

PLA DE RECERCA / PLAN DE INVESTIGACIÓN CURS / CURSO 2021-22

Candidat o candidata a doctor / Doctorando o doctoranda Alfredo Giner Requena	
DNI, Passaport, NIE / DNI, Pasaporte, NIE 48785333X	Correu electrònic / Correo electrónico alfredoginerrequena@gmail.com
Programa de doctorat / Programa de doctorado Electroquímica Ciencia y Tecnología	
Línea de recerca / Línea de investigación Estudios espectroscópicos y nanoscópicos de procesos electroquímicos. Fotoelectroquímica	
Títol de la tesi / Título de la tesis Estudio físico químico de oxinitruros, nitruros y óxidos de metales de transición para fotoelectrolisis del agua.	

MEMÒRIA DEL PLA DE RECERCA MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

1. Antecedents i estat actual del tema / Antecedentes y estado actual del tema

La humanidad se enfrenta en el presente siglo a importantes desafíos que van a determinar su futuro. Tal y como señalan Kalyanasundaram y Graetzel [1], dos de los más importantes consistirán en sostener una creciente demanda energética en el marco de un progresivo agotamiento de los combustibles fósiles y en limitar las emisiones de gases de efecto invernadero (CO₂). Como se ve, se debe hacer énfasis en el desarrollo de energías limpias y renovables que, además, deben facilitar un adecuado grado de protección medioambiental.

Por otro lado, la radiación solar aporta energía a la Tierra a una velocidad de 120000 TW, una cantidad que es superior en 4 órdenes de magnitud al consumo tecnológico realizado por el hombre. Resulta, por tanto, atractivo intentar abordar los desafíos mencionados desde el punto de vista de la conversión y acumulación fotoquímicas de energía solar.

La obtención de energía renovable de manera eficiente es uno de los principales temas de investigación actuales. La Unión Europea ha adquirido los compromisos de cubrir un 20% de la demanda energética con fuentes de energía renovables en el año 2020 [2] y de reducir drásticamente la emisión de gases invernadero para 2050 [3]. Se presenta este proyecto, que se centra en el desarrollo de electrodos de óxidos ternarios y oxinitruros útiles en dispositivos de conversión de energía solar en química (hidrógeno a partir de la fotoelectrolisis del agua).

Para 2050, la mayoría de estudios y análisis de previsión del panorama energético asumen un suministro energético (generación, distribución y almacenamiento) mucho más variado y adaptado a las necesidades locales que en la actualidad. Los dispositivos fotosintéticos, si bien no se prevé que sean la solución definitiva al problema energético, pueden ser de gran ayuda. La capacidad de estos dispositivos para producir gas o combustibles sintéticos (y, por tanto, para acumular energía) de una manera deslocalizada los hace altamente atractivos.

Los dispositivos fotovoltaicos han tenido un gran impulso a lo largo de los últimos años. España ha cubierto en el año 2016 el 3% de su demanda eléctrica con energía solar fotovoltaica [4]. Sin embargo, en el ámbito de la fotosíntesis artificial aún queda camino por andar. La mayoría de dispositivos que se han propuesto emplean materiales activos caros, escasos o de una procesabilidad limitada, lo que impide su producción a gran escala a costes competitivos. Este hecho ha impulsado la investigación en materiales electrónicos abundantes y económicos como los óxidos metálicos. Sin embargo, aún no se han encontrado materiales adecuados para ser usados de manera eficiente y económica como fotocátodos o como fotoánodos en fotoelectrolisis del agua. Esto supone que el estudio de materiales y técnicas de modificación y optimización de fotoelectrodos tenga un elevado interés científico y económico.

En las últimas décadas se ha producido un gran avance en la síntesis y estudio (foto)electroquímico de óxidos (y en menor medida oxinitruros) metálicos. Así, ha habido un desarrollo significativo en la preparación de óxidos semiconductores, y en el estudio de sus propiedades tanto ópticas, como electroquímicas y fotoelectroquímicas. Sin embargo, estos estudios se basan, en la gran mayoría de los casos, en óxidos simples de un solo metal, es decir, en óxidos binarios. De hecho, se puede considerar que en la actualidad se conocen con detalle las propiedades de los óxidos

binarios más abundantes [5,6]. Incluso se han empleado diversas técnicas para mejorar sus propiedades fundamentales, haciendo posible adecuar el material a la aplicación final. Entre dichas metodologías destacan el dopado del material, la nanoestructuración, la generación de materiales compuestos (mezcla con otros óxidos/calcogenuros o con compuestos carbonosos tipo grafeno) o la modificación superficial (con co-catalizadores, adsorbatos, etc). La potencialidad de estas metodologías ha quedado demostrada en el caso de nanomateriales de óxido de titanio [5] y todavía más en particular, en el caso de la hematita [6]. A pesar de todos estos avances en el estudio de las propiedades fotoelectroquímicas de los óxidos binarios, no parece que vayan a ser los materiales necesarios para el desarrollo de dispositivos eficientes que trabajen con uno o dos electrodos fotoactivos. El presente proyecto se orienta a la preparación de electrodos de óxidos ternarios y oxinitruros para el desarrollo de dispositivos de fotoelectrólisis del agua.

La principal dificultad en el desarrollo de dispositivos es encontrar materiales semiconductores que puedan funcionar como fotoelectrodos en contacto con el medio acuoso presentando suficiente estabilidad. Es evidente que los óxidos tenderán a ser más estables en un medio acuoso que semiconductores como los calcogenuros. En el presente proyecto se apuesta por ellos. Sin embargo, nos encontramos con la necesidad de que su banda prohibida sea estrecha y con la dificultad de encontrar electrodos de óxido tipo p. A este respecto, y en contraste con lo que ocurre en el caso de los óxidos binarios, las propiedades fotoelectroquímicas de los óxidos ternarios y oxinitruros permanecen básicamente inexploradas. Una dificultad que no se debe soslayar deriva del hecho de que existe un gran número de óxidos ternarios (según J.A. Turner [7] podríamos tener más de 50.000, número que B.A. Parkinson [8] eleva a 200.000) y de oxinitruros.

Entre los óxidos ternarios de fórmulas más sencillas que se encuentran en la Naturaleza como minerales, nos encontramos con las espinelas (AB_2O_4) y perovskitas o ilmenitas (ABO_3).

La primera familia incluye las espinelas tanto directas como inversas [8]. La estructura de las espinelas se puede visualizar como un empaquetamiento compacto de los oxígenos quedando huecos octaédricos y tetraédricos que ocupan parcialmente o en su totalidad los cationes A y B. Existen diversas series que se distinguen por la naturaleza del elemento B. Así tendríamos las espinelas de aluminio AAI_2O_4 (A: Mg, Be, Zn, Fe, Mn), las de hierro AFe_2O_4 (A: Ca, Cu, Mn, Mg, Fe, Ni, Ti, Co), las de cromo ACr_2O_4 (A: Fe, Mg, Zn) o de otros metales como cobalto o manganeso. En todas estas series (salvo la primera) puede haber materiales susceptibles de ser estudiados por presentar bandas prohibidas relativamente estrechas. Por otro lado, debemos destacar que se conocen las propiedades electrocatalíticas de estos materiales en medio alcalino, habiéndose empleado como ánodos en la electrolisis del agua (destacan especialmente las espinelas en las que aparecen elementos como el Ni, Co o Mn) [9].

Los óxidos tipo ABO_3 [10] han sido poco estudiados. Existen varias familias de óxidos tipo ABO_3 de las que interesan principalmente las basadas en metales abundantes como por ejemplo: $ATiO_3$ (A: Ba, Sr, Pb, Ca, Cd, Fe, Co); $AZrO_3$ (A: Ba, Sr, Pb, Ca); $ACeO_3$ (A: Ba, Ca, Cd, Pb, Sr); $ASnO_3$ (A: Ca, Pb, Cd); $AFeO_3$ (A: Nd, Y, Bi, Sr, La); $AMnO_3$ (A: Zn, Ni, Sm, Sr, La); AWO_3 (A: Li, Na, K, Rb, Cs) y $ACrO_3$ (A: La, Nd, Ni, Y, Ce). Este tipo de óxidos tienen principalmente una estructura tipo perovskita o ilmenita [11]. En el caso de la estructura tipo perovskita los tamaños de los cationes metálicos A y B son significativamente diferentes, mientras que en la estructura ilmenita, los tamaños de A y B son similares. Esto implica que en una misma familia, dependiendo del catión A del que se trate se puede tener una estructura u otra. Por ejemplo, los titanatos de Sr y Ba son perovskitas, mientras que los titanatos de hierro y cobalto son ilmenitas. Algunos de estos materiales han sido estudiados debido a sus propiedades eléctricas, magnéticas y catalíticas [12]. Sin embargo, los estudios electroquímicos y fotoelectroquímicos son muy escasos. En los 70 se estudiaron algunos titanatos tipo el $SrTiO_3$, siendo considerados materiales prometedores para llevar a cabo la fotoelectrólisis del agua [13]. Sin embargo, su uso práctico está limitado por la anchura de banda prohibida que hace que sólo la luz UV sea aprovechada ($E_g=3,2$ eV). Muy recientemente ha empezado a trabajarse sobre el $LaFeO_3$ [14].

Los pocos resultados que existen en la literatura sobre electrodos de óxidos ternarios ya muestran que las estrategias que se han venido siguiendo con los óxidos binarios son también de aplicación para los óxidos ternarios. Así, la mejora de los óxidos se basará en las siguientes aproximaciones:

Dopado con metales y no metales. El dopado se ha mostrado extraordinariamente efectivo con óxidos binarios co-mo la hematita [6], entre otras cosas porque aumenta la movilidad de los portadores. Recientemente hemos obtenido resultados relevantes para fotocátodos basados en óxidos (perovskitas dopadas con zinc y magnesio) [15]. Aunque existen ciertas indicaciones acerca de los metales que pueden ser buenos dopantes, estamos lejos de tener una comprensión completa del efecto de los mismos. En cuanto a los no metales se debe significar que resultados preli-minares obtenidos en nuestro laboratorio muestran que el dopado con fósforo de la hematita o de ciertas espinelas produce mejoras muy significativas de sus características como (foto)ánodos para la descarga de oxígeno.

1 - Modificación superficial: introducción de capas pasivantes y extractoras. En el caso de la delafosita $CuFeO_2$ se ha observado que pueden producir mejoras en las fotocorrientes [16].

2 - Introducción de co-catalizadores. Ya se ha mencionado que la introducción de cocatalizadores facilita la transferencia de portadores al agua (o a especies que haya en disolución) [16].

Entre los semiconductores alternativos a los óxidos, podemos encontrar los oxinitruros (y nitruros) [17]. Los oxinitruros

contienen bandas de valencia hibridadas de orbitales O 2p y N 2p con anchuras de banda reducidas en comparación con los óxidos metálicos correspondientes. La introducción de nitrógeno se ve facilitada por la similitud de radios iónicos, entornos de coordinación, electronegatividad y polarización existentes en óxidos y oxinitruros. Los oxinitruros permanecen inexplorados en gran parte. Solo en unos pocos casos se ha demostrado que los oxinitruros puedan funcionar como fotocatalizadores bajo luz visible, destacando entre ellos el TaON, el BaTaO₂N, el LaTiO₂N y el oxinitruro de galio-zinc. Son fotocatalizadores eficientes cuando se usan como nanopartículas [18], pero también pueden ser ventajosos cuando se usan como una heterocapa protectora ultrafina [19]. Convencionalmente, la síntesis de oxinitruros metálicos se logra calentando metales, óxidos metálicos o cloruros bajo NH₃ a altas temperaturas (900-1100 °C) durante muchas horas, actuando NH₃ como fuente de nitrógeno. También se ha empleado el método de pulverización catódica (reactiva). Las fuentes orgánicas de nitrógeno, como la urea y las aminas, también se han utilizado en procedimientos sol-gel, hidrotermales y otras estrategias sintéticas para producir partículas de oxinitruro, pero su descomposición a menudo introduce carbono en los materiales finales.

2. Bibliografia més rellevant / Bibliografía más relevante

- [1] K Kalyanasundaram and M Graetzel, Current Opinion in Biotechnology.21 (2010) 298
- [2] European Commission, "Energy 2020. A strategy for competitive, sustainable and secure energy," COM(2010) 639 Final, p. 21, 2010.
- [3] European Commission, "Hoja de Ruta de la Energía para 2050," COM(2011) 885 Final, p. 23, 2011.
- [4] El sistema eléctrico español, Informe REE, avance 2016.
- [5] T. Berger, D. Monllor-Satoca, M. Jankulovska, T. Lana-Villarreal, R. Gómez, ChemPhysChem 13 (2012) 2824.
- [6] K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, ChemSusChem. 4 (2011) 432
- [7] "http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review11/bes011_parkinson_2011.pdf
- [8] C. Yuan, H. Bin Wu, Y. Xie, X. W. D. Lou, Angew Chem. Int. Ed., 53,(2014) 1488
- [9] C-W. Cady, G. Gardner, Z.O. Maron, M. Retuerto, Y.B. Go, S. Segan, M. Greenblatt, G.C. Dismukes, ACS Catal., 5 (2015) 3403
- [10] A. Navrotsky, Chem. Mater., 10 (1998) 2787
- [11] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, Chem. Rev., 101 (2001) 1981
- [12] N. Nuraje and K. Su, Nanoscale, 5 (2013) 8752
- [13] M. S. Wrighton, A. B. Ellis, P. T. Wolczanski, D. L. Morse, H. B. Abrahamson, D. S. Ginley, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 2774
- [14] V. Celorrio, K. Bradley, O.J. Weber, S.R. Hall, D.J. Fermín, ChemElectroChem, 1 (2014) 1667
- [15] M.I. Díez-García, R. Gómez, ChemSusChem , 10 (2017) 2457.
- [16] D. Recatalá, R. Llusar, A. L. Gushchin, E. A. Kozlova, Y. A. Laricheva, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, Roberto Gómez, T. Lana-Villarreal, ChemSusChem 8 (2015) 148
- [17] T. Takata, C. Pan, K. Domen, Sci. Technol. Adv. Mater. 16 (2015) 033506
- [18] D. Abeyasinghe, S.E. Skrabalak, ACS Energy Lett. 3 (2018) 1331–1344.
- [19] S.P. Phivilay, C.A. Roberts, A.D. Gamalski, E.A. Stach, S. Zhang, L. Nguyen, Y. Tang, A. Xiong, A.A. Puretzky, F.F. Tao, K. Domen, I.E. Wachs, ACS Catal. 2018, 8, 6650–6658.

3. Objectius de la investigació / Objetivos de la investigación

- Investigar y optimizar las condiciones de preparación por vía húmeda (baño químico, electrodeposición, anodizado, métodos hidrotermales, métodos sol/gel, electrospinning o sputtering reactivo) de electrodos de capa fina de oxinitruros y óxidos ternarios de metales de transición sobre sustratos conductores.
- Realizar una caracterización (foto)electroquímica básica en medios preferentemente alcalinos (disoluciones de NaOH) purgados con nitrógeno u oxígeno. Se establecerán las condiciones de (foto)estabilidad de estos materiales, si son tipo n o p y sus eficiencias en la fotooxidación/fotorreducción de agua. También se investigará su respuesta como electrocatalizadores para las reacciones de oxidación y reducción del oxígeno.
- Variar las síntesis de los materiales que resulten más prometedores con el fin de introducir dopantes o capas ultrafinas de otros materiales (por vía húmeda) entre el FTO y el material activo (capa extractora) o bien sobre el material activo (capa pasivante), así como estudiar la posibilidad de introducir cocatalizadores. Con todas estas modificaciones se pretende mejorar la actividad (foto)electrocatalítica de los materiales.
- Integrar los mejores electrodos en células fotosintéticas tándem a escala de laboratorio que utilicen preferentemente membranas de electrolito polimérico y caracterizar el funcionamiento de las mismas.

4. Metodologia, hipòtesi i planificació temporal / Metodología, hipótesis y planificación temporal

Metodología:

La mayor parte de los materiales pueden ser preparados en capas finas empleando el método sol-gel y un tratamiento térmico posterior. Este será uno de los métodos de síntesis preferidos, aunque no se descarta el uso de otros, incluidos los que se basan en la síntesis previa de nanopartículas de óxidos u oxinitruros. Se considerará también la posibilidad de modificar los materiales preparados, por ejemplo modificando su superficie con cocatalizadores o introduciendo dopantes.

Las capas finas de óxidos y oxinitruros serán caracterizadas a distintos niveles mediante distintas metodologías:

- Nivel topográfico: Microscopia electrónica, AFM. Además el espesor de los electrodos se determinará mediante perfilometría mecánica.
- Nivel composicional: EDX, XPS.
- Nivel estructural: XRD (difracción de rayos X), espectrometría raman.
- Nivel opto-electrónico: Espectroscopia UV-visible y, eventualmente, espectroscopia de fluorescencia, TAS.

La caracterización electroquímica del material se realizará principalmente por voltametría cíclica y cronoamperometría en oscuridad, y medidas fotoelectroquímicas en las que las técnicas electroquímicas se llevan a cabo durante la iluminación del electrodo con luz modulada o constante.

rk

Hipotesis:

Se espera que el proyecto planteado permita avanzar en la preparación de electrodos basados en óxidos ternarios así como en oxinitruros de cara a su aplicación en procesos de conversión de energía. Las hipótesis de partida son las siguientes:

- Es posible preparar electrodos de capa fina de oxinitruros y óxidos ternarios, y además modificarlos con dopantes mediante diversos métodos por vía húmeda y tratamiento térmico a temperaturas moderadas (menores a 700 °C).
- Las técnicas (foto)electroquímicas aportan información directa acerca de la eficiencia y cinética de los procesos de separación de carga en las reacciones de interés.
- El dopado de los óxidos ternarios es importante para la definición del carácter tipo n o p y para mejorar el comportamiento fotoelectroquímico.
- La introducción de capas pasivantes (sobre la superficie del material fotoactivo) o extractoras (entre el material fotoactivo y el sustrato) puede aumentar significativamente la eficiencia de los fotoelectrodos.
- La modificación de la superficie de los semiconductores con nanopartículas metálicas o de óxidos electrocatalizadores (cocatalizadores) modifica la respuesta foto(electro)catalítica del material, lo que puede aumentar su eficiencia.
- Es posible obtener fotorrespuestas significativas cuando se ponen en contacto un electrodo semiconductor y un electrolito polimérico.

Planificación temporal:

Las tareas que se planean realizar durante el primer año son:

- Realizar una selección de los materiales a estudiar basado en la búsqueda bibliográfica y cálculos computacionales previamente realizados.
- Estudio teórico y preparación de electrodos de óxidos/oxinitruros previamente seleccionados.
- Caracterización electroquímica de los electrodos de óxidos/oxinitruros.

Las tareas para el segundo año son:

- Modificación y optimización de los electrodos de óxidos/oxinitruros mediante dopado.
- Se aplicarán capas extractoras para facilitar la extracción selectiva de los portadores de carga fotogenerados.
- Se introducirán cocatalizadores que facilitaran la transferencia de portadores de carga a la disolución.

Por último las tareas para el tercer año son:

- En base a los resultados anteriores, estudiar el diseño de una célula tandem. Construirla y caracterizarla fotoelectroquímicamente.
- Llevar a cabo un estudio sobre la sustitución del electrolito líquido habitual de una célula electroquímica por uno polimérico.

5. Impacte esperat/ Impacto esperado

La Estrategia Española de Ciencia, Tecnología e Innovación establece en su reto ENERGÍA SEGURA, SOSTENIBLE Y LIMPIA que "el objetivo específico es auspiciar la transición hacia un sistema energético seguro, sostenible y competitivo que reduzca la dependencia de los carburantes fósiles en un escenario en el que concurren la escasez de los mismos, el crecimiento de la demanda a nivel mundial y el impacto de la misma en el cambio climático." Pensamos que el presente proyecto se alinea perfectamente con el objetivo señalado. En efecto, la investigación planteada tiene como fin el desarrollo de dispositivos que permitan la conversión de energía solar en energía química. A nivel europeo y en el marco del Horizonte 2020, debe mencionarse la existencia del "Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking" entre cuyas líneas de actuación se incluye la fotoelectrólisis del agua.

Además, debe señalarse que el Departamento de Energía de los Estados Unidos ha establecido cuatro centros (*Energy Hubs*) dedicados a temas con un alto potencial de desarrollo. Uno de ellos es el "*Solar Fuels Hub*" que ha dado lugar al "*The Joint Center for Artificial Photosynthesis (JCAP)*". Este centro tiene tres objetivos principales:

- Descubrir materiales absorbentes de luz resistentes y basados en materiales (elementos) abundantes en la corteza terrestre.
- Impulsar el descubrimiento de catalizadores capaces de mejorar la conversión de energía solar en combustibles.
- Estudiar la integración de sistemas y el escalado de sistemas de laboratorio a prototipos que sirvan para el desarrollo comercial de la tecnología.

El objetivo declarado de este centro es el desarrollo de un prototipo cuya eficiencia de conversión sea 10 veces superior a la fotosíntesis natural. Como se ve este proyecto está en línea con uno de los 4 centros que el Departamento de Energía de los EEUU considera de alto potencial. Se trata, por tanto, de un tema de gran importancia y proyección, impacto científico, técnico, social y económico

Se espera que, a partir del final del primer año, se disponga de resultados publicables. Se enviarán manuscritos a varias revistas especializadas en las áreas de Ciencia de Materiales, Química Física, Fotoquímica, Catálisis y Electroquímica, tales como: JACS, Energy Environ. Sci., Chemistry of Materials, J. Mater. Chem A, ACS AMI, Electroquímica. Commun., ChemElectroChem, Electrochim. Acta. Por otro lado, los resultados más relevantes se presentarán en congresos y reuniones internacionales, como los organizados periódicamente por la ISE, las reuniones IPS y las reuniones de Semiconductor Photochemistry. Los contactos de los miembros del grupo con varios laboratorios de reconocido prestigio abren la posibilidad de realizar estancias en diversos centros de I + D en Europa y otros países.

Finalmente, cabe la posibilidad de que el desarrollo del proyecto de lugar a resultados susceptibles de ser explotados. En ese caso, se tratará de proteger desde el punto de vista industrial la propiedad de los resultados mediante la elaboración de patentes nacionales o internacionales.

6. Implicacions ètiques o de bioseguretat/ Implicaciones éticas o de bioseguridad.

Indique si la memòria contempla algun dels següents aspectes que puguin tenir implicacions ètiques o relatives a la bioseguretat:

Indique si la memoria contempla alguno de los siguientes aspectos que puedan tener implicaciones éticas o relativas a la bioseguridad:

- A. Recerca en humans o utilització de mostres biològiques d'origen humà
Investigación en humanos o utilización de muestras biológicas de origen humano

Si ☐ No ☒

- B. Utilització de cèl·lules troncales embrionàries humanes, o línies derivades d'elles

Utilització de cèl·lules troncales embrionàries humanes, o línees derivades de elles

Si ☐ No ☒

C. Assaigs clínics

Ensayos clínicos

Si ☐ No ☒

D. Ús de dades personals, informació genètica, uns altres

Uso de datos personales, información genética, otros

Si ☐ No ☒

E. Experimentació animal

Experimentación animal

Si ☐ No ☒

F. Utilització d'agents biològics de risc per a la salut humana, animal o per al medi ambient

Utilización de agentes biológicos de riesgo para la salud humana, animal o para el medioambiente

Si ☐ No ☒

G. Ús confinat d'organismes modificats genèticament (OMG)

Uso confinado de organismos modificados genéticamente (OMG)

Si ☐ No ☒

H. Alliberament d'OMG

Liberación de OMG

Si ☐ No ☒

Si ha contestat afirmativament en alguna de les qüestions anteriors, explique els aspectes ètics referits a la recerca que es proposa, les consideracions, procediments o protocols a aplicar en compliment de la normativa vigent. En tot cas, la recerca en aquestes àrees requerirà de l'autorització del comitè d'ètica de la UA i/o dels organismes preceptius ([més informació](#)). Aquesta autorització, que ha de ser prèvia a l'inici dels treballs experimentals, serà exigible per al dipòsit de la tesi.

Si ha contestado afirmativamente en alguna de las cuestiones anteriores, explique los aspectos éticos referidos a la investigación que se propone, las consideraciones, procedimientos o protocolos a aplicar en cumplimiento de la normativa vigente. En todo caso, la investigación en estas áreas requerirá de la autorización del comité de ética de la UA y/o de los organismos preceptivos ([más información](#)). Esta autorización, que tiene que ser previa al inicio de los trabajos experimentales, será exigible para el depósito de la tesis.