) Vista externa, b) Vista interna
Figura 3.8. Diseño de la cámara de sensado. Vista isométrica mediante SolidWorks®.47
Figura 3.9. Resistencia cerámica

Figura 3.10. Evaluación de resistencia cerámica. a) Fuente de alimentación,	
b) Termómetro infrarrojo	. 49
Figura 3.11. Tapa de teflón diseñada para la cámara de sensado	. 50
Figura 3.12. Cámara de sensado	. 51
Figura 3.13. Ejemplo de biodigestores del IIIER	. 52
Figura 3.14. Proceso de medición del efecto catalítico. a) Equipo de medición	
de gases GEM™ 5000 marca LANDTEC	. 53

Figura 4.1. Estructura en la superficie de GaAs. a) orientación (100) y b) (111)	56
Figura 4.2. Esquema del proceso de crecimiento del óxido de galio, para	
substratos GaAs orientación a) (1 0 0) y b) (1 1 1)	57
Figura 4.3. Muestras de películas delgadas de Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , sobre substratos GaAs	
orientación a) (1 0 0) y b) (1 1 1)	58
Figura 4.4. Imagen SEM muestra M1 x15000	62
Figura 4.5. Imagen SEM M1, acercamiento x30000	63
Figura 4.6. Morfología en 3D de β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dado por AFM	64

Figura A.1. D	Diagrama de	limpieza de	e substratos	74
---------------	-------------	-------------	--------------	----

## Índice de tablas

Tabla 2.1. Propiedades del Biogás. (Balat, 2009)	. 18
Tabla 2.2. Parámetros de celda unidad según el sistema cristalino (Garric, 1979)	. 25
Tabla 2.3. Redes de Bravais	. 26
Tabla 2.4. Propiedades de β-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Stepanov 2016.)	. 31

Tabla 4.1. Muestras obtenidas de la síntesis de OTC5	57	
--	----	--

## Índice de gráficas

Gráfica 3.1. V	ariación de la temperatura de la resistencia cerámica respecto	
al voltaje su	uministrado	19

Gráfica 4.1. Difractograma de $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sintetizado mediante OTC sobre GaAs (1 0 0)	1.59
Gráfica 4.2. Difractograma de M7 As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sintetizado mediante OTC sobre (1 1 1)	61
Gráfica 4.3. Concentración de gases, Pruebas sin película delgadas de $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65
Gráfica 4.4. Concentración de gases, Pruebas con películas de $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre	
substratos GaAs (1 0 0)	66
Gráfica 4.5. Concentración de gases, Pruebas con películas de $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre	
substratos GaAs (1 1 1)	67

Gráfica A.1. Rampas de oxidación térmica controlada	74
Gráfica A.2. Difractograma de muestras $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre substratos GaAs (1 0 0)	75
Gráfica A.3.Difractograma de muestras $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre substratos GaAs (1 1 1)	75

Capítulo I Introducción

#### Capítulo I. Introducción

#### 1.1 Introducción

Varios autores han reportado trabajos sobre la síntesis de óxido de galio (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mediante diferentes técnicas de crecimiento, tales como: sputtering (Chang, et al., 2014), laser ablation (Hu, Li, Meng, Lee, & Lee, 2002), oxidación térmica (Galván, et al., 2016), epitaxia por haz molecular (Oshima, et al., 2008), deposito química de vapor (Kumar, Tessarek, Christiansen, & Singh, 2014), entre otras. El Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un óxido semiconductor con un amplio ancho de banda, cuenta con cinco fases o polimorfos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\varepsilon$ ) donde la fase más estable es la fase  $\beta$  (beta), para la síntesis de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fase  $\beta$  se pueden usar substratos nativos (otras fases de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o ajenos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si, GaAs, TiO<sub>2</sub>, MgO, etc.) para obtener tanto películas policristalinas o monocristalinas, así como nanoestructuras de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La fase  $\beta$  de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una estructura monoclínica centrada en la base que ofrece alta estabilidad química; por lo que es un semiconductor adecuado para dispositivos electrónicos y optoelectrónicos en aplicaciones de potencia y alta frecuencia (Stepanov, Nikolaev, Bougrov, & Romanov, 2016).

También se han estudiado las propiedades eléctricas de las películas delgadas de  $Ga_2O_3$  para el desarrollo de sensores de gas (Liu, et al., 2008). En este trabajo, proponemos el uso de una película nanoestructurada de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador en la producción de biogás producido en biodigestores para reducir los niveles de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que es el principal componente no deseado en el biogás en aplicaciones de combustión.

En este trabajo, se obtuvieron películas de β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica de oxidación térmica controlada, la cual se llevó a cabo en un reactor home made a presión atmosférica. Se utilizó como substrato arseniuro de galio (GaAs) en dos orientaciones preferenciales (0 0 1) y (1 1 1); la síntesis se realizó con diferentes rampas de temperatura, que van desde 400 a 800 °C. Las características estructurales de las muestras se determinaron mediante difracción de rayos X (XRD, sus siglas en inglés *X-Ray Diffraction*), microscopía electrónica de barrido 13

(SEM, sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*) y microscopía de fuerza atómica (AFM, sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*).

Para la evaluación de las películas de  $Ga_2O_3$  como catalizador, (cuando interacciona con el biogás) se desarrolló una cámara de sensado. El diseño de la cámara de sensado se realizó mediante SolidWorks®, el cual consistió en un sistema aislado con control de flujo de biogás y control de temperatura de la resistencia. Las películas de  $Ga_2O_3$  se suspenden al centro de la cámara para evaluar su efecto catalítico con biogás a diferentes temperaturas. Nuestros resultados indican una gran disminución del  $CO_2$  al incrementar la temperatura con la presencia del  $Ga_2O_3$ .

#### 1.2 Antecedentes

El biogás es un gas combustible que se puede obtener de desechos orgánicos a partir de una digestión anaeróbica, una de sus características es que debido a su composición tiene características similares al gas natural, dicho gas está compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono casi por partes iguales, sin embargo, el dióxido de carbono es un gas no combustible que debido a su alta concentración le resta poder calorífico al biogás.

En 2017, se estudiaron diferentes sistemas para la captura de dióxido de carbono en plantas de biogás de las cuales, el mejor sistema fue aquel que proporciona un mayor beneficio. Dicho sistema consiste en capturar  $CO_2$  de gas crudo y producir biometano (biogás con bajo concentrado de  $CO_2$ ), una de las principales ventajas que tiene el sistema es la producción del biometano a bajo costo (Lia, Tanb, Ditarantoc, Yanbd, & Yue, 2017) y a sus diferentes usos como gas combustible.

Por otro lado, en 2007 Hou y sus colaboradores, estudiaron la propiedad fotocatalítica del  $Ga_2O_3$  en tres de sus polimorfos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) demostrando que las actividades fotocatalíticas de  $\beta$ - $Ga_2O_3$  presentaron mejores resultados gracias a su estructura cristalina. Así mismo, concluyeron que las razones de las diferencias en la actividad fotocatalítica de los polimorfos

de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se discuten en términos de cristalinidad, estructura geométrica y propiedades electrónicas de los polimorfos.

En 2016 C. Galván y sus colaboradores, presentaron un nuevo método de obtención de  $Ga_2O_3$ sobre de substratos GaAs mediante proceso térmico en atmosfera saturada de oxígeno a presión atmosférica. Aprovechando la desorción de arsénico de la superficie de los substratos GaAs lo que permite tener una fuente nativa de galio.

A pesar de que se sabe de la propiedad catalizadora del  $Ga_2O_3$  en fase  $\beta$ , no se ha investigado adecuadamente su aplicación como catalizador en biogás, por otro lado, la eliminación de  $CO_2$  en biogás se encuentra altamente investigada pero no se ha investigado la utilización de óxidos semiconductores en este ámbito, por tanto, en este trabajo se pretenden analizar las propiedades catalíticas del  $Ga_2O_3$  para así corroborar su potencial en esta aplicación.

#### 1.3 Planteamiento del problema

La producción de biogás, ya sea en pequeña o gran escala, sólo es factible en determinados lugares en los que abundan las materias primas. Las zonas rurales ofrecen las mejores ubicaciones para construir plantas de biogás, sin embargo, el producto obtenido no es del todo aplicable en sistemas de combustión debido a que contiene grandes concentraciones de  $CO_2$  el cual disminuye considerablemente el poder calorífico del biogás, para eliminar este y otros gases se requieren diversos tratamientos, los cuales pueden ser costosos o de difícil acceso.

#### 1.4 Objetivos

#### 1.4.1 Objetivo general

Analizar las propiedades del óxido de galio como catalizador en el proceso de *eliminación* de CO<sub>2</sub> para su aplicación en la *purificación* de biogás.

#### 1.4.2 Objetivos específicos

- 1. Sintetizar óxido de galio en su fase  $\beta$  (más estable) mediante oxidación térmica controlada.
- 2. Diseñar un dispositivo que permita evaluar el efecto catalítico de películas delgadas en presencia del biogás, con control de temperatura.
- 3. Determinar el efecto catalítico del óxido de galio para disminuir niveles de CO<sub>2</sub>.

#### 1.5 Justificación

Es necesaria la investigación de nuevos materiales que se adapten mejor a los requerimientos del poder calorífico del biogás para el óptimo desarrollo de la ciencia de los materiales, la mejora de los biocombustibles y por ende la preferencia del uso de energías renovables frente a las no renovables.

Se conoce que el óxido de galio en fase  $\beta$  tiene buenas propiedades catalíticas sin embargo se ha investigado para distintas aplicaciones excepto como catalizador en la eliminación o disminución de concentración de CO<sub>2</sub> en biogás. Por ello este trabajo ayudará en el estudio y mejora del gas combustible renovable.

Capítulo II Marco teórico

#### Capítulo II. Marco teórico

#### 2.1 Biogás

El biogás es un gas combustible generado a partir de la digestión orgánica en condiciones anaeróbicas por una población mixta de microorganismos ya sea en medios naturales o en dispositivos específicos (biodigestores) (Wantanee & Sureelak, 2004). Generalmente este gas contiene entre un 55% y un 65% de metano (CH<sub>4</sub>) y entre un 45% y un 35% de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), así como pequeñas cantidades de otros gases, y por lo general, tiene un poder calorífico de 21 a 24 MJ / m<sup>3</sup> (Bond & Templeton, 2011). Así mismo, la composición del biogás y sus propiedades depende de las materias primas con la que es generado. En la Tabla 2.1 se presentan una recopilación de las propiedades del biogás.

Composición típica del metano (% volumétrico)				
Metano (CH <sub>4</sub> )	55 - 65			
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	35 - 45			
Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S)	0 - 1			
Nitrógeno (N <sub>2</sub> )	0 – 3			
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0 - 1			
Oxígeno (O <sub>2</sub> )	0 - 2			
Amoniaco (NH <sub>3</sub> )	0 – 1			
Propiedades típicas del biogás				
Punto de ignición	700 °C			
Densidad (base seca)	1,2 kg/m <sup>3</sup>			
Poder calorífico	$5,0-7,5 \text{ kWh/m}^3$			

Tabla 2.1. Propiedades del Biogás. (Balat, 2009)

Además, se debe considerar que la composición dependerá del substrato a partir del cual se obtiene el biogás (aguas residuales, vertederos, residuos agrícolas y ganaderos, subproductos carbonatados de la industria, etc.), así como de los parámetros del proceso de digestión (temperatura, pH, tiempo de residencia, etc.).

#### 2.1.1 Método de obtención

El biogás, es el gas generado por la digestión orgánica en condiciones anaeróbicas por una población mixta de microorganismos, es una fuente de energía alternativa, que se ha comenzado a utilizar tanto en zonas rurales como industriales al menos desde 1958 (Wantanee & Sureelak, 2004).

Los componentes del biogás dependen del proceso de digestión, pero predominan el CH<sub>4</sub> y el CO<sub>2</sub>. Sin embargo, el CH<sub>4</sub> es el componente responsable principalmente de su valor calorífico típico de 21 - 24  $MJ/m^3$  (Dimpl, 2010). Para la generación de metano en biodigestores son requeridos cuatro procesos, los cuales se presentan en la Figura 2.1.



Figura 2.1. Procesos de generación de metano.

El primer proceso es la **hidrólisis**, durante este proceso las enzimas extracelulares degradan carbohidratos complejos, proteínas y lípidos en sus unidades constituyentes. Como resultado se producen compuestos solubles más sencillos (aminoácidos, azúcares y ácidos grasos de cadena larga).

Luego, en el proceso de **acidogénesis** se metabolizan los compuestos solubles mediante las bacterias acidogénicas dando lugar, principalmente, a ácidos grasos de cadena corta, alcoholes, hidrógeno, dióxido de carbono y otros productos intermedios.

Posteriormente en la **acetogénesis** los ácidos grasos de cadena corta son transformados en ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono, mediante la acción de los microorganismos acetogénicos.

Las bacterias facultativas que median estas reacciones agotan el oxígeno residual en el digestor, produciendo así las condiciones adecuadas para la etapa final: **metanogénesis**, donde las bacterias anaeróbicas obligatorias controlan la producción de metano a partir de productos de acidogénesis. Los digestores anaeróbicos están diseñados típicamente para operar en las zonas de temperatura mesofílica (20 - 40 °C) o termofílica (por encima de 40 °C) (Bond & Templeton, 2011).

#### 2.1.2 Usos del biogás

Existen diversas opciones para la utilización del biogás. Dentro de éstas destacan la producción de calor, generación de electricidad o elemento combustible de vehículos. Así mismo, las plantas productoras de biogás más grandes pueden llegar a suministrar el biogás en las redes de gas doméstico.

#### 2.1.2.1 Producción de calor

Este es el uso más simple del biogás ya que se busca la obtención de energía térmica (calor) como fue el caso de Hernández Portillo (Hernandez Portillo, 2021) que diseñó un sistema generador de calor, utilizando mezcla de hidrógeno-biogás como combustible tal como se muestra en la Figura 2.2, además se han realizado modificaciones como acoplamientos con estufas a base de leña y biogás (Antuñez Collins, 2019). En aquellos lugares donde los combustibles son escasos, los sistemas pequeños de biogás pueden proporcionar la energía calorífica para actividades básicas como cocinar y calentar agua.



Figura 2.2. Ejemplo del uso de biogás para generación de calor (Hernandez Portillo, 2021)

#### 2.1.2.2 Generación de electricidad o combinación de calor y electricidad

Los sistemas combinados de calor y electricidad utilizan la electricidad generada por el combustible y el calor residual que se genera. Algunos sistemas combinados producen principalmente calor y la electricidad es secundaria. Otros sistemas producen principalmente electricidad y el calor residual se utiliza para calentar el agua del proceso, como en el caso de Vázquez Valencia (Vázquez Valencia, 2016) que utilizó principalmente la generación de electricidad a partir de biogás para proporcionar electricidad como se presenta en la Figura 2.3. En ambos casos, se aumenta la eficiencia del proceso en contraste si se utilizara el biogás sólo para producir electricidad o calor (Varnero Moreno, 2011).



Figura 2.3. Ejemplo de generación de energía a partir de biogás (Vázquez Valencia, 2016).

Donde: 1. Almacenamiento de biogás a alta presión, 2. Tubería de inyección, 3. Gasificador, 4. Reductor de presión, 5. Mezclador, 6. Paso de combustible, 7. Arrancador manual, 8. Salida de energía eléctrica CA, 9. Motor Generador.

#### 2.1.2.3 Combustible para automóviles

El uso del biogás como combustible de automóviles es posible y en la realidad se ha empleado desde hace bastante tiempo. Para esto, el biogás debe tener una calidad similar a la del gas natural, para usarse en vehículos que se han acondicionado para el funcionamiento con gas natural. La mayoría de vehículos de esta categoría han sido equipados con un tanque de gas y un sistema de suministro de gas, además del sistema de gasolina normal de combustible (Varnero Moreno, 2011).

Sin embargo, su difusión está limitada por una serie de problemas:

- El gas por su volumen debe ser almacenado en contenedores cilíndricos de alta presión (200 a 300 bar); este tipo de almacenamiento implica que el mismo deba ser purificado antes de su compresión.
- La conversión de los motores es costosa (instalación similar a la del gas natural) y el peso de los cilindros disminuye la capacidad de carga de los vehículos.
- La falta de una adecuada red de abastecimiento y la energía involucrada en la compresión a gran escala de este tipo de uso.

#### 2.1.3 Procesos de purificación de biogás.

El biogás (considerando CH<sub>4</sub> - CO<sub>2</sub>) no es absolutamente puro, puesto que contiene otros gases (en menores cantidades). Todas estas impurezas deben ser removidas dependiendo del tipo de utilización que tendrá el biogás. La purificación del biogás es importante por dos razones principales; la primera es para aumentar el poder calorífico del biogás y, la segunda es para poder cumplir los requerimientos de algunas aplicaciones del gas (motores, calderas, celdas de combustible, vehículos, etc.). Un tratamiento completo implica que se elimina gran parte del CO<sub>2</sub>, vapor de agua y otros gases traza del biogás (Varnero Moreno, 2011).

#### 2.1.3.1 Remoción de CO<sub>2</sub>

El procedimiento para la remoción de CO<sub>2</sub> debe escogerse según los siguientes criterios:

- Concentración mínima requerida
- Bajo consumo de material absorbente o adsorbente
- Que no genere impactos ambientales significativos
- Que sea fácilmente disponible y a bajo costo

La adsorción de CO<sub>2</sub> sobre sólidos tales como carbón activado o tamices moleculares es factible, estos procesos pueden no ser costo-efectivos debido a las altas temperaturas y presiones asociadas requeridas. La separación criogénica es otro proceso posible, mediante este proceso se puede obtener un metano de hasta 97% de pureza, pero el proceso requiere altas inversiones iniciales (Varnero Moreno, 2011).

#### 2.1.3.2 Desulfuración

El sulfuro de hidrógeno en combinación con el vapor de agua en el biogás crudo, puede formar ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) debido a que este corroe las partes metálicas, hace que el tiempo de vida útil de los equipos sea más corto y provoca que el olor del biogás se convierta en contaminación. Regularmente se utiliza óxido de hierro como se observa en la Figura 2.4 el cual remueve el H<sub>2</sub>S transformándolo en sulfuro de hierro (Sánchez R. & García G., 2014).



Figura 2.4. Filtro sulfhídrico típico de biogás (Sánchez R. & García G., 2014).

#### 2.2 Estado cristalino

Lo materiales cristalinos son sólidos en los que sus componentes se repiten de manera ordenada y equivalente, la distribución en el espacio muestra relaciones de simetría, siendo la propiedad característica y relevante del medio cristalino "ser periódico". Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal se define como celda unidad (Cortes Hernández, Albeiro Valencia, & Martínez Yepes, 2006).

#### 2.2.1 Sistemas cristalinos

Un nivel creciente de simetría origina relaciones entre los diferentes parámetros de celda y da lugar a los **7 sistemas cristalinos** (Garric, 1979), los cuales se muestran en la Tabla 2.2.

Sistema cristalino	Parámetros de celda unidad
Triclínico	$a \neq b \neq c \ \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	$a \neq b \neq c \ \alpha = \gamma = 90^{\circ} \ \beta \neq 90^{\circ}$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c \ \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Tetragonal	$a = b \neq c \ \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$
Trigonal	$a = b = c \ \alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$
Hexagonal	$a = b \neq c \ \alpha = \beta = 90^{\circ} \ \gamma = 120^{\circ}$
Cúbico	$a = b = c \ \alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$

Tabla 2.2. Parámetros de celda unidad según el sistema cristalino (Garric, 1979).

Para determinar completamente la estructura cristalina elemental de un sólido, además de definir la forma geométrica de la red, es necesario establecer las posiciones en la celda de los átomos o moléculas que forman el sólido cristalino; lo que se denominan **puntos reticulares** (Garric, 1979):

• Tipo P. Se denomina primitiva y tiene puntos de red en los vértices de la celda.

- Tipo I. Red centrada en el interior. Esta presenta puntos de red en los vértices de la celda y en el centro de la celda.
- Tipo F. Red centrada en todas las caras. Presenta puntos de red en los centros de todas las caras, así como en los vértices.
- Tipo C. Red centrada en la base. Una red tipo C se refiere al caso en el que la simetría traslacional coloca puntos de red en los centros de las caras delimitados por las direcciones a y b, así como en el origen.

#### 2.2.2 Redes de Bravais

Combinando los 7 sistemas cristalinos con las disposiciones de los puntos reticulares mencionados, se obtendrían 28 redes cristalinas posibles. En realidad, como puede demostrarse, solo existen **14 configuraciones** básicas, ver Tabla 2.3, pudiéndose obtener el resto a partir de ellas. Estas estructuras se denominan redes de Bravais (Cortes Hernández, Albeiro Valencia, & Martínez Yepes, 2006).

Sistema cristalino		Redes de	Bravais
Triclínico	$\mathbf{P}$		
Monoclínico	$\mathbf{P}$	C	
Ortorrómbico	P	C	B F

Tabla 2.3. Redes de Bravais.



#### 2.2.3 Simetría

Además de la simetría traslacional existen elementos de simetría. Estos elementos son:

- Centro de inversión
- Plano de reflexión
- Ejes de rotación de orden 2, 3, 4 y 6.
- Ejes de rotación-inversión de orden 3, 4 y 6.

Los elementos de simetría anteriores pueden coexistir en una estructura cristalina dando lugar a lo que se conoce como grupo puntual de simetría. Existen **32 grupos de simetría** y el nombre alude a que las operaciones asociadas forman un grupo matemático y los elementos tienen un punto en común que no se mueve al realizar las operaciones (Garric, 1979).

Cuando se acoplan traslación con los ejes de rotación y planos de simetría surgen nuevos elementos de simetría: ejes helicoidales y planos de deslizamiento. Cuando se combinan los 32 grupos puntuales de simetría con los elementos de simetría traslacional y las 14 redes de Bravais se obtienen los **230 grupos espaciales de simetría** posibles. Estos grupos determinan los tipos y posiciones de los elementos de simetría que son posibles para una estructura cristalina (Garric, 1979).

Los puntos de red que muestran la simetría traslacional de una estructura pueden ser conectados mediante los planos de red. Cada plano pertenece a un conjunto de planos equiespaciados que contienen todos los puntos de red. Estos planos se nombran usando los índices de Miller. Estos índices se designan convencionalmente h, k, y l se escriben entre paréntesis (h, k, l). La separación de los planos se conoce con el término de espaciado dhki. La relación entre el espaciado d y los parámetros de red puede determinarse geométricamente y depende del sistema cristalino (Cortes Hernández, Albeiro Valencia, & Martínez Yepes, 2006).

#### 2.3 Óxido de Galio

El óxido de Galio<sup>1</sup> (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pertenece a la familia de óxidos semiconductores transparentes o TCO (por sus siglas en inglés *Transparent Conductive Oxide*), presenta cinco fases o polimorfos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\varepsilon$ ) los cuales son diferentes no sólo en su grupo de espacio cristalino sino también en el número de coordinación de iones Ga.

Todas estas fases del óxido de galio pueden ser preparadas bajo condiciones específicas. La fase  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es romboédrica y puede ser sintetizada calentando GaO (OH) en el aire a temperaturas que van desde los 450 °C hasta los 550 °C. La fase  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una estructura monoclínica y se puede obtener horneando cualquiera de los otros polimorfos del material en el aire a temperaturas suficientemente altas. Respecto a los otros polimorfos, no se tiene datos suficientes ya que han resultado difíciles de sintetizar por su naturaleza poco cristalina (Stepanov, Nikolaev, Bougrov, & Romanov, 2016).

#### 2.3.1 Propiedades del $\beta$ - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El óxido de galio en fase  $\beta$  ( $\beta$ - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) presenta una estructura cristalina monoclínica centrada en la base perteneciendo al grupo espacial de simetría C<sub>2/m</sub>, donde los iones de oxígeno están en una disposición de empaque cúbico distorsionada y los iones de galio están en sitios tetraédricos y octaédricos distorsionados como se muestra en la Figura 2.5, permitiendo que sea reproducible

Así mismo, es un semiconductor con alto ancho de banda alrededor de 4.9 eV a temperatura ambiente (T= 300 K) por lo cual resulta ser un material ópticamente transparente en el visible y el ultravioleta (hasta  $\approx$  260 nm), también tiene un índice de refracción de n  $\approx$  2.

<sup>1</sup> Esta unidad sobre Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está basada en el trabajo (Stepanov, Nikolaev, Bougrov, & Romanov, 2016)



*Figura 2.5. Celda unidad del*  $\beta$ *-Ga*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> *creada en el programa Vesta*®*.* 

La estabilidad térmica del material es constante en todo el rango de temperatura hasta el punto de fusión de 1780 °C, lo cual hace posible la producción de cristales y películas epitaxiales por procesos de altas temperaturas. Para la obtención del  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es necesario temperaturas mayores a 700 °C.

Dentro de los métodos de síntesis del material resaltan los siguientes sputtering (Chang, et al., 2014), laser ablation (Hu, Li, Meng, Lee, & Lee, 2002), oxidación térmica (Galván, et al., 2016), epitaxia por haz molecular (Oshima, et al., 2008), deposición química de vapor (Kumar, Tessarek, Christiansen, & Singh, 2014). La mayoría de estas técnicas son complicados de realizar ya sea por el costo de los reactivos y/o por los equipos necesarios para poder realizar el proceso, sin embargo, dentro de estas también existen técnicas mas accesibles que no necesitan tantos equipos ni reactivos tan costosos como en el caso de la oxidación térmica. En la Tabla 2.4 se recopilan las principales propiedades de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Propiedad	Valor				
Estructura cristalina	Monoclínica				
Grupo de simetría	$C_{2/m}$				
Parámetros de red					
a	12.214 Å				
b	3.0371 Å				
c	5.7981 Å				
β	103.83°				
α=γ	90°				
Densidad	5.95 g/cm <sup>3</sup>				
Ancho de banda	$4.85\pm0.1\ eV$				
Punto de fusión	1780 °C				
Calor específico	0.56 Jg <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup>				
Conductividad térmica					
[100]	10.9±1.0 W/mK				
[-201]	13.3±1.0 W/mK				
[001]	14.7±1.5 W/mK				
[110]	27.0±2.0 W/mK				
Índice de refracción a $\lambda = 532$ nm					
[010]	1.9523				
⊥[100]	1.9201				

Tabla 2.4. Propiedades de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Stepanov 2016.)

#### 2.3.1.1 Aplicación catalítica

Se ha informado de que el óxido de galio tiene actividad catalítica para diversas reacciones químicas, la actividad catalítica de  $Ga_2O_3$  se ha atribuido a las características estructurales únicas de los cationes de superficie no saturada coordinativamente  $Ga^{3+}$ , que se considera crucial para la activación de hidrocarburos en la atmósfera de  $CO_2$ . Las propiedades catalíticas de  $Ga_2O_3$  están fuertemente influenciadas por el polimorfismo (Stepanov, Nikolaev, Bougrov, & Romanov, 2016).

La actividad catalítica de  $\beta$ - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue la más alta entre otros polimorfos en reacciones como la deshidrogenación de propano a propeno (Zheng, Hua, Yue, & Gao, 2005) y la oxidación de hidrocarburos (Hou, et al., 2007). Como ha sido señalado por Zheng Hua, Yue, & Gao 2005, la reactividad de los polimorfos se correlaciona con la acidez superficial, por lo que se puede concluir que la densidad del sitio del ácido superficial probablemente juega un papel decisivo en la catálisis.

Se sabe que los iones Ga tetraédricos existen en la estructura de  $\beta$ - y  $\gamma$ - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y seguramente son la fuente de la acidez de Lewis (es decir una especie química que contiene un orbital vacío).  $\beta$ - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el catalizador más activo porque tiene la mayor densidad del sitio ácido superficial, mientras que las actividades de los otros polimorfos son similares, pero más bajas, debido a su reducida densidad del sitio ácido superficial. (Stepanov, Nikolaev, Bougrov, & Romanov, 2016).

#### 2.4 Técnicas de caracterización estructurales

#### 2.4.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos.

El método de difracción de rayos X en general es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector de la radiación X y los átomos de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg, ver Figura 2.6, (Sanz Hervás, 1995).



Figura 2.6. Esquema de la ley de Bragg (Sanz Hervás, 1995).

Esta establece que los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda:  $n\lambda = 2dsin\theta$ .

#### 2.5 Técnicas de caracterización morfológicas

#### 2.5.1 Microscopia electrónica de barrido

El funcionamiento, del microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*) radica en que se reduce el diámetro de un haz de electrones hasta hacerse casi puntual por una serie de lentes electromagnéticas. El haz electrónico (puntual) es desplazado sobre toda la superficie de la muestra explorándola punto por punto (Renau-Piqueras & Faura, 1994). En la Figura 2.7 se presenta un esquema de las partes esenciales de SEM.



de barrido (Morris, 2010).

La técnica del SEM consiste en colocar la muestra en la cámara de vacío. De manera inmediata se enciende el emisor de electrones para bombardear la muestra. Los electrones viajan a través del arreglo de lentes diseñados para obtener un haz convergente de electrones. Las bobinas ubicadas bajo el arreglo de lentes dirigen al haz de electrones de izquierda a derecha y de arriba a abajo de tal forma que se realiza un barrido en toda la superficie de la muestra que se encuentra en la base de la cámara de vacío. Los electrones que golpean la muestra salen difractados hacia el detector. Este último capta esa señal y la manda a un procesador donde se convierte en imagen (Morris, 2010)
#### 2.5.1 Microscopia de Fuerza Atómica

En el microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en ingles *Atomic Force Microscopy*) se emplea una viga flexible en voladizo (cantiléver) que tiene, en su extremo libre, una punta del orden de nanómetros como se muestra en la Figura 2.8.

La viga tiene una constante de resorte del orden de 1 N/m y cuando la punta se acerca lo suficiente a la superficie de un material comienza una interacción entre la punta y la superficie debida a las fuerzas de atracción y repulsión. La fuerza de interacción entre la punta y la superficie de la muestra ocasiona pequeñas deflexiones de la viga siguiendo la ley de Hooke. Estas deflexiones son detectadas empleando distintos modos, el modo de contacto intermitente es uno de los más usados junto con el modo de contacto y el modo de no contacto (Morris, 2010).



Figura 2.8. Componentes de un AFM (Morris, 2010).

#### 2.5.1.1 Modos de operación para imagen AFM.

Existen diversas marcas y modelos de AFM, sin embargo, el modelo Park-XE7 de la marca Park System, cuentan con una amplia gama de modos de escaneo para que pueda recopilar una amplia gama de tipos de datos de manera precisa y eficiente, a continuación, se explicaran algunos de sus modos de operación. Este equipo de caracterización abarca desde el modo sin contacto que conserva la nitidez de la punta y la integridad de la muestra hasta la microscopía de fuerza magnética avanzada.

## 2.5.1.1.1 Modo verdadero no contacto (en inglés, True Non-Contact<sup>™</sup> Mode)

El modo True Non-Contact conserva la nitidez de la punta y la superficie de la muestra, y puede obtener resultados más precisos. En el modo no contacto verdadero, un modulador piezoeléctrico hace vibrar un cantilever a pequeña amplitud y una frecuencia fija cerca de la frecuencia resonante del cantilever.

A medida que la punta se acerca a la muestra, la fuerza de atracción de van der Waals entre la punta y la muestra cambia la amplitud y la fase de la vibración del cantilever. Estos cambios son monitoreados por el sistema de retroalimentación servo-Z patentado de los AFM de Park, que mantiene una distancia de la superficie de la punta de solo unos pocos nanómetros sin dañar la superficie de la muestra o el extremo de la punta.

En la interacción, dos fuerzas interatómicas principales actúan entre la punta y la muestra: una fuerza repulsiva de corto alcance y una fuerza de atracción de mayor alcance. La fuerza de interacción repulsiva ( $F_{rep}$ ) es una consecuencia directa del principio de exclusión de Pauli que prohíbe la superposición de nubes de electrones, mientras que la fuerza de interacción atractiva, la llamada fuerza de van der Waals ( $F_{vdW}$ ) se origina a partir de interacciones dipolo - dipolo entre los átomos de la punta y la muestra. A medida que disminuye la distancia entre la punta y la muestra, la fuerza repulsiva de corto alcance domina la interacción y la magnitud del gradiente de fuerza aumenta significativamente.



Figura 2.9. Dependencia de la distancia entre la punta y la muestra de la amplitud de oscilación y la retroalimentación Z (Copyright Park Systems, 2021).

Como las variaciones en la topografía de la muestra introducirán cambios en la distancia punta-muestra,  $\Delta d$ , y las fuerzas de interacción, el cambio de amplitud,  $\Delta A$ , puede detectar la topografía de la muestra. Por lo tanto, el modo no contacto usa la amplitud de oscilación medida a la frecuencia de operación f<sub>1</sub> como señal de retroalimentación (Copyright Park Systems, 2021).

#### 2.5.1.1.2 Modo de contacto (Contact Mode)

El modo de contacto es la forma más sencilla de adquirir la topografía de la muestra. Este es un modo de medición estándar de microscopía de fuerza atómica (AFM) que puede obtener información topográfica en una amplia gama de tipos de muestras. En la Figura 2.10 se presenta un esquema del modo de operación de contacto.



Figura 2.10. Flexión en cantilever debido a las fuerzas de contacto repulsivas (Copyright Park Systems, 2021).

La señal de topografía proviene de la posición del escáner Z, que mantiene constante la desviación del cantilever en la superficie de la muestra. A medida que el escáner traza la punta a través de la muestra durante la obtención de imágenes en modo de contacto, las fuerzas de contacto repulsivas entre la punta y la muestra hacen que el cantilever se doble para adaptarse a los cambios en la topografía (Copyright Park Systems, 2021).

## 2.5.1.1.3 Modo contacto intermitente (Tapping Mode)

En esta técnica alternativa al modo sin contacto, el cantilever nuevamente oscila justo por encima de la superficie, pero con una amplitud de oscilación mucho mayor, como se muestra en la Figura 2.11.



figura 2.11. Ejemplo de modo Tapping en AFM (Copyright Park Systems, 2021).

La oscilación más grande hace que la señal de deflexión sea lo suficientemente grande para el circuito de control y, por lo tanto, un control más fácil para la retroalimentación topográfica. Produce resultados de AFM modestos, pero reduce la nitidez de la punta a un ritmo mayor, lo que finalmente acelera la pérdida de resolución de imagen (Copyright Park Systems, 2021).

Capítulo III Metodología

# Capítulo III. Metodología

# 3.1 Obtención de películas delgadas de Beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Las películas delgadas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvieron mediante oxidación térmica controlada donde se alcanzaron temperaturas superiores a 800 °C, como substratos se utilizaron muestras de aproximadamente 1.0 x 1.0 cm de arseniuro de galio (GaAs) en dos orientaciones, las cuales son (1 0 0) y (1 1 1). Previo a la síntesis los substratos llevaron un tratamiento de limpieza que se explica a continuación.

## 3.1.1 Limpieza de substratos

El método de limpieza de los substratos de GaAs, consistió en distintos enjuagues con alcoholes para quitar partículas de polvo y un ataque químico para eliminar grasas y residuos en la superficie.

El proceso de limpieza que se realiza al substrato de GaAs se describe a continuación:

- Enjaguar en agua desionizada en el baño ultrasónico, UB, (por sus siglas en inglés Ultrasonic Bath) por cinco minutos, ver UB en Figura 3.1.
- 2. Lavar en acetona en UB por cinco minutos.



Figura 3.1. Limpieza del substrato en baño ultrasónico.

- 3. Lavar en metanol en UB por cinco minutos.
- Limpiar en una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O (5:1:1) y agitar por dos minutos dentro de la campana de extracción.
- 5. Enjuagar en agua desionizada en UB por cinco minutos.
- Limpiar en una mezcla de HCl:H<sub>2</sub>O (1:1) y agitar por dos minutos dentro de la campana de extracción.
- 7. Realizar un último enjuague en agua desionizada en el UB por cinco minutos.
- 8. Secar los residuos de agua con nitrógeno industrial. En caso de no contar con nitrógeno industrial se recomienda sumergir en acetona en el baño ultrasónico por cinco min, extraerlo del fluido y dejar que se evapore de la superficie del substrato por sí solo.

## 3.1.2 Oxidación térmica

El reactor de oxidación térmica controlada (OTC), consiste de un horno tubular marca Nabertherm, que cuenta con una cámara cilíndrica de 2" de material cerámico y una resistencia térmica como fuente de calor, ver Figura 3.2. El horno puede trabajar a una temperatura máxima de 1100 °C.



Figura 3.2. Reactor de oxidación térmica.

Para evitar contaminación al momento de la oxidación térmica se colocó un tubo de cuarzo. Dado que el horno permite controlar la temperatura y el tiempo, se configuraron varias temperaturas y tiempos a los cuales vamos a llamar *"rampa de temperatura"* previamente evaluado en el Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (Guzmán Aquino, 2017), dicha rampa consiste en evaporar el arsénico de los substratos de GaAs.

Se consideraron dos orientaciones para los substratos GaAs  $(1\ 1\ 1)$  y  $(1\ 0\ 0)$ , en la Figura 3.3 se muestran las celdas unitarias de GaAs para las orientaciones antes mencionadas obtenidas en el programa Vesta®, donde posteriormente el oxígeno ocupa los espacios del arsénico, para así cumplir con la oxidación térmica y obtener películas delgadas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Figura 3.3. Celda unidad de GaAs. a) orientación (100) y b) orientación (111).

Una vez limpios los substratos son colocados en una pala de cuarzo para ser llevados al interior del reactor e iniciar el proceso de síntesis del material. Posteriormente, la temperatura se aumentó a 400 °C durante 10 minutos para preparar la superficie. Finalmente, las películas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvieron a 880 °C.

A continuación se describe cada rampa del proceso de oxidación térmica controlada.

 Rampa de precalentamiento, eleva la temperatura de 200 a 400 °C en 10 min. En esta rampa se trata de evitar un choque térmico en la película elevando la temperatura lentamente.

- Rampa de tratamiento térmico o annealing, mantiene una temperatura de 400 °C por 20 min.
- 3. Rampa de sublimación, es donde se elimina el arseniuro llegando a su punto de sublimación (500 °C), la rampa eleva la temperatura hasta 880 °C en 20 min.
- Por último, está la rampa de crecimiento en la cual la temperatura se mantiene a 880 °C por 30 min.



Figura 3.4. Vista al interior del horno tubular en la rampa de crecimiento.

## 3.2 Caracterización de películas delgadas de β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Con el fin de confirmar que las películas obtenidas después de la reacción térmica fuesen  $Ga_2O_3$  en su fase  $\beta$  se realizaron caracterizaciones estructurales mediante difracción de rayos X, y caracterizaciones morfológicas mediante microscopia electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica.

## 3.2.1 Caracterización por Difracción de Rayos X

En la caracterización morfológica de las películas delgadas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se utilizó un difractómetro de Rayos X (marca Rigaku modelo Ultima IV), ver Figura 3.5. El generador de rayos X utiliza un ánodo de cobre con una potencia máxima de 3 kW, así mismo, emplea radiación Cu – K $\alpha$  cuya longitud de onda es de K $\alpha$  = 1.5418 Å. Para realizar las mediciones correspondientes brindó su apoyo el Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño, técnico del laboratorio de caracterización de materiales del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables.



Figura 3.5. Difractómetro de rayos X marca Rigaku modelo Ultima IV. a) Vista interna, b) Vista externa.

Para la caracterización, se utilizó el método de Parallel Beam (Haz paralelo), con un haz rasante 20 con ángulo fijo incidente de 0.5 grados, en un rango de 20 a 80 grados, y un paso de 0.02 grados a una velocidad de escaneo de  $2^{\circ}$ /min.

Para determinar el tamaño de partículas de la muestra se aplicó la ecuación de Scherrer la cual determina que la anchura de la línea del pico de difracción varía inversamente con el tamaño de partícula de la muestra:

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

donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de Bragg, D es el tamaño aparente de la partícula que corresponde a la altura de columna promediada en volumen (D<sub>Vol</sub>),  $\beta$  es la anchura a media altura del pico (en radianes) y K es la constante de Scherrer. La aproximación de Scherrer es empleada para la estimación del tamaño promedio de partícula, especialmente para partículas nanométricas, ya que pierde precisión a medida que nos acercamos al límite superior (cercano a 100 nm) (Martínez Goyeneche, 2018).

## 3.2.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido

Para obtener las características morfológicas de la película delgada, se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido marca JOEL (modelo JSM-7800F), el cual se observa en la Figura 3.6, para ello se realizó una colaboración con el cuerpo académico de energía y sustentabilidad de la Universidad Politécnica de Chiapas (UP Chiapas).



Figura 3.6. Microscopio electrónico de barrido modelo JSM-7800F de la UPChiapas.

Para este proceso se tomaron pequeñas fracciones (1 mm<sup>2</sup> aproximadamente) de las muestras obtenidas. Con el fin de obtener mejores resultados las muestras se introdujeron a la cámara

de vacío antes de realizarse la caracterización, con ayuda del técnico responsable de los laboratorios de la UPChiapas se obtuvieron las imágenes a distintas escalas con un voltaje de operación de 10Kv.

## 3.2.3 Caracterización de Microscopía de Fuerza Atómica

Para obtener la caracterización morfológica tridimensional de las muestras se utilizó el microscopio de fuerza atómica del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables, las imágenes de las muestras fueron obtenidas con apoyo del Ing. Darwin Francisco Suchiapa Olba.

El AFM (marca Park System, modelo Park-XE7) cuenta con un microscopio óptico que permite la visualización de punta-muestra para así poder situar la punta sobre una zona determinada de la muestra, se presenta en la Figura 3.7.



Figura 3.7. Microscopio de fuerza atómica modelo Park-XE7. a) Vista externa, b) Vista interna

Para las mediciones se utilizó el modo *Tapping* (contacto intermitente) con un cantiléver de silicio de alta frecuencia de resonancia y revestimiento reflectante NCHR (por sus siglas en ingles Non-Contact/Tapping Mode-High Resonance Frequency-Reflex Coating). Dicho cantilever tiene una longitud de 115-135  $\mu$ m, la punta tiene una altura 10-15  $\mu$ m con un radio de curvatura de la punta <10 nm. Las mediciones se realizaron a una a una frecuencia de escaneo (Scan Rate) de 1Hz en áreas de 10 x10  $\mu$ m.

## 3.3 Cámara de sensado

Para realizar las mediciones de concentración de gases presentes en el biogás antes y después del proceso catalítico con las películas delgadas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fue necesario diseñar un dispositivo que nos permitiera llevar a cabo estas medicines, es por ello que se diseñó y fabricó una cámara de sensado. Dicha cámara consiste en un sistema aislado con control del flujo (para introducir y extraer el biogás), y un control de temperatura (para evaluar la película de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 3.3.1 Diseño asistido por computadora

El diseño de la cámara se realizó mediante SolidWorks®, el cual, es un software de diseño 3D asistido por computadora para plasmar las ideas evitando gastos en materiales probablemente no necesarios y así mismo, ahorrar tiempo. Tomando en cuenta las consideraciones requeridas para la cámara, se propuso un matraz de tres bocas, donde dos de estas permitirían la manipulación del flujo de biogás, y la tercera permitiría introducir una resistencia térmica, un termopar y la película delgada, todo esto sobre un soporte metálico, como se puede observar en la Figura 3.8.



Figura 3.8. Diseño de la cámara de sensado. Vista isométrica mediante SolidWorks®.

Para la entrada del fluido (biogás), se consideró dos accesos con sus respectivas válvulas que permitieran el control del fluido. Uno de los accesos corresponde a la fuente fija de biogás (ver Figura 3.8 se observa como "Entrada de biogás"), mientras que el otro acceso nos permitió evaluar el fluido antes del proceso catalítico (ver Figura 3.8 "acceso de medición previa de biogás").

En el acceso central del matraz, se colocó una tapa desmontable donde se acopló a ella un soporte permitiendo colocar la película delgada al centro del matraz (o de la cámara), al igual que una resistencia térmica y un termopar que permite controlar la temperatura de las películas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Salida del fluido, cosiste de un último ducto con su respectiva válvula, donde se puede realizar la medición al final del proceso. Como se observa en la Figura 3.8, las terminales (entradas y salidas) se acoplan a conexiones estándar de gases con el fin de un mejor flujo y las mediciones del biogás sean confiables.

### 3.3.2 Resistencia térmica

Con el fin de poder controlar la temperatura al interior de la cámara se optó por usar una resistencia cerámica, la cual modifica su temperatura proporcionalmente a la variación de voltaje suministrado a la misma. Esta es una resistencia cerámica de 5 $\Omega$  (ver Figura 3.9), tiene una forma de plato cuadrado, sus respectivas medidas son: largo 15 mm, ancho 15 mm y espesor de 1.2 mm.



Figura 3.9. Resistencia cerámica.

La temperatura de la resistencia cerámica se obtuvo a través del voltaje suministrado con una fuente de alimentación de corriente directa (DC por sus siglas en inglés, direct current), como se muestra en la Figura 3.10. La fuente de alimentación utilizada es de marca KEITHLEY modelo 2231A- 30- 3, ver Figura 3.10 a.

La resistencia cerámica se evaluó en un rango de voltaje de 2.0 V a 8.5 V, incrementando el voltaje en intervalos de 0.5 V y éste se mantiene por 5 min (ver Gráfica 3.1). Las mediciones de temperatura a la resistencia cerámica se realizaron con un termómetro infrarrojo marca FLUKE modelo 62 MAX (rango de temperaturas de -30 a 500 °C), ver en Figura 3.10 b.



Figura 3.10. Evaluación de resistencia cerámica. a) Fuente de alimentación, b) Termómetro infrarrojo.



Gráfica 3.1. Variación de la temperatura de la resistencia cerámica respecto al voltaje suministrado.

#### 3.3.3 Ensamblado de la cámara

El matraz de tres bocas utilizado para la cámara tiene un volumen de 500 mL, está fabricado con vidrio de borosilicato, mayormente conocido como Pyrex, resistente a altas temperaturas, con un punto de trabajo de hasta 1110 °C (Weissler & Carlson, 1980), capaz de soportar los cambios de temperatura requeridos en las mediciones (cerca de 300 °C).

El acceso central del matraz se selló con una tapa de teflón fabricado a medida, observar Figura 3.11. Dicha tapa cuenta con un orificio central, el cual permite introducir las conexiones de la resistencia cerámica que la conectan a la fuente de alimentación y a un termopar para verificar la temperatura in-situ, también cuenta con una perforación para el soporte metálico sobre el cual se coloca la resistencia cerámica, cabe a aclarar que después de introducir las conexiones y soporte los orificios se sellaron adecuadamente para cumplir con el sistema aislado.



Figura 3.11. Tapa de teflón diseñada para la cámara de sensado.

Para los ductos del fluido (tubería, válvulas esfera, y las respectivas conexiones) se utilizaron tuberías de 1/2" de policloruro de vinilo (PVC). En las terminales (entrada y salida) de la cámara, se colocaron conexiones estándar de gas (3/8") de latón.

El trasporte del biogás a la cámara de sensado se realizó mediante las bolsas de geomembrana, las cuales se manufacturaron en el laboratorio de biorreactores, dicha bolsa

cuenta con una válvula de flujo y con una terminal estándar de gas como a la entrada de la cámara de sensado.

En la Figura 3.12 se puede observar el ensamblado final del sistema con los equipos y componentes necesario para su funcionamiento. De derecha a izquierda podemos observar: (1) la fuente de alimentación que permite controlar la temperatura de la resistencia, (2) la cámara ya ensamblada con muestra de película delgada para el proceso de catálisis, (3) un multímetro que nos permite observar la temperatura dentro en la cámara, y (4) la fuente de biogás.



Figura 3.12. Cámara de sensado.

## 3.4 Pruebas con biogás

#### 3.4.1 Obtención de biogás

El biogás utilizado para las pruebas se produce a partir de desechos de ganado bovino y generado en biorreactores (ver Figura 3.13) de biomasa del Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (apoyados por la Dra. Yanhsy Hernández Portillo). Este biogás, es pasado por un proceso de desulfuración, el cual es un proceso implementado para evitar problemas de corrosión.



Figura 3.13. Ejemplo de biodigestores del IIIER

#### 3.4.2 Proceso de catálisis – Modo de empleo de la cámara de sensado

El proceso de catálisis se evalúa de la siguiente manera, en esencia se realiza la medición de concentración de gases antes y después del procesos de catálisis, para realizar esto se deben seguir los siguientes pasos: (1) se introduce la muestra de película delgada a evaluar dentro de la cámara, (2) posteriormente se realiza una medición de la composición de gases de biogás desulfurado antes del proceso, (3) después se eleva la temperatura de la muestra, (4) inmediatamente se satura la cámara con biogás, (5) se espera que ocurra la reacción y (6) finalmente se mide la concentración de gases. Los pasos antes mencionados se describen a continuación.

1. Principalmente, se introduce una muestra de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al centro de la cámara de sensado. La película delgada en cuestión se coloca sobre la resistencia cerámica la cual a la vez se encuentra sobre el soporte metálico, observar en Figura 3.8, finalmente se ajusta la tapa de teflón para que así la cámara cumpla con el sistema aislado.

2. Para hacer la comparación del cambio que se produce en el biogás se realiza una medición de composición previo al proceso. Dicha medición se realiza en el acceso de medición previa, ver en Figura 3.8. Para la medición de composición se utilizó el equipo de medición de gases modelo GEM<sup>™</sup> 5000 de la marca LANDTEC, ver Figura 3.14, este dispositivo es capaz de medir el porcentaje volumétrico de: metano, dióxido de carbono y dioxígeno.



Figura 3.14. Proceso de medición del efecto catalítico. a) Equipo de medición de gases GEM™ 5000 marca LANDTEC.

3. Elevar la temperatura de la resistencia cerámica. Considerando las mediciones que se realizaron a la resistencia, se suministraron 8V con la fuente de alimentación y se esperó hasta alcanzar la temperatura entre 250 y 300 °C. Cabe aclarar que se considera ese rango de temperatura ya que el equipo de medición térmica cambio de termómetro infrarrojo (usado para caracterizar la resistencia) a termopar, ya que al usar el termómetro infrarrojo se obtenía la temperatura de la superficie (exterior de la cámara de sensado).

4. Saturación de la cámara con biogás. Se cambia el equipo de medición de gases al acceso de medición final, teniendo la temperatura deseada se abre la válvula que permite el paso del fluido a la cámara de sensado y el de medición final procurando que se sature en su totalidad la cámara con biogás, esto se logra con ayuda del equipo de medición de gases, ya que cuenta con un sistema de succión el cual absorbe el fluido en la cámara (se considera que es aire) y deja espacio para el biogás a tratar.

5. Reacción de catálisis. Al tener la cámara saturada con biogás y la muestra de película delgada a la temperatura deseada, se espera a que ocurra la reacción catalítica.

6. Medición de concentración de gases final. Se realiza la medición de gas obtenido el cual será llamado producto, para esto se abre la válvula del acceso de medición final de biogás y se realiza la medición con el equipo GEM<sup>™</sup> 5000.

Capítulo IV Resultados y Discusión

# Capítulo IV, Resultados y Discusión

## 4.1 Síntesis de películas delgadas de $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Del proceso de síntesis mediante oxidación térmica controlada (OTC), se obtuvieron 11 muestras de películas delgadas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas películas delgadas se obtuvieron sobre substratos de arseniuro de galio (GaAs) en dos diferentes orientaciones como se muestra en la Figura 4.1 que representa la superficie del GaAs (1 0 0) y (1 1 1), estas figuras fueron creadas en el programa Vesta®.



Figura 4.1. Estructura en la superficie de GaAs. a) orientación (100) y b) (111)

En la Figura 4.2 se presenta un esquema del proceso de crecimiento de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde, debido a las temperaturas alcanzadas se logró sublimar casi en su totalidad el arsénico (As), en la superficie de los substratos de GaAs dejando así una superficie rica en galio, donde posteriormente átomos de oxígeno irían ocupando esos lugares (serían absorbidos) convirtiendo la superficie del material en películas delgadas de óxido de galio.



Figura 4.2. Esquema del proceso de crecimiento del óxido de galio, para substratos GaAs orientación a) (1 0 0) y b) (1 1 1).

De los substratos utilizados de GaAs, seis tenían orientación  $(1\ 0\ 0)$  y los otros cinco  $(1\ 1\ 1)$  como se muestra en la Tabla 4.1. Así mismo, en la Figura 4.3 se pueden observar las películas delgadas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidas sobre substratos de GaAs dichas películas presentan una coloración blanca, color característico del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Guzmán Aquino, 2017).

Nombre de la muestra de Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Orientación del substrato de GaAs
M1	(1 0 0)
M2	(1 0 0)
M3	(1 1 1)
M4	(1 1 1)
M5	(1 0 0)
M6	(1 0 0)
M7	(1 1 1)
M8	(1 0 0)
M9	(1 1 1)
M10	(1 0 0)
M11	(1 1 1)

#### Tabla 4.1. Muestras obtenidas de la síntesis de OTC.



Figura 4.3. Muestras de películas delgadas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sobre substratos GaAs orientación a) (1 0 0) y b) (1 1 1).

Como se puede observar la muestra sintetizada sobre el substrato de GaAs con orientación (100) es más homogénea (a la vista) que la sintetizada sobre el substrato con orientación (111) ya que esta presenta opacidad en el centro, dicha homogeneidad se especula que se deba a que el arseniuro tenga planos preferenciales para su sublimación en el GaAs, cabe aclarar que todas las muestras se sometieron al mismo proceso de limpieza y se sintetizaron en las mismas condiciones. Para comparar las orientaciones de substratos usados en este trabajo se puede observar la Figura 4.1.

## 4.2 Caracterización de películas delgadas de β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 4.2.1 Caracterización estructural mediante difracción de rayos X

Como se puede observar en las Gráfica 4.1 y Gráfica 4.2, en los difractogramas existen distintos picos con mayor o menor intensidad, para analizar los patrones de difracción obtenidos se consultaron cartas cristalográficas de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material esperado y GaAs como substrato. Los patrones de difracción de rayos-x de las muestras sintetizadas sobre substratos GaAs (1 0 0) mediante OTC son homogéneos (ver Gráfica A.2, en la sección de Anexos), mientras que los que fueron sintetizados sobre GaAs (1 1 1) presentan variaciones en los difractogramas (ver Gráfica A.3, en la sección de Anexos).

En la Gráfica 4.1 se presenta un difractograma típico de las películas sintetizadas sobre substratos de GaAs (1 0 0). Los picos con mayor intensidad corresponden a  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del sistema cristalino monoclínico según la carta cristalográfica 00-011-0370. De los picos que corresponden a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron identificados como diferentes planos de la fase  $\beta$ , de los cuales los de mayor intensidad están ubicados en:  $2\theta = 62.77^{\circ}$  que corresponde al plano (0 1 7) con tamaño de cristal en promedio de 10.78 nm  $\emptyset$  (respecto a las otras muestras con mismo substrato),  $2\theta = 44.83^{\circ}$  del plano (-1 0 6) con tamaño de partícula en promedio de 7.53 nm  $\emptyset$ , y  $2\theta = 30.09^{\circ}$  del plano (0 0 4) con tamaño de partícula en promedio de 10.47 nm  $\emptyset$ .



Gráfica 4.1. Difractograma de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado mediante OTC sobre GaAs (1 0 0).

También se encuentran, aunque en menor intensidad los planos (-1 1 1), (1 1 1), (1 0 4), (-1 0 10) y (3 1 1) en  $2\theta = 33.5^{\circ}$ ,  $35.21^{\circ}$ ,  $37.51^{\circ}$ ,  $78.15^{\circ}$  y  $59.94^{\circ}$  respectivamente. Por otro lado, los picos localizados en  $2\theta = 21.3^{\circ}$  y  $41.3^{\circ}$  corresponde al substrato de GaAs y es identificado como óxido de arsénico ortorrómbico (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en los planos (1 0 1) y (4 0 0) 59 respectivamente de la carta cristalográfica 01-071-0164, esto se detecta cuando los procesos de obtención de Ga2O<sub>3</sub> no son lo suficientemente largos para convertir todo el substrato de GaAs en óxido de galio.

La caracterización mediante rayos X demuestra que el material obtenido sobre los substratos GaAs (1 0 0) corresponde a  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y que las películas son policristalinas orientadas preferencialmente al plano (0 1 7) con tamaño de partícula alrededor de 10 nm ø. De igual manera se pueden observar picos correspondientes a óxido de arsénico (en menores intensidades) esto se atribuye a que el proceso de síntesis no es lo suficientemente largo para convertir todo el substrato de GaAs en óxido de galio, es decir, por la sublimación incompleta del arseniuro.

Respecto a las muestras sintetizadas sobre substratos GaAs (1 1 1), se observa una mayor variación en los difractogramas obtenidos (ver Gráfica A.3, en la sección de anexos), a pesar de que todos los substratos llevaron el mismo proceso de limpieza y se sintetizaron con las mismas condiciones y tiempos, los únicos picos presentes en todas las muestras corresponden a óxido de arsénico y/o galio.

En el difractograma de la muestra M7 (Gráfica 4.2) se presentan distintos picos a diferentes intensidades los cuales corresponden a las cartas cristalográficas  $As_2O_5$  00-035-0184 y  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 00-011-0370; cabe resaltar que de todas las muestras en este substrato el material obtenido según la difracción de rayos x es oxido de arsénico tetragonal y como segundo posible material se presenta el óxido de galio en fase  $\beta$  monoclínico.

A pesar de lo antes mencionado, se observa en el difractograma que el plano preferencial obtenido es el (4 0 -2) localizado en  $2\theta = 64.61^{\circ}$  con un tamaño de partícula de  $\approx 9.76$  nm ø correspondiente al óxido de galio en fase  $\beta$  monoclínico. Además, el segundo pico más intenso de óxido de galio corresponde al plano (1 1 1) localizado en  $2\theta = 35.21^{\circ}$  con un tamaño de partícula de  $\approx 13.5$  nm ø.



Gráfica 4.2. Difractograma de M7 As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado mediante OTC sobre (1 1 1).

Asimismo, se identificaron los planos (0 0 4), (-2 1 1) y (-2 0 2) de óxido de galio en fase  $\beta$  monoclínica ubicados en  $2\theta = 30.09^\circ$ ,  $42.97^\circ$  y  $31.75^\circ$  respectivamente. En comparación con todas las muestras, el óxido de arsénico tiene mayor presencia y se identificaron los siguientes planos de óxido de arsénico tetragonal: (2 0 0) ubicado en  $2\theta = 21.4^\circ$  este pico es el segundo más intenso en todo el difractograma, (3 3 2) ubicado en  $2\theta = 61.07^\circ$ , (2 0 1) ubicado en  $2\theta = 25.73^\circ$ , (1 1 2) ubicado en  $2\theta = 41.5^\circ$  y (2 1 0) ubicado en  $2\theta = 27.78^\circ$ .

La caracterización mediante difracción de rayos X demostró que el material obtenido sobre los substratos GaAs (1 1 1) varían significativamente. A pesar de que en todas las muestras se obtuvo  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (como primer o segundo material detectado) tuvo mucha presencia el óxido de arsénico, ya se tetragonal o monoclínico. Tanto varía el material obtenido con substratos GaAs en orientación (1 1 1) que en la muestra M7 se obtuvo como material principal oxido de arsénico tetragonal.

### 4.2.2 Caracterización morfológica, microscopía electrónica de barrido

Las mediciones de microscopia electrónica de barrido fueron realizadas a 15000x y 30000x de magnitud con dimensiones de 8  $\mu$ m 6  $\mu$ m y 4  $\mu$ m 3  $\mu$ m con 10Kv. A continuación, se presenta los resultados obtenidos para la muestra M1, se escogió esta muestra ya que se demostró mediante difracción de rayos x que correspondía a óxido de galio en fase  $\beta$  monoclínica.

Como se puede observar en las Figura 4.4 y Figura 4.5 se obtuvo una película homogénea tipo porosa, los granos que forman la película tienen dimensiones nanométricas  $\approx 61.65$  nm ø y no es posible observar estructuras o planos cristalinos. De este estudio se puede concluir que debido al proceso de oxidación térmica se obtiene una película de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porosa y nanoestructurada.



Figura 4.4. Imagen SEM muestra M1 x15000.



Figura 4.5. Imagen SEM M1, acercamiento x30000

### 4.2.3 Caracterización morfológica, microscopía de fuerza atómica

Se realizaron diversas medicines con AFM a la mayoría de las muestras y en diversas áreas, en la Figura 4.6 se muestra la imagen de la topográfica típica en 3D de la superficie de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para un área de 10 µm x 10 µm escaneada por microscopia de fuerza atómica a través del modo de contacto intermitente con una frecuencia de escaneo de 1 Hz.

En estas mediciones, se detectaron huecos o poros en la superficie con diámetro promedio de 2.147  $\mu$ m ø que cubre el 53.95% de la superficie. Así mismo se detectaron nanoestructuras (granos y aglomeraciones) en la superficie con un diámetro promedio de 1.347  $\mu$ m ø que cubren aproximadamente 45% de la superficie (del área evaluada).

Es este análisis topográfico se detectó que la variación de altura va desde  $\approx$  -90.9 nm y el punto más alto tiene un valor de  $\approx$  206.045 nm dejando el valor de punto medio en 57.54 nm, así mismo la altura promedio es de -0.022 nm confirmando que la superficie del material en su mayoría es porosa. Por último, pero no menos importante la rugosidad media al cuadrado de la raíz (desviación estándar de la altura) del material tiene un valor de 41.683 nm.



Figura 4.6. Imagen topográfica típica en 3D de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dado por AFM.

# 4.3 Efecto catalizador del β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Biogás

En total se realizaron 6 pruebas donde principalmente se varió el substrato donde se sintetizaron las muestras y se varió el tiempo de prueba entre 1 min, 2 min y 3 min a temperaturas  $\approx 250$  °C para hacer la comparación con muestras de los dos substratos diferentes. Además, se realizaron pruebas sin películas delgadas (blancos). Todas las pruebas siguieron el mismo procedimiento mencionado en el apartado Proceso de catálisis.

#### 4.3.1 Pruebas sin películas delgadas

En la Gráfica 4.3 se pueden observar los resultados de la concentración de gases de las pruebas sin películas delgadas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estas se realizaron en un lapso de 2 min a 250 °C, donde se obtuvo una disminución del 84.2 % del CO<sub>2</sub>, desgraciadamente el metano (CH<sub>4</sub>) de igual manera se redujo un 80.6%, mientras que el oxígeno (O<sub>2</sub>) aumento significativamente al igual que los gases no identificados (Bal.).



Gráfica 4.3. Concentración de gases, Pruebas sin película delgadas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.3.2 Pruebas con $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre substratos GaAs (1 0 0)

Se realizaron tres pruebas distintas para las películas delgadas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre substratos de GaAs (1 0 0), donde se varió principalmente el tiempo en 1, 2 y 3 minutos y la temperatura se mantuvo en un rango de  $\approx 250$  °C.

En la Gráfica 4.4 se puede observar el cambio de concentración de gases respecto a las pruebas con películas delgadas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre substratos de GaAs (100), se puede observar que se redujo considerablemente el porcentaje volumétrico de CO<sub>2</sub>, aún más que con las pruebas sin películas delgadas, que es el gas que se busca disminuir o en su caso eliminar. Sin embargo, a pesar que de que las temperaturas a las que se trabajaron estaban muy por debajo del punto de ignición del metano también se observa una notable disminución en la concentración de este gas el cual es el gas combustible que se deseaba mantener.



Gráfica 4.4. Concentración de gases, Pruebas con películas  $de \beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre substratos GaAs (1 0 0).

Las pruebas reportaron una disminución máxima del 98.3 %. del CO<sub>2</sub>, en la prueba con duración de 2 min se aumentó la reducción de porcentaje volumétrico de dióxido de carbono en biogás **14.1% más** respecto a las pruebas en blanco. Así mismo, las pruebas con duración de 1 y 3 minutos lograron disminuir aún más que en las pruebas en blanco con porcentajes de reducción del 89.6% y 97.8% respectivamente.

### 4.3.3 Pruebas con $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre substratos GaAs (1 1 1)

Al igual que con las muestras anteriores, se realizaron tres pruebas distintas para las películas delgadas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre substratos de GaAs (1 1 1) donde se hicieron cambios el tiempo (1, 2 y 3 min) y la temperatura se mantuvo en un rango de  $\approx 250$  °C, en la Gráfica 4.5 se observa los resultados de las pruebas realizadas.



Gráfica 4.5. Concentración de gases, Pruebas con películas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre substratos GaAs (1 1 1).

Las pruebas con estas muestras reportaron una disminución máxima del 99.3% del  $CO_2$  en la prueba con duración de 2 min, sin embargo, en esa prueba se eliminó por completo al metano, se aumentaron significativamente el porcentaje de gases desconocidos y se reporta el mayor aumento de oxígeno. Así mismo, las pruebas con duración de 1 y 3 minutos consiguieron porcentajes de reducción del 94.1% y 98% respectivamente. Capítulo V Conclusiones

# Capítulo V, Conclusiones.

## 5.1 Conclusiones

Del trabajo realizado se puede concluir lo siguiente:

Se obtuvieron películas delgadas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica de oxidación térmica controlada. Estas películas delgadas se obtuvieron sobre substratos de arseniuro de galio (GaAs) en dos diferentes orientaciones. Mediante difracción de rayos X se comprobó la fase  $\beta$  monoclínica del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentando más resultados homogéneos las películas obtenidas con substratos GaAs (1 0 0), donde el plano preferencial de las películas de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corresponde al (0,1,7) con un tamaño de partícula  $\approx$  10 nm ø.

De los estudios de microscopia electrónica de barrido se puede concluir que del proceso de oxidación térmica se obtiene una película de  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porosa y nanoestructurada. Al igual que la microscopia de fuerza atómica muestra que la superficie del material en su mayoría es porosa y tiene una rugosidad media 41.683 nm.

Además, se logró desarrollar una cámara de sensado que cumpliera con las necesidades del proyecto, y que de igual manera pudiera ser empleada en algún sistema de biodigestores, aunque para esta aplicación necesitaría adecuaciones adicionales.

Finalmente se observó una notable reducción en los niveles de  $CO_2$  utilizando la película delgada de  $\beta$  -  $Ga_2O_3$  sintetizada sobre substrato de GaAs (1 1 1) en la cámara de reacción diseñado para este propósito. Por otro lado, para la aplicación que se propone en esté trabajo la película delgada de  $\beta$  -  $Ga_2O_3$  sintetizada sobre substrato de GaAs (1 0 0) es la mejor opción porque a pesar de que no disminuye la mayor cantidad de  $CO_2$  si mantiene mejor los niveles de metano en comparación con las películas con substratos de orientación (1 1 1).

## 5.2 Trabajos a futuro

Como parte de las actividades a futuro se espera realizar lo siguiente:

- 1. Estudiar a fondo la variación de material obtenido mediante OTC según la orientación del substrato de GaAs.
- Demostrar por otras técnicas la presencia del óxido de arsénico en las películas delgadas obtenidas y buscar aplicaciones.
- Diseñar un dispositivo que controle la resistencia cerámica, considerando los valores de corriente y voltaje requeridos para obtener las temperaturas necesarias al igual que el monitoreo de la temperatura.
- 4. Realizar distintas pruebas de catálisis en biogás variando la temperatura, con el fin de encontrar la temperatura optima del proceso.
- 5. Estudiar y explicar la disminución del metano en la composición de gases del producto obtenido.
- 6. Realizar estudios a los gases no reconocidos, como cromatografía de gases.
- Antuñez Collins, F. (2019). Desarrollo de una estufa ecológica multifuncional leña-biogás.
  Tuxtla Gutiérrez, Chiapas: UNICACH, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables. Obtenido de https://hdl.handle.net/20.500.12753/720
- Balat, M. &. (2009). Biogas as a Renewable Energy Source—A Review. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 1280–1293. doi:10.1080/15567030802089565
- Bond, T., & Templeton, M. (2011). History and future of domestic biogas plants in the developing world. *Energy for Sustainable Development*, 15, 347-354. Obtenido de https://doi.org/10.1016/j.esd.2011.09.003
- Chang, S., Wu, Y., Weng, W., Lin, Y., Hsieh, W., Sheu, J., & Hsu, C. (2014, Junio 7). Ga2O3 films for photoelectrochemical hydrogen generation. *Journal of The Electrochemical Society*, H508-H511. doi:10.1149/2.0471409jes
- Copyright Park Systems. (2021, Septiembre 09). *parksystems.com*. Retrieved from https://parksystems.com/index.php/park-afm-modes/imaging-modes?i=0
- Cortes Hernández, H., Albeiro Valencia, H., & Martínez Yepes, P. (2006). *Fundamentos De Cristalografia*. Armenia, Colombia: Rodríguez Espinosa, Jhon Alexánder.
- Dimpl, E. &. (2010). Small-scale electricity generation from biomass. part ii: Biogas. GTZ-HERA, August.
- Galván, C., Galván, M., Arias-Cerón, J., López-Luna, E., Vilchis, H., & Sánchez-R, V. (2016). Structural and Raman studies of Ga2O3 obtained on GaAs substrate. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 513-518. doi:10.1016/j.mssp.2015.10.027
- Garric, M. P. (1979). Química general. Reverte.
- Guzmán Aquino, L. (2017). síntesis y caracterización de películas delgadas de óxido de galio (Ga2O3) nanoestructurado para el desarrollo de sensores de gas. Tuxtla

Gutiérrez Chiapas: Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Energías Renovables, UNICACH.

- Hernandez Portillo, Y. (2021). Sistema generador de calor, Utilizando mezcla de Hidrógenobiogás como Combustible. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas : UNICACH, Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables.
- Hou, Y., Wu, L., Wang, X., Ding, Z., Li, Z., & Fu, X. (2007). Photocatalytic performance of α-, β-, and γ-Ga2O3 for the destruction of volatile aromatic pollutants in air. *Journal* of Catalysis, 250, 12-18. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.012
- Hu, J., Li, Q., Meng, X., Lee, C., & Lee, S. (2002). Synthesis of â-Ga2O3 Nanowires by Laser Ablation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 9536-9539. doi:10.1021/jp020734t
- Kumar, S., Tessarek, C., Christiansen, S., & Singh, R. (2014). A comparative study of B-Ga2O3 nanowires grown on different. *Journal of Alloys and Compounds*, 812–818. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.165
- Lia, H., Tanb, Y., Ditarantoc, M., Yanbd, J., & Yue, Z. (2017). Capturing CO2 from Biogas Plants. *Energy Procedia*, 114, 6030-6035. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1738
- Liu, Z., Yamazaki, T., Shen, Y., Kikuta, T., Nakatani, N., & Li, Y. (2008). O2 and CO sensing of Ga2O3 multiple nanowire gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 129, 666– 670. doi:10.1016/j.snb.2007.09.055
- Martínez Goyeneche, L. (2018). Determinación del tamaño de partícula mediante difracción de rayos X. *Universidad de Cantabria. Facultad de ciencias*.
- Morris, M. M. (2010). Técnicas para la caracterización de materiales, Indian J. Phys. Retrieved from Tecnicas para la caracterizacion de materiales.
- Oshima, T., Arai , N., Suzuki, N., Ohira, S., Fujita, S., & F. (2008). Surface morphology of homoepitaxial β-Ga2O3 thin films grown by molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films*, 516, 5768–5771. doi:10.1016/j.tsf.2007.10.045

- Renau-Piqueras, J., & Faura, M. (1994). Principios básicos del microscopio electrónico de barrido.
- Sánchez R., A., & García G., V. (2014). Evaluación de la prefactibilidad de un sistema de generación eléctrica a partir de biogás con estiércol de ganado vacuno o porcino en Cundinamarca. Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 11(2), 37–50.
- Sanz Hervás, D. (1995). Desarrollo de un Modelo Teórico para la Interpretación de Difractogramas de Rayos X de Alta Resolución.
- Stepanov, S. I., Nikolaev, V. I., Bougrov, V. E., & Romanov, A. E. (2016). Gallium OXIDE: Properties and applica 498 a review. *Rev. Adv. Mater. Sci, 44*,, 63-86.
- Varnero Moreno, M. (2011). Manual de biogás. Santiago de Chile.
- Vázquez Valencia, L. (2016). Sistema integral de generación de energía eléctrica por medio de biogás. Tuxtla Gutiérrez, Chiapas: UNICACH, Facultad de Ingeniería.
- Wantanee, A., & Sureelak, R. (2004). Laboratory scale experiments for biogas production from cassava tubers. *Proceedings of the Sustainable Energy and Environment, JGSEE and Kyoto University Joint International Conference*, 238-243. Retrieved from http://sutir.sut.ac.th:8080/jspui/handle/123456789/1001
- Weissler, G., & Carlson, R. (1980). Vacuum Physics and Technology. En G. Weissler, & R. Carlson, Vacuum Physics and Technology (Vol. 14, pág. 315). Academic Press.
- Zheng, B., Hua, W., Yue, Y., & Gao, Z. (2005). Dehydrogenation of propane to propene over different polymorphs of gallium oxide. *Journal of Catalysis*, 232, 143-151. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.001



Figura A.1. Diagrama de limpieza de substratos.

Gráfica A.1. Rampas de oxidación térmica controlada.



tiempo (min)

En las siguientes graficas se presentan los difractogramas de las muestras sintetizadas mediante OTC separadas en dos grupos según el substrato utilizado. La orientación de los picos se puede observar en la Tabla A. 1.



*Gráfica A.2. Difractograma de muestras*  $\beta$ *-Ga*<sub>2</sub>*O*<sub>3</sub> *sobre substratos GaAs (1 0 0).* 

Gráfica A.3.Difractograma de muestras  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre substratos GaAs (1 1 1).



75

Para las muestras sintetizadas mediante OTC se presentan los siguientes picos referentes a  $\beta$  - Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ubicados en:

<b>2θ</b> (°)	Orientación [símbolo]
30.09°	(0,0,4) [0]
31.75	(-2,0,2) [0]
33.5°	(-1,1,1) [▼]
35.21°	(1,1,1) [•]
37.51°	(1,0,4) [♦]
42.97	(-2,1,1) [ 🔻 ]
45.84	(-2,1,3) [•]
48.68	(0,1,5) [•]
44.83°	(-1,0,6) [▲]
62.77°	(0,1,7) [∎]
64.18	(-4,0,2) [■]
78.15°	(-1,0,10) [***]

Tabla A. 1. Picos correspondientes a  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes en las muestras. Carta cristalográfica 00 - 011 - 0370.

#### Productos obtenidos

### Curso metodología de la investigación, 2018



Presentaciones de poster, IMRC 2019

 $\mathrm{CO}_2$  catalyst in biodigesters based on  $\mathrm{Ga}_2\mathrm{O}_3$  thin films synthesized by thermal oxidation



August 2019

TO WHOM IT MAY CONCERN Present

This is to certify that Elienai Cruz  $L\tilde{A}^3pez$ , Heber Vilchis, Yanhsy Hern $\tilde{A}$ indez Portillo, Joel Moreira Acosta, Mar $\tilde{A}a$  del Rosario Herrera Rivera presented the contribution: CO<sub>2</sub> CATALYST IN BIODIGESTERS BASED ON GA<sub>2</sub>O<sub>3</sub> THIN FILMS SYNTHESIZED BY THERMAL OXIDATION as Poster modality, in the Advances in Functional Semiconducting Materials Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,

Heberto Balmori Ramirez President

SB6-P102

Charge distribution and piezoelectric effect in cubic GaN films and polycrystalline GaN templates

Sociedad Mexicana de Materiales A.C.

August 2019

TO WHOM IT MAY CONCERN Present

This is to certify that *Cesar Augusto Camas Flores, Elienai Cruz LÃ<sup>3</sup>pez, MarÃa del Rosario Herrera Rivera, V. M. SÃjnchez-R., Jorge Evaristo Conde Diaz, Heber Vilchis, Darwin Francisco Suchiapa Olba* presented the contribution: CHARGE DISTRIBUTION AND PIEZOELECTRIC EFFECT IN CUBIC GaN FILMS AND POLY-CRYSTALLINE GaN TEMPLATES as Poster modality, in the Advances in Functional Semiconducting Materials Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,

Heberto Balmori Ramirez President

\$86-P111

## Escuela avanzada de física, 2019



Dr. Salvador Gallardo Hernández Chairman EAV 2019

### Taller microscopía de fuerza atómica, 2019



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

Otorga

# CONSTANCIA

а

# Elienai Cruz López

Por su participación en el Taller teorico-práctico *"Microscopía de Fuerza Atómica"* 

Impartido por el *Dr. Christian Iván Enríquez Flores* los días 3 y 23 de mayo del 2019 con duración de 10 h en el Auditorio de usos múltiples y Laboratorio-4 de este Instituto.

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas; agosto de 2019.

"Por la Cultura de mi Raza" Dr. P scual ez de Paz Director

Dr. José Francisco Pola Albores

Coordinador de la MMySER



# Curso Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Barrido y EDS, 2020

SMM JEOL Sociedad Mexicana de Materiales A.C. Cin tav Zacatenco el capítulo estudiantil cinvestav-zacatenco, la sociedad mexicana de materiales y jeol méxico S.A de C.V. OTORGAN LA PRESENTE CONSERNCIA A: Elienai Cruz López Por su asistencia al curso denominado "Fundamentos de la Microscopía Electrónica de Barrido y EDS" llevado a cabo el 23 de octubre del 2020, el cual se llevó a cabo de manera virtual, con una duración de 4 hrs, impartido por el M.C. Martin Palacios Dorado, Gerente de aplicaciones JEOL México S.A. de C.V. Ciudad de México a 23 de octubre del 2020 Dr. Heberto Antonio M. Balmori Ramírez Presidente de la Sociedad Mexicana de Ing. Leopoldo Enríquez Gerente General de JEOL México S.A. de C.V. Materiales M.C. Yazmin Mariela Hernández Rodríguez Presidente del Capítulo Estudiantil

#### Informe técnico de cámara de sensado



#### **UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS**

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS RENOVABLES

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, México. 27 de septiembre de 2019

#### A QUIEN CORRESPONDA

#### PRESENTE

Hago constar que fue entregado a la Coordinación de Doctorado en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables el reporte técnico titulado: **"Informe técnico del diseño, construcción y evaluación de una cámara para sensado de gases"**. Elaborado por: Dra. María del Rosario Herrera Rivera y la alumna Elienai Cruz López bajo la supervisión del Dr. Héber Vilchis Bravo.

La aportación de esta cámara de sensado al Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Materiales es parte de los productos entregables de la Dra. Herrera durante la realización del **proyecto de estancia posdoctoral** denominado "Estudios de nanoestructuras óxido-semiconductores para desarrollo de dispositivos aplicados en sistemas energéticos renovables".

El desarrollo de esta infraestructura, resuelve la deficiencia en caracterización de sensores de gas, contribuirá a la formación académica en el área de materiales, estufas ecológicas y biodigestores, de los estudiantes de Energías Renovables a nivel licenciatura y posgrado; sobre todo fortalece la investigación aplicada que se desarrolla en materiales semiconductores aplicados en sistemas energéticos renovables.

Se emite la presente, a petición de los interesados y para los fines administrativos que consideren pertinentes.



Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño Coordinador del Doctorado en Materiales y Sistemas Energéticos Renovables del IIIER-UNICACH



Ciudad Universitaria. Libramiento Norte Poniente núm. 1150 Colonia Lajas Maciel C.P. 29039



Tel: 01(961) 617 04 40 Ext. 4373 carlos.meza@unicach.mx Presentaciones orales, congreso de ingeniería industrial 2021.

Diseño y construcción de cámara se sensado de biogás



Estudio de películas nano estructuradas de óxido de galio



#### Estancia de verano Delfín 2021



PROGRAMA INTERINSTITUCIONAL PARA EL FORTALECIMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN Y EL POSGRADO DEL PACÍFICO

#### A QUIEN CORRESPONDA P R E S E N T E

Me permito hacer **CONSTAR** que la C. **Elienai Cruz López**, estudiante de la *Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas*, realizó la **Estancia Presencial** del XXVI Verano de la Investigación Científica y Tecnológica del Pacífico, en el periodo del 14 de junio al 30 de julio de 2021, colaborando en el proyecto "*ADSORCIÓN DE CO2 POR CARBÓN ACTIVADO A BASE DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES PRODUCIDOS EN EL ESTADO DE TABASCO*", asesorada por el **M.C. Jose Aurelio Sosa Olivier**, investigador de la *Universidad Juárez Autónoma de Tabasco*.

Sin otro particular, se extiende la presente para los fines que al interesado convengan, el día dos de agosto de dos mil veintiuno, en la Ciudad de Tepic, Nayarit; México.

DELFIN ATENTAMENTE **"POR UNA C** LTURA CIENTÍFICA" MTRO. CARLOS HUMBERTO JIMÉNEZ GONZÁLEZ, a cientific COORDINADOR GENERAL **COORDINACIÓN GENERAL** 

COORDINACIÓN GENERAL UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NAYARIT / SCERETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO CIUDAD DE LA CULTURA S/N, C.P. 63000, TEPIC, NAYARIT TEL: 311- 211-88-00 ext.8927 E-MAIL: coordinacion.general@programadelfin.org.mx

#### Presentación de poster, IMRC 2021

Study of gallium oxide nanostructure films

Sociedad Mexicana de Materiales A.C.

August 2021

TO WHOM IT MAY CONCERN Present

This is to certify that Ana Lilia Melchor Tovilla, Elienai Cruz López, Cesar Augusto Camas F, María del Rosario Herrera Rivera, Heber Vilchis presented the contribution: STUDY OF GALLIUM OXIDE NANOESTRUCTURE FILMS as Poster modality, in the A6. Advances in Functional Semiconducting Materials Symposium at the XXIX International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 15th to 20th, 2021.

Sincerely,

Patricia Zunhano R.

Patricia del Carmen Zambrano Robledo President

SA6- P075