

FOTOCATALIZADORES DE ZnS Y CdS  
NANOESTRUCTURADOS PARA LA  
REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE  
Cr(VI), 4-NITROFENOL Y PARA LA  
PRODUCCIÓN H<sub>2</sub>

En México, D.F., se presentaron a las 15:30 horas del día 28 del mes de enero del año 2013 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES  
DR. ENELIO TORRES GARCIA  
DR. VICENTE RODRIGUEZ GONZALEZ  
DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA PALACIOS

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)  
DE: AGILEO HERNANDEZ GORDILLO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:



AGILEO HERNANDEZ GORDILLO  
ALUMNO

REVISÓ  
*[Signature]*

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

*Aprobar*

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSÉ ANTONIO DE LOS REYES  
HEREDIA

PRESIDENTA

*Gloria A. del Angel m.*  
DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES

VOCAL

*[Signature]*  
DR. ENELIO TORRES GARCIA

VOCAL

*[Signature]*  
DR. VICENTE RODRIGUEZ GONZALEZ

SECRETARIO

*[Signature]*  
DR. MAXIMILIANO JOEL ASOMOZA  
PALACIOS



Unidad Iztapalapa

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA**

**División de Ciencias Básicas e Ingeniería - Área de Catálisis**

**FOTOCATALIZADORES DE  $ZnS(en)_{0.5}$  HÍBRIDOS Y CdS  
NANOESTRUCTURADOS PARA LA REDUCCIÓN DE  
Cr(VI), 4-NITROFENOL Y PRODUCCIÓN DE  $H_2$**

TESIS Que Presenta:

**M.C.I.M. AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO**

Para obtener el grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Asesor: DR. FRANCISCO J. TZOMPANTZI MORALES**

**México, D.F., Enero 2013**





# AGRADECIMIENTOS

## **A LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA**

Por ser la casa de estudio en donde recibí la formación académica y los recursos necesarios para la realización y conclusión de este trabajo de TESIS, que me brindo a lo largo de estos 3 años.

## **A CONACYT**

Por la BECA de apoyo (34856) otorgada para la realización de los estudios de posgrado.

## **A LA UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO (UJAT)**

Por la BECA complementaria (D.A.C. BÁSICAS-03 UJAT-EGRESADO/2011) otorgada por el programa de investigación y posgrado.

## **A LA UAM-ICyTDF**

Por el apoyo otorgado para el proceso de conclusión de la idónea comunicación de resultados.

## **CECADET (Dra. SOCORRO OROS-RUIZ)**

Por su colaboración para la obtención de las imágenes de TEM de los materiales de CdS que fueron parte fundamental de este trabajo.

## **IPN (Dr. Héctor Calderón)**

Por los estudios HRTEM realizados para los materiales híbridos de  $ZnS(en)_{0.5}$ .

## **A LOS ASESORES:**

**Dr. FRANCISCO TZOMPANTZI MORALES**      **Y**      **Dr. JOSÉ RICARDO ROMERO**

Por su entrega profesional, sus conocimientos compartidos, su tiempo de calidad, su interés, por la relación laboral y por el apoyo invaluable durante la realización y conclusión de este trabajo.

## **A LOS SINODALES:**

**Dr. ANTONIO CAMPERO**

**Dr. MAXIMILIANO J. ASOMOZA**

**Dra. GLORIA A. DEL ANGEL**

**Dr. ENELIO TORRES GARCÍA**

**Dr. VICENTE RODRÍGUEZ GONZALEZ**

Por sus comentarios, correcciones y discusiones para el mejoramiento de este trabajo.

## **A LA Dra. MA. TEREZA RAMÍREZ**

Porque a pesar de la paliza que me dieron en mi *Predoctoral* por segunda vez, inmerso en mis lágrimas se acercó a mi, me tomó del hombro y me alentó a seguir adelante.





## DEDICATORIAS

Que la vida te conceda suficiente FELICIDAD para que te mantenga alegre, PRUEBAS para que te conserves fuerte, TRISTEZAS para que sigas siendo humano, ESPERANZA para ser feliz, FRACASOS para que continúes humilde, ÉXITO para que te mantenga alerta, **AMIGOS** para que te brinden consuelos, ENTUSIASMO para seguir adelante, FÉ que destruya tu abatimiento y DETERMINACIÓN para ser cada día mucho mejor...

*Dedico este trabajo con mucha gratitud:*

### A ETEL MAYA FLORES

Como mi pareja sentimental, **ETEL** ha sido uno de los pilares más importante de mi vida. No importa cual complicada sea una relación, sino que en los momentos más difíciles, ella me dio ENTUSIASMO Y CONFIANZA para seguir adelante y destruyó mi abatimiento, lo que constituyó la base fundamental de este logro. "Muchas Gracias". Y a la *Familia Maya Flores*, ya que mientras yo estaba lejos de mis padres y hermanos, ellos hicieron posible que los sintiera cerca.

### A MIS PADRES Y HERMANOS

Quienes a pesar de todo decidieron darme su **apoyo** en todos los aspectos de mi vida. Y aunque la relación padres-hijos es difícil de entender, sin lugar a duda es una relación inquebrantable...

### A MIS COMPAÑEROS

**A todos...** Quienes multiplicaron mis alegrías y dividieron mis penas. Quienes entendieron mi silencio y llegaron cuando todo el mundo se había ido. **ETEL** me dijo: que no pude haber realizado este trabajo yo sólo, y tiene razón, y que por lo tanto debo de ser agradecido (cosa que no había hecho), por eso agradezco a: *Alejandro Pérez L.*, quien estuvo en las buenas y en las malas y contribuyó con los experimentos en la Producción de H<sub>2</sub>: *A. Gabriela Romero*, que durante su servicio social soportó mi mal genio y contribuyó enormemente con los experimentos en la reducción del 4-NF: *Rosendo López*, por haber mantenido impecable los equipos para poder realizar los estudios de mis sulfuros: *Sandra Cipagauta*, por su colaboración en la realización de los estudios de EDS: *Luis A. May*, *Gabriela Jácome*, *Guadalupe Mendoza*, *Getsemaní Morales*, *Cenit*, *Cinthia*, *Yaneth*, *Jacob*, *Angélica*, *Próspero Acevedo*, Félix Galindo, etc. Por que sin ellos nunca habría podido haberlo hecho mejor...

Dato curioso: Después de la primera impresión, los agradecimientos y las dedicatorias fueron reescritas porque eran un asco, ya que a pesar de mi FRACASOS olvide ser humilde y deje de agradecer a las personas que hicieron posible la terminación de este trabajo...



---



# ÍNDICE

	Página
<b>RESUMEN</b>	i.
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	1
<b>II. OBJETIVO GENERAL.....</b>	6
- <i>Objetivos específicos</i>	
<b>III. ANTECEDENTES GENERALES</b>	
<b>3.1 Principios básicos de fotocátalisis.....</b>	7
- <i>Reacciones redox fotoinducidas</i>	8
- <i>Tipos de reacciones fotocatalíticas</i>	10
- <i>Otras consideraciones</i>	13
- <i>Parámetros físicos de reacción</i>	14
- <i>Energía fotónica (Solar)</i>	17
<b>3.2 Reacciones de reducción fotocatalítica.....</b>	19
- <i>Reducción del Cr(VI) a Cr(III)</i>	29
- <i>Reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol</i>	22
<b>3.3 Producción fotocatalítica de H<sub>2</sub>.....</b>	25
- <i>Mecanismo de reducción del agua</i>	26
- <i>Agentes de sacrificios (Donador)</i>	29
- <i>Trabajos en producción de H<sub>2</sub></i>	34
<b>3.4 Semiconductores nanoestructurados.....</b>	37
- <i>Formación de nanoestructuras</i>	40
- <i>Semiconductores de CdS y ZnS</i>	42
- <i>Síntesis con etilendiamina (EN)</i>	46
- <i>Semiconductores híbridos o compositos</i>	51
<b>3.5 Técnicas de caraterización.....</b>	54
<b>3.6 Referencias.....</b>	58
<b>IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	
<b>4.1 Síntesis de ZnS(en)<sub>0.5</sub>, ZnS y CdS.....</b>	69
<b>4.2 Caracterización de los semiconductores.....</b>	70





<b>4.3 Reacción de reducción del Cr(VI) y del 4-Nitrofenol.....</b>	<b>73</b>
<b>4.5 Reacción de producción de H<sub>2</sub>.....</b>	<b>74</b>
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
<b>5.1 Fotocatalizador híbrido de ZnS para reducción de Cr(VI).....</b>	<b>75</b>
- <i>Difracción de rayos-X</i>	75
- <i>Espectroscopía FTIR</i>	76
- <i>Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa</i>	77
- <i>Análisis TG-DTA</i>	79
- <i>Evaluación fotocatalítica en la reducción de Cr(VI)</i>	80
- <i>Híbrido ZnS(en)<sub>0.5</sub> usado</i>	83
<b>5.2 ZnS (in situ) en la Producción H<sub>2</sub>.....</b>	<b>86</b>
- <i>Difracción de rayos-X</i>	86
- <i>Espectroscopía FTIR</i>	87
- <i>Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa</i>	88
- <i>Análisis TG-DTA</i>	90
- <i>Análisis de composición EDS</i>	90
- <i>Evaluación fotocatalítica en la producción de H<sub>2</sub></i>	91
<b>5.3 CdS para reducción de 4-Nitrofenol.....</b>	<b>96</b>
- <i>Difracción de rayos-X</i>	96
- <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	98
- <i>Fisisorción de N<sub>2</sub></i>	99
- <i>Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa</i>	100
- <i>Evaluación fotocatalítica en la reducción del 4-NF</i>	101
- <i>Efecto del tiempo de maduración</i>	107
<b>5.4 CdS nanoestructurados para producción de H<sub>2</sub>.....</b>	<b>109</b>
- <i>Difracción de rayos-X</i>	109
- <i>Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa</i>	110
- <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	111
- <i>Evaluación fotocatalítica en la reducción del 4-NF</i>	112
- <i>Evaluación fotocatalítica en la producción de H<sub>2</sub></i>	114
<b>5.5 Referencias.....</b>	<b>117</b>
<b>VI. CONCLUSIÓN.....</b>	<b>122</b>





## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>III. Antecedentes</b>	<b>Página</b>
<i>Figura 3.1. Proceso de transferencia de electrón entre el reactante donador y aceptor [4].</i>	8
<i>Figura 3.2. Potencial estándar de reducción de diversos reactantes frente al ENH.</i>	9
<i>Figura 3.3. Sistema de tres componentes para la separación de carga y su diagrama de energía potencial para reacciones redox foto inducidas [7, 8].</i>	10
<i>Figura 3.4. Cambios de energía libre de Gibbs en reacciones fotocatalíticas [14].</i>	12
<i>Figura 3.5. Potencial redox en la zona de estabilidad del agua y su sobrepotencial [5].</i>	14
<i>Figura 3.6. Espectro de irradiancia solar fuera de la atmósfera de la tierra y al nivel del mar en función de A) la longitud de onda y B) la energía [21].</i>	18
<i>Figura 3.7. Espectro de radiación visible de una lámpara; a) de Xenón y b) LED monocromáticas de diferentes longitudes de onda.</i>	18
<i>Figura 3.8. Diagrama de especies químicas del Cr en función del pH y del potencial redox y el nivel de energía de la banda de conducción del ZnS [31].</i>	21
<i>Figura 3.9. Mecanismo de reacción para la reducción fotocatalítica del Cr(VI) [45].</i>	22
<i>Figura 3.10. Reducción catalítica del 4-Nitrofenolato en presencia de NaBH<sub>4</sub> usando nanopartículas metálicas soportadas.</i>	24
<i>Figura 3.11. Diagrama de energía potencial para la descomposición fotocatalítica del agua [8].</i>	28
<i>Figura 3.12. Diagrama de la descomposición fotocatalítica del H<sub>2</sub>O en presencia de agentes de sacrificio, favoreciendo la: a) producción de H<sub>2</sub> y b) producción de O<sub>2</sub> [8].</i>	30
<i>Figura 3.13. Diagrama esquemático de la comparación entre las posiciones de banda de energía de la superficie de CdS con estados superficiales cargados (+) y con estados superficiales no cargados.</i>	32
<i>Figura 3.14. Diagramas de energía del CdS en agua y metanol [83].</i>	34
<i>Figura 3.15. Estructura electrónica y excitación foto-electrónica del sólido semiconductor [103].</i>	37
<i>Figura 3.16. Brechas de energía para varios semiconductores [104].</i>	38







*Figura 3.17. Procesos que ocurren en la partícula semiconductor después de su activación* 38  
[3, 103].

*Figura 3.18. Densidad de estados electrónicos de partículas semiconductoras de diferente* 40  
*dimensión* [107].

*Figura 3.19. A) Fracción de átomos sobre la superficie de la partícula* [106] *y B) Reducción* 41  
*de traslape de e- y h+ en una nanobarra semiconductor* [109, 110].

*Figura 3.20. Estructura cristalina cúbica y hexagonal de sulfuros metálicos* [8, 112]. 42

*Figura 3.21. Esquema de planos cristalinos de un semiconductor con fase hexagonal* [113]. 43

*Figura 3.22. Morfología de materiales nanoestructurados con superficie no polar* [114]. 44

*Figura 3.23. Semiconductores híbridos intercalados* [138]. 51

*Figura 3.24. Semiconductores híbridos intercalados con moléculas orgánicas.* 52

#### **IV. Metodología**

*Figura 4.1 Diagrama de flujo para la síntesis de sulfuro metálico (MS).* 69

*Figura 4.2 Reactor de vidrio para la reducción de 4-NF.* 73

*Figura 4.3 Reactor de vidrio y diagrama de flujo para la producción y cuantificación de* 74  
*H<sub>2</sub>.*

#### **V. Resultados y Discusión**

*Figura 5.1. Patrones de difracción de rayos X para todos los semiconductores* 76  
*preparados.*

*Figura 5.2. Espectro IR de EN, ZnS(en)<sub>0.5</sub>, ZnS calcinado a 400 °C y ZnS-HT.* 77

*Figura 5.3. A) Espectro UV-Vis de reflectancia difusa para los semiconductores, y B)* 78  
*Gráfica de Kubelka-Munk.*

*Figura 5.4. A) Análisis térmico, B) térmico gravimétrico y diferencial del ZnS-60.* 79

*Figura 5.5. Espectro de absorción para la solución de 100ppm de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a diferente pH.* 80

*Figura 5.6. Espectro de absorción para la reducción de Cr(VI) con ZnS(en)<sub>0.5</sub> a pH: A) 3.6* 81  
*y B) 2.8.*

*Figura 5.7. Comportamiento cinético de la reducción de Cr(VI) con ZnS-60 a pH 3.6 y* 82  
*2.8.*





- Figura 5.8. Valores de la constante cinética para los semiconductores evaluados A) 3.6 y B) 2.8.* 83
- Figura 5.9. Espectro A) IR y B) UV-Vis de reflectancia difusa del ZnS-60 con citrato-Cr(III).* 84
- Figura 5.10. Mecanismo de reducción fotocatalítica de especies Cr(VI) sobre el semiconductor mediante el proceso de transferencia de electrones.* 85
- Figura 5.11. Patrón de difracción de rayos-X para: A) los híbrido ZnS(en)<sub>0.5</sub>, B) ZnS-C400 y ZnS-UV obtenido después del tercer ciclo de reacción.* 87
- Figura 5.12. Espectro IR para: A) los híbridos ZnS(en)<sub>0.5</sub> y B) los ZnS irradiado con UV y calcinado.* 88
- Figura 5.13. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa para los híbridos ZnS(en)<sub>0.5</sub>.* 89
- Figura 5.14. Espectro de reflectancia difusa para los ZnS y curva de K-M para el semiconductor híbrido y ZnS-UV.* 89
- Figura 5.15. Análisis térmico gravimétrico para los híbridos ZnS(en)<sub>0.5</sub>: a) 12 y, b) 72h.* 90
- Figura 5.16. Espectro de análisis de composición EDS para ZnS calcinado a 400°C.* 90
- Figura 5.17. Curva de calibración de la cantidad de H<sub>2</sub> en función del área cromatográfica.* 91
- Figura 5.18. Perfiles de producción de H<sub>2</sub> para el ZnS-60-12h a partir de una solución a diferente contenido de metanol (MtOH); H<sub>2</sub>O, 15 % y 50 %.* 92
- Figura 5.19. Cromatograma de H<sub>2</sub> producido a 2 y 10 h de reacción a partir de una solución agua metanol (50 % Vol.) con ZnS-60-12h.* 92
- Figura 5.20. Perfiles de producción de H<sub>2</sub> en función del tiempo para el ZnS(en)<sub>0.5</sub> en presencia de 50 % Vol. de metanol a varios ciclos de reacción.* 93
- Figura 5.21. Perfiles de producción de H<sub>2</sub> y comparación de la actividad fotocatalítica.* 94
- Figura 5.22. Representación esquemática del semiconductor eficiente de ZnS-UV para producir H<sub>2</sub> desde la solución de metanol agua.* 95
- Figura 5.23. Patrones de difracción de rayos X y sus intensidades relativas de los planos para los semiconductores CdS.* 97





- Figura 5.24. Imagen de MET para el semiconductor CdS sintetizado a baja temperatura con diferente contenido de EN: A) 60 % y B) 90 % Vol.* 98
- Figura 5.25. Isoterma de adsorción desorción para los semiconductores CdS preparados.* 99
- Figura 5.26. A) Espectro UV-Vis de reflectancia difusa para los semiconductores CdS y B) Espectro de brecha de energía estimado por el método de Kubelka Munk.* 100
- Figura 5.27. Espectro UV-Vis de la solución de 4-NFato a diferente contenido de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.* 101
- Figura 5.28. Espectro de absorción UV Vis para la reducción del 4 NFato con: A) 400 o B) 50 mg de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> usando CS3-90 bajo radiación UV.* 102
- Figura 5.29. A) Comportamiento cinético y B) constante de velocidad aparente de orden cero de la oxidación y reducción del 4 NFato a diferente contenido de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> con CS3-90.* 103
- Figura 5.30. A) Comportamiento cinético y B) constante de velocidad aparente de orden cero para los semiconductores CdS evaluados en la reducción de 4 NFato bajo radiación azul.* 104
- Figura 5.31. Comparación de la constante cinética aparente para el fotocatalizador CS3-90 evaluada en la reducción del 4 NF en función de la intensidad de la lámpara.* 105
- Figura 5.32. Mecanismo de reducción de 4 NFato con nanobarra de CdS en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>.* 106
- Figura 5.33. Constante cinética aparente de orden cero para los semiconductores evaluados en la reducción del 4-NF bajo radiación UV.* 106
- Figura 5.34. Patrones de difracción de rayos X y espectro UV-Vis de reflectancia difusa para semiconductores de CdS preparados a diferente tiempo de maduración.* 107
- Figura 5.35. A) Imagen de MET para el semiconductor CS1-2h y B) Constante cinética aparente de orden cero de la reducción de 4-NF con luz azul.* 108
- Figura 5.36. Patrones de difracción de rayos X para los semiconductores de CdS nanoestructurados.* 110
- Figura 5.37. A) Espectro UV-Vis con reflectancia difusa y B) gráfica de K-M para los semiconductores de CdS nanoestructurados.* 111
- Figura 5.38. Imágenes de MET para semiconductores de CdS nanoestructurados: A) CSC-AC, B) CSC-2h y C) CSC-HT.* 112





*Figura 5.39. Constante cinética aparente de los semiconductores evaluados en la 113  
reducción del 4 NF bajo radiación: A) azul y B) UV.*

*Figura 5.40. A) Perfiles de producción de H<sub>2</sub> en función del tiempo a diferente intensidad 114  
de luz azul y B) comportamiento lineal con 10 mg de CSC-2h.*

*Figura 5.41. Comportamiento de producción de H<sub>2</sub> en función de la cantidad de masa de 115  
CSC-2h (760 lumenes).*

*Figura 5.42. Perfiles de producción de H<sub>2</sub> para el CSC-2h a partir de una solución con y 116  
sin agentes de sacrificios bajo radiación azul.*

*Figura 5.43. Comparación de la cantidad de H<sub>2</sub> producido de semiconductores de CdS 116  
bajo radiación A) azul (760 Lumenes) y B) radiación UV.*

*Figura 5.44. Mecanismo propuesto para la producción de H<sub>2</sub> con fibras de CdS en 118  
presencia de metanol bajo radiación azul.*





## ÍNDICE DE TABLAS

<b>III. Antecedentes</b>	<b>Página</b>
<i>Tabla 3.1 Distribución de energía en el espectro de la radiación solar.</i>	16
<i>Tabla 3.2. Lista de algunos trabajos relacionados con reacciones de reducción fotocatalítica.</i>	18
<i>Tabla 3.3. Lista de trabajos relacionados con CdS y ZnS usados para la producción de H<sub>2</sub>.</i>	35
<i>Tabla 3.4 Constante de formación de complejos (<math>\beta_2</math>) y de solubilidad de sus sulfuros (<math>K_{ps}</math>) [122].</i>	46
<b>IV. Metodología</b>	
<i>Tabla 4.1 Parámetros de síntesis para los semiconductores de ZnS sintetizados con tiourea.</i>	70
<i>Tabla 4.2 Parámetros de síntesis para los semiconductores de CdS.</i>	70
<b>V. Resultados y Discusión</b>	
<i>Tabla 5.1 Lista de semiconductores evaluados en esta sección.</i>	75
<i>Tabla 5.2 Modos de vibración del ZnS(en)<sub>0.5</sub>.</i>	77
<i>Tabla 5.3. Parámetro de red y brechas de energías para los semiconductores preparados.</i>	79
<i>Tabla 5.4 Pérdida de peso en las diferentes etapas del análisis TG-DTA.</i>	79
<i>Tabla 5.5 Lista de semiconductores híbridos y de ZnS evaluados en esta sección.</i>	86
<i>Tabla 5.6. Parámetros de red y brechas de energías para los semiconductores preparados.</i>	89
<i>Tabla 5.7 Lista de semiconductores de CdS evaluados en esta sección.</i>	96
<i>Tabla 5.8 Parámetro de red, tamaño de cristal, área específica y brecha de energía para CdS.</i>	98
<i>Tabla 5.9 Proporción de intensidad de los planos principales para los semiconductores CdS.</i>	98
<i>Tabla 5.10 Datos de parámetro de red, tamaño de cristal y brecha de energía para los CdS.</i>	107
<i>Tabla 5.11 Lista de semiconductores de CdS evaluados en esta sección.</i>	109
<i>Tabla 5.12 Parámetro de red, tamaño de cristal y brecha de energía para los CdS.</i>	110





## Nomenclaturas

$e^-$	Electrón	$h^+$	Hueco
$A^-$	Anión Aceptor	$D^+$	Catión Donador
$ENH$	Electrodo Normal de Hidrógeno	$E^\circ$	Potencial Redox
$BC$	Banda de Conducción	$BV$	Banda de Valencia
$E_{BC}$	Nivel de la $BC$	$E_{BV}$	Nivel de la $BV$
$\Delta G$	Energía Libre de Gibbs	$h\nu$	Energía del fotón
$E_e$	Sobrepotencial entre $e^-$ y $E_{BC}$	$E_h$	Sobrepotencial entre $h^+$ y $E_{BV}$
$H^+$	Protones	$\lambda$	longitud de onda
$E_a$	Energía de Activación	$E_g$	Brecha de energía
IR	Infrarojo	UV	Ultravioleta
W	Watts	V	Voltios
<b>EN</b>	Etilendiamina	$a$ y $c$	Parámetros de red
$K$	Constante cinética	$C/C_0$	Concentración del reactante
$D_c$	Tamaño de cristal	$S_g$	Área específica
$D$	Diámetro	$L$	Longitud





## RESUMEN

En este trabajo se realizaron diversos estudios sobre los semiconductores nanoestructurados de **CdS** y **ZnS** sintetizados mediante precipitación en presencia de etilendiamina, fueron caracterizados y evaluados como fotocatalizador en reacciones de reducción de Cr(VI), del 4-nitrofenol (*4-NF*) y en la reacción de producción de H<sub>2</sub>, usando radiación UV o Visible. Estos estudios están divididos en 4 apartados. En el primer apartado se presenta la influencia de la etilendiamina (**EN**) en las propiedades fotocatalíticas de un material híbrido de **ZnS(en)**<sub>0.5</sub> comparada con la del **ZnS** en la reacción de reducción del **Cr(VI)** a Cr(III) a diferentes condiciones de pH en presencia de ácido cítrico. Los resultados mostraron que el híbrido **ZnS(en)**<sub>0.5</sub> presenta la mas alta eficiencia en la reducción del **Cr(VI)** a condiciones de pH ácido. Su mejoramiento en la actividad fotocatalítica es atribuido al incremento del proceso de transferencia de electrones por la presencia de **EN** dentro de la capa estructural del **ZnS**.

En el segundo apartado se presenta la influencia del tiempo de maduración de la síntesis de los híbridos **ZnS(en)**<sub>0.5</sub> sobre las propiedades fotocatalíticas. Se obtuvo un **ZnS in situ** a partir del híbrido **ZnS(en)**<sub>0.5</sub> durante la generación de H<sub>2</sub>, usando una solución de metanol-agua bajo radiación UV. El patrón de difracción de rayos-X y los espectros de UV-Vis para **ZnS-UV** y **ZnS-C400** (calcinado a 400°C) muestran propiedades foto-físicas y estructurales muy similares; sin embargo, la eficiencia del semiconductor **ZnS-UV** fue 7 veces más alto (4825 μmolh<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>) en comparación con el **ZnS** calcinado. Su alta producción de H<sub>2</sub> fue obtenida empleando una lámpara UV de muy baja intensidad (2.2 mWcm<sup>-1</sup>) y es atribuida a la presencia de sitios activos causado por la lixiviación controlada de la **EN** desde la capa estructural del **ZnS** durante la irradiación UV.

En el tercer apartado se presenta la influencia de la concentración de **EN** y el tiempo de maduración sobre las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores de **CdS** evaluados en la reacción de reducción del *4-NF* en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bajo radiación visible (azul) ó UV. El semiconductor **CdS** sintetizado en alto contenido de **EN** presenta la más alta actividad fotocatalítica en la reducción del *4-NF* a 4-aminofenol con radiación azul. El mejoramiento de la fotoactividad es atribuida a la presencia de una alta área específica, al presentar morfología en forma de nanobarras (~15nm).





En este último apartado se estudio la influencia del fuerte confinamiento cuántico de **CdS** nanoestructurados en forma de barras o fibras sobre sus propiedades fotocatalíticas evaluados en la reducción de *4-NF* y en la producción de H<sub>2</sub> bajo radiación visible (Azul) ó UV. Los **CdS** fueron sintetizados por precipitación en una solución de agua-etilendiamina con CS<sub>2</sub> a diferentes temperaturas y tiempos de reacción, garantizando en algunos casos el confinamiento cuántico en base a su color verde-amarillo. El semiconductor **CdS** sintetizado en presencia de **EN** a 110°C y con 2h de maduración, es el que presenta la más alta actividad fotocatalítica tanto en la reducción de *4-NF* como en la producción de H<sub>2</sub> bajo radiación visible (azul). Su alta actividad fotocatalítica es atribuida, probablemente, a la alta área específica, y a la morfología nanoestructurada en forma de fibras.

En todos los apartados se proponen mecanismo de reacción para el mejoramiento de la actividad fotocatalítica en reacciones de reducción y en la producción de H<sub>2</sub>. También se hace una comparación entre los mejores materiales de **ZnS** y de **CdS**, comparados con el fotocatalizador comercial a base de TiO<sub>2</sub> (P25). Los resultados muestran que tanto el **ZnS** como el **CdS** son mejores fotocatalizadores para efectuar reacciones de reducción, en donde el **CdS** es mucho más conveniente para esta aplicación debido a que absorbe radiación visible, específicamente en la región azul de la radiación solar.

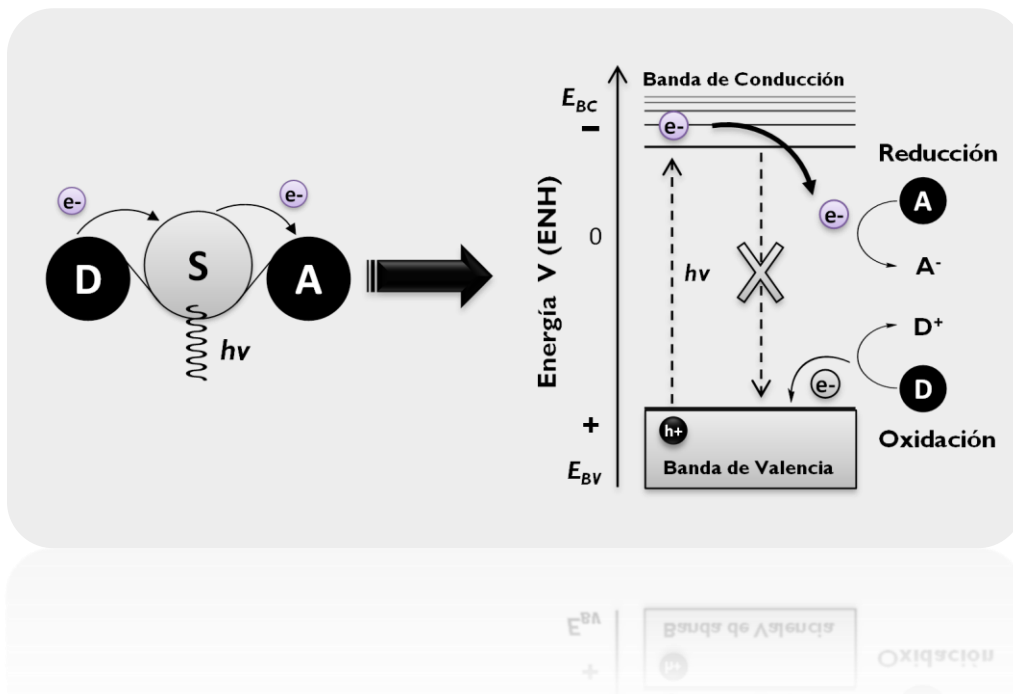






# INTRODUCCIÓN

UAM-IZTAPALAPA



AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO AGILEO





## I. INTRODUCCIÓN

En terminos de contaminación ambiental, existen diversas sustancias que son altamente tóxicos, contaminates para el medio ambiente. En este sentido, el cromo es un contaminante metálico que se encuentra presente en efluentes residuales provenientes de las industrias de producción de pigmentos, tratamientos de cueros, entre otros, causando severos problemas ambientales. En tales corrientes residuales, el Cr se encuentra en su estado de oxidación trivalente Cr(III) o hexavalente Cr(VI). En el caso del Cr(VI) es altamente tóxico y cancerígeno, y debido a sus propiedades oxidantes y de movilidad tiende a ser acumulado en organismo viviente causando serio daños [1]. Existen varias técnicas para la eliminación del Cr(VI), entre las cuales se incluyen precipitación química, reducción electroquímica, reducción con sulfito de sodio y, recientemente, reducción fotocatalítica en presencia del sólido semiconductor usando energía solar [3-5]. Sin embargo, la reductividad del Cr(VI) en solución acuosa se ve afectada por el potencial redox del par Cr(VI)/Cr(III) y por las propiedades fotocatalíticas del sólido semiconductor [6].

Por otra parte, los compuestos nitrofenólicos también son contaminantes y muy difíciles de eliminar, presentes en aguas residuales provenientes de efluentes industriales, particularmente de manufacturas de pesticidas, herbicidas, pigmentos; pero también son ampliamente usados en la industria química para producir aminofenoles, compuestos que son importantes precursores para la síntesis de polímeros o de compuestos biológicamente activos como analgésicos o antipiréticos [7]. El aminofenol puede ser obtenido mediante proceso fotocatalítico, donde la reducción del correspondiente nitrofenol se lleva a cabo en presencia de un agente reductor y usando un sólido semiconductor como fotocatalizador en ausencia de oxígeno. En este sentido, la síntesis de compuestos orgánicos mediante procesos fotocatalíticos cobra gran importancia para la industria química fina, ya que podría obtenerse compuestos de manera más eficiente y económico usando la energía de la radiación solar.

En lo que se refiere al uso de fuentes energéticas, los combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón, etc.) producen un enorme impacto ambiental sobre el planeta en diferentes formas, debido a que producen enorme cantidades de sustancias tóxicas como  $SO_x$ ,  $NO_x$  y, principalmente,  $CO_2$ . Para resolver los problemas asociados con el uso del petróleo como una fuente de energía, la comunidad científica realiza investigaciones para mejorar el rendimiento del combustible con un nivel mínimo de efluentes tóxicos [8]. En este sentido el  $H_2$  ha tomado gran importancia en la actualidad debido a que es considerado como un combustible limpio, ya que en



la combustión sólo se genera agua. Por lo tanto puede ser utilizado en diversas aplicaciones, entre las que destaca el uso como combustible no contaminantes en los vehículos o como combustible doméstico, etc.

El hidrógeno ( $H_2$ ) se encuentra en las plantas, en varios compuestos y, principalmente, en el agua. Actualmente, la producción de  $H_2$  a partir de la descomposición fotocatalítica del  $H_2O$  usando energía solar, tomando en cuenta que la energía solar es abundante y limpia, y su espectro se encuentra centrado en la región de luz visible (48 %), ésta podría ser muy bien aprovechado en este tipo de procesos, siendo de gran interés por diversas razones [9 y 10]:

- 1) La conversión fotoquímica se basa en el uso de energía solar.
- 2) Es viable, ya que usa como fuente principal el  $H_2O$ , la cual es una fuente renovable.
- 3) Es limpio, ya que no se genera subproductos indeseables o contaminantes.

En el proceso fotocatalítico para reducción de metales, síntesis orgánica y producción de  $H_2$ , el fotocatalizador juega un papel importante. Sin embargo, es difícil encontrar el fotocatalizador ideal que cumpla con las características deseables, como; *estabilidad química, resistencia a la corrosión, absorción de luz en la región visible, etc.* Las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales del semiconductor determinan las propiedades fotocatalíticas en el proceso de la reacción, entre las que incluye; *la absorción de fotones, separación y migración de carga y transferencia de electrones* [9].

De acuerdo a las propiedades electrónicas de los semiconductores, estos presentan una banda de valencia y una banda de conducción, la cual se encuentran separados por un *brecha de energía* ( $E_g$ ), y los electrones se encuentran en la banda de valencia en estado basal. Cuando existe la presencia de una radiación por fotones, con energía igual o mayor a la brecha de energía, algunos electrones son excitados desde la banda de valencia a la banda de conducción, creando estados vacíos en la banda de valencia, llamados “huecos”. Tanto los electrones como los huecos viajan a la superficie del semiconductor dando lugar a reacciones de reducción (de metales, de nitrofenol, y de  $H^+$ ) y oxidación (formación de  $O_2$ ), respectivamente. Pero, para que se efectúe las reacciones de reducción, el nivel de la banda de conducción debe estar posicionado a valores de energía más negativa que el potencial redox de la molécula, mientras que el de la banda de valencia debe estar posicionado a valores de energía más positivo que el potencial de oxidación de molécula donadora. Además, en el caso de la reducción del  $H^+$  debe existir un sobrepotencial de energía para llevar a cabo la ruptura del  $H_2O$  (mayor a 1.23 eV), valor de energía que corresponde a una





longitud de onda en la región visible, lo que sugiere que el tamaño de la brecha de energía del semiconductor debe ser cercano a ese valor [9].

En este sentido, los sulfuros metálicos como el CdS y el ZnS son considerados candidatos ideales para su aplicación como fotocatalizadores, ya que además de presentar una banda de valencia con valores de energía negativa adecuada para conducir reacciones de reducción, la brecha de energía de estos materiales es muy amplio (2.4-3.6 eV) comparado con los óxidos metálicos, lo que podrían absorber luz de la radiación solar en la región ultravioleta y visible. Sin embargo, una de las dificultades de los sulfuros metálicos para ser utilizados como fotocatalizador, es que el azufre (S) es fácilmente oxidado por los huecos y es acompañado por la dilución del catión metálico ( $M^{2+}$ ) en el seno de la solución, lo que representa una baja estabilidad química y baja resistencia a la fotocorrosión anódica y catódica, problema muy común en los sulfuros metálicos [9]. Tal es el caso del CdS que para evitar su corrosión, se recurre al uso de especies donadoras de electrones ( $S^{2-}/SO_3^{2-}$ ) de tal manera que se mantenga la estabilidad del fotocatalizador [10]. Por el contrario el ZnS es mucho más estable, pero al presentar una brecha de energía amplio de 3.6 eV, sólo absorbe radiación en la región ultravioleta (UV, ~200-400nm), por lo que no se estaría aprovechando toda la radiación solar [9].

En este contexto, se han reportado numerosos estudios sobre materiales nanoestructurados que cumplen las condiciones anteriores, especialmente, materiales a base de sulfuros metálicos que han sido utilizados como fotocatalizador en diversas reacciones fotocatalíticas, principalmente en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos. Entre algunos de ellos que se pueden citar son: semiconductores a base de ZnS, CdS, SnS,  $In_2S_3$  o combinaciones de ellos (ZnS-CdS, CdS- $In_2S_3$ , CdS-SnS, etc.) [9 y 11], en donde han mostrado ser activos y pocos eficientes en la eliminación de compuestos contaminantes. Sin embargo, las reacciones de reducción son menos frecuentes que la oxidación, ya que la habilidad reductora del  $e^-$  es considerablemente más baja que la habilidad de oxidación de los  $h^+$ . Tomando en cuenta lo anterior, la velocidad o la eficacia con que se lleva a cabo las reacciones de reducción dependen de:

- La concentración de los reactantes y de las especies que se forman.
- La afinidad electrónica y el grado de ionización de los reactantes.
- La concentración de iones  $H^+$  (pH de la solución) y del diagrama de potencial.
- De las propiedades fotocatalíticas del semiconductor.





Por tal motivo, para mejorar las propiedades fotocatalíticas reductoras de los sulfuros metálicos en reacciones de reducción del Cr(VI), del 4-Nitrofenol y del  $H^+$  para dar lugar a la generación de  $H_2$  usando luz como fuente de energía, se pueden citar diversas estrategias entre las que incluye:

- Dopar los sulfuros metálicos con tierras raras o metales de transición.
- Adición de promotores o co-catalizador (Pt, Pd, Au, etc.).
- Obtención de nanoestructuras unidimensional o de materiales híbridos.

Entre las de mayor interés se encuentra la obtención de materiales nanoestructurados o materiales híbridos mediante tratamiento solvotérmicos a bajas temperaturas, empleando, en algunos casos, un agente templante o morfológico que dirija la formación del material a ciertas estructuras, de tal manera que se puedan obtener nanobarras, nanoalambres, nanofibras, etc., con alta actividad fotocatalítica [9]. Se ha reportado que estos materiales nanoestructurados presentan un fenómeno conocido como confinamiento cuántico (ensanchamiento de la brecha de energía), causado por la disminución del tamaño de la partícula, propiedad que le confiere al material alta actividad fotocatalítica.

En el presente trabajo se realizó un estudio sobre las propiedades fotocatalíticas reductoras de las nanoestructuras de sulfuros metálicos (ZnS y CdS) obtenidos por precipitación convencional, modificando los parámetros de síntesis; contenido de etilendiamina, relación molar de Cd/S, temperatura, tiempo de maduración, así como precursor de azufre, garantizando un cierto grado de confinamiento cuántico. Los materiales obtenidos fueron analizados por diferentes técnicas de caracterización, para la determinación de las propiedades texturales como las isothermas de adsorción-desorción, el área específica (por el método BET) mediante fisisorción de  $N_2$ . Las propiedades estructurales tales como el ordenamiento, la fase cristalina y el tamaño del cristal, se determinó por difracción de rayos-X (DRX). Las propiedades morfológicas, tales como la forma y tamaño de las nanopartículas se determinó por microscopía electrónica de transmisión (MET). La espectroscopía UV-visibles con reflectancia difusa (ERD) se usó para determinar la región de absorción donde se efectúa las transiciones electrónicas del material, así como la determinación de la energía de banda prohibida y observar el efecto del confinamiento cuántico. Finalmente, todos los fotocatalizadores fueron evaluados en la reacción de reducción del Cr(VI) a Cr(III), del 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol y en la reducción del  $H^+$  para la generación de  $H_2$ , usando como fuente de energía luz UV o luz visible (Azul).



## 1.1. Referencias.

1. N. Unceta, F. Séby, J. Malherbe, O. F. X. Donard, "**Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review**", Anal. Bioanal. Chem., 397, (2010) 1097-1111.
2. M. Alam, R.A. Montalvo, "**Titania-assisted photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) in aqueous media: Kinetics and mechanisms**", Metall. Mater. Trans. B, 29 B, (1998) 95-104.
3. X. Wang, S.O. Penkonen, A.K. Ray, "**Removal of Aqueous Cr(VI) by a Combination of Photocatalytic Reduction and Coprecipitation**", Ind. Eng. Chem. Res., 43, (2004) 1665-1672.
4. S. Chakrabarti, B. Chaudhuria, S. Bhattacharjee, A. K. Ray, B. K. Dutta, "**Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide**", Chem. Eng. J., 153, (2009) 86-93.
5. M. Kebir, M. Chabani, N. Nasrallah, A. Bensmaili, M. Trari, "**Coupling adsorption with photocatalysis process for the Cr(VI) removal**", Desalination, 270, (2011) 166-173.
6. D. Chen, A. K. Ray, "**Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis**", Chem. Eng. Sc., 56, (2001) 1561-1570.
7. G. Falcone, O. Giuffrè, S. Sammartano, "**Acid-base and UV properties of some aminophenol ligands and their complexing ability towards Zn<sup>2+</sup> in aqueous solution**", J. Mol. Liquids 159 (2011) 146-151.
8. R. Navarro, F. del Valle, *et al.*, "**Photocatalytic water splitting under visible light: Concept and catalysts development**", Advances in Chemical Engineering 36 (2009) pp111.
9. J. Zhu, M. Zach, "**Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production**", current opinion in colloid interface science, [2009].
10. S. Won, S. Min, *et al.*, "**photocatalytic overall water splitting with dual-bed system under visible light radiation**", Intern. J of hydrogen energy 34 [2009].
11. A. Deshpande, P. Shah, *et al.*, "**Interfacial and physic-chemical properties of polymer-support CdS-ZnS nanocomposites**", J. of Colloid and interface science 333 [2009].
12. J. Liu, J. Ma, Y. Liu, *et al.*, "**Synthesis of ZnS nanoparticles via hydrothermal process assisted by microemulsion technique**", J. of Alloys and Compounds (2009) *in press*.



## **II. OBJETIVO GENERAL**

Obtener materiales nanoestructurados de ZnS y CdS con propiedades ópticas y electrónicas adecuadas, de tal manera que sean eficientes para conducir reacciones de reducción y altamente activos para la generación de H<sub>2</sub> a partir de la descomposición fotocatalítica del H<sub>2</sub>O en presencia de luz UV o visible.

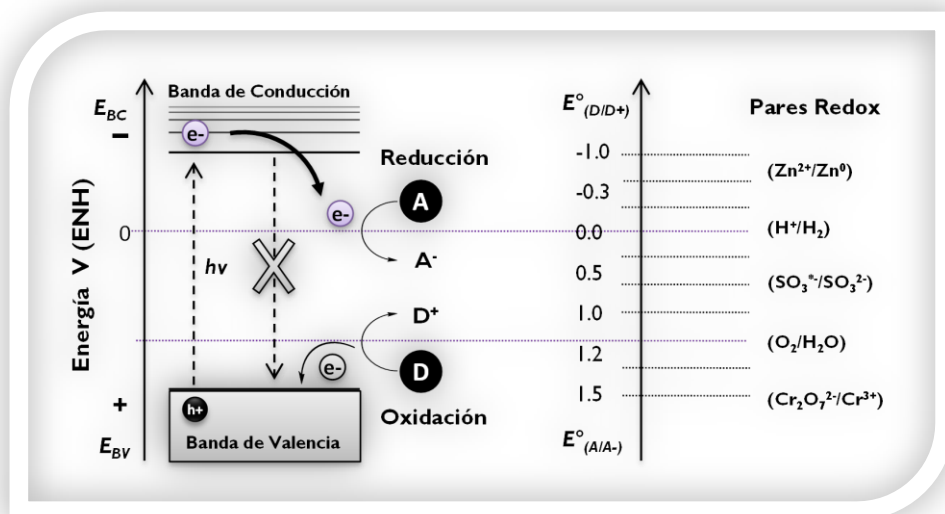
### **2.1 Objetivos específicos**

- Estudiar la influencia de la etilendiamina sobre las propiedades fotocatalíticas del ZnS y del CdS.
- Determinar las condiciones óptimas (temperatura y tiempo de maduración), para la obtención de sulfuros metálicos altamente activos.
- Analizar el efecto de confinamiento cuántico sobre las propiedades fotocatalíticas reductoras de los materiales nanoestructurados.
- Estudiar la influencia de la morfología de los materiales de CdS nanoestructurados sobre las propiedades fotocatalíticas en la producción de H<sub>2</sub>.

# ANTECEDENTES GENERALES



UAM-IZTAPALAPA



AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO



### III. ANTECEDENTES GENERALES

#### 3.1. Principios Básicos de Fotocatálisis

La fotocatálisis heterogénea es la combinación de la *fotoquímica* con la *catálisis* e implica la *absorción* de luz por medio de un sólido semiconductor que actúa como fotocatalizador, el cual acelera la velocidad de una reacción química (de oxidación-reducción). Este proceso ha sido aplicada, principalmente, en la degradación de compuestos orgánicos contaminantes en fase gas o en fase líquido (con solventes orgánicos o en solución acuosa). Su principal ventaja consiste no sólo en generar condiciones de reacción moderadas, sino también en eliminar compuestos difíciles de reaccionar (refractarios), ya que la mayoría de éstos resultan ser muy *tóxicos y recalcitrantes* [1, 2]. Hay que tomar en cuenta que en la catálisis heterogénea clásica el proceso global se divide en 5 pasos fundamentales que son independientes:

- Transferencia de los reactantes desde el fluido a la superficie del catalizador.
- *Adsorción* de al menos uno de los reactantes.
- Reacción en la fase adsorbida.
- *Desorción* de los productos.
- Eliminación de los productos desde la interfaz de la superficie.

Sin embargo, la diferencia entre la fotocatálisis y la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador en el cual la *activación térmica* es reemplazada por la *activación fotónica*. En este caso, el modo de activación no involucra a los pasos 1, 2, 4 y 5 del proceso global, pero puede existir la foto-adsorción y la foto-desorción de algunos reactantes, principalmente, del oxígeno [2]. Por lo tanto, en este tipo de sistema las reacciones moleculares en la fase adsorbida son reacciones foto-inducidas y tienen lugar en la superficie del fotocatalizador. Dependiendo en donde se lleve a cabo la *excitación* inicial, las reacciones foto-inducidas se pueden dividir en 2 grandes grupos:

- A. Reacción fotocatalizada: es cuando la foto-excitación inicial ocurre en el adsorbato, el cual interactúa con el catalizador en su estado basal.
- B. Reacción fotosensibilizada: es cuando la foto-excitación tiene lugar en el sólido semiconductor y transfiere un electrón ( $e^-$ ) o su energía hacia la molécula reactante en estado basal.

Este último tipo de reacción foto-inducida representa la más importante en el área de la fotocatalisis, en donde el proceso foto-electrónico para efectuar la transferencia de  $e^-$  se lleva a cabo en 3 pasos fundamentales:

1. Absorción de *fotones* por el sólido semiconductor.
2. Generación del par *electrón-hueco* ( $e^-h^+$ ).
3. Separación de cargas en la superficie.
4. Transferencia de electrones (reacción química), neutralización de carga (recombinación), formación de radical, entre otros.

Así, el proceso de desactivación (*des-excitación*) asociado a la transferencia de  $e^-$  conduce a las reacciones químicas de oxidación-reducción que son de vital importancia en fotocatalisis. Este proceso químico se da cuando un  $e^-$  del orbital ocupado del *reactante donador* ( $D$ ) salta al orbital vacío del *reactante aceptor* ( $A$ ), mediante el traslape de orbitales de ambos reactantes, dando como resultado la formación de un *cation donador* ( $D^+$ ) y la de un *anion aceptor* ( $A^-$ ), Figura 3.1 [3, 4].

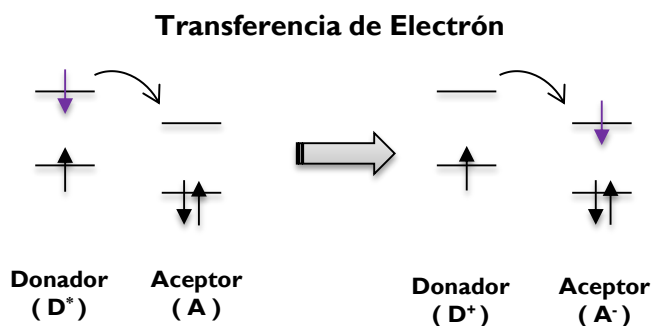


Figura 3.1. Proceso de transferencia de electrón entre el reactante donador y aceptor [4].

### I. Reacciones redox foto-inducidas

En este sentido, las reacciones de oxidación (anódica) y las de reducción (catódica) son reacciones acopladas, donde involucran transferencia de  $e^-$  desde un reactante a otro. Así, en una reacción de oxidación se lleva a cabo la remoción de  $e^-$  desde el reactante donador ( $D^+$ ), y en una de reducción, la adición de  $e^-$  al reactante aceptor ( $A^-$ ), donde el compuesto que dona  $e^-$  se le conoce como *agente reductor*, y el que los acepta, como *agente oxidante*. La tendencia de un compuesto a donar o aceptar  $e^-$  está determinada mediante su potencial de reducción (*potencial redox*), el cual a su vez depende de la *afinidad electrónica* y de la concentración de los reactantes [5].

Para ello, los potenciales redox de distintas moléculas reactantes, generalmente, están determinados frente a un sistema de referencia, al *electrodo normal de hidrógeno* (ENH), medido a 25 °C, 1 atm. de presión de hidrógeno (H<sub>2</sub>) y a una concentración de ion hidrógeno (H<sup>+</sup>) 1M, donde el potencial redox de este reactante se ajusta de forma arbitraria a cero, es decir para el par H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, E°=0. De esta manera, el potencial estándar de una reacción (*celda*), es una medida de la energía libre del e<sup>-</sup> cuando éste cae desde el nivel donador al nivel aceptor (H<sup>+</sup>) y puede determinarse mediante la diferencia entre los potenciales normales de los procesos de reducción y de oxidación:

$$E^{\circ}_{(Celda)} = E^{\circ}_{(A/A^{-})} - E^{\circ}_{(D/D^{+})} \quad (Ec. 1)$$

En la Figura 3.2 se enlistan los potenciales estándar de reducción para algunas sustancias comúnmente usadas en fotocatalisis. Los reactantes que presenten un valor positivo en el potencial redox (E° > 0), indica que la sustancia tiene mayor tendencia a aceptar e<sup>-</sup> por lo que su fuerza oxidante es mayor; y los que presenten un valor negativo (E° < 0), tienen mayor fuerza reductora [6].

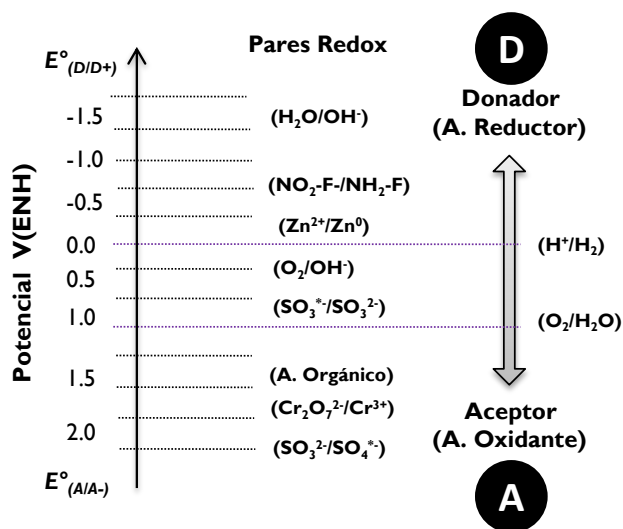


Figura 3.2. Potencial estándar de reducción de diversos reactantes frente al ENH.

En reacciones de tipo redox, la transferencia de e<sup>-</sup> no siempre ocurre de manera directa ya que durante el proceso de excitación también ocurre el proceso de *recombinación*. Para evitar este proceso, se emplea un sistema donde la separación de cargas se efectúa mediante la combinación de tres componentes unidos de manera covalente; donador (D), aceptor (A) y semiconductor (S), dando lugar a la transferencia de e<sup>-</sup> en forma secuencial [7]. Así, dependiendo del potencial redox

de los reactantes, distintas reacciones redox pueden ser foto-inducidas mediante el uso de un fotocatalizador. Sin embargo, una de las propiedades electrónicas que debe cumplir el semiconductor, es que el nivel de la banda de conducción ( $E_{BC}$ , *flatband*) debe encontrarse a una posición más negativa que el potencial redox del reactante aceptor ( $E^{\circ}_{A/A^-}$ ) para poder inducir la reducción; mientras que el de la banda de valencia ( $E_{BV}$ ) debe estar a una posición más positiva que el potencial de oxidación del reactante donador ( $E^{\circ}_{D/D^+}$ ) para inducir la oxidación, así como se muestra en la Figura 3.3 [8-11].

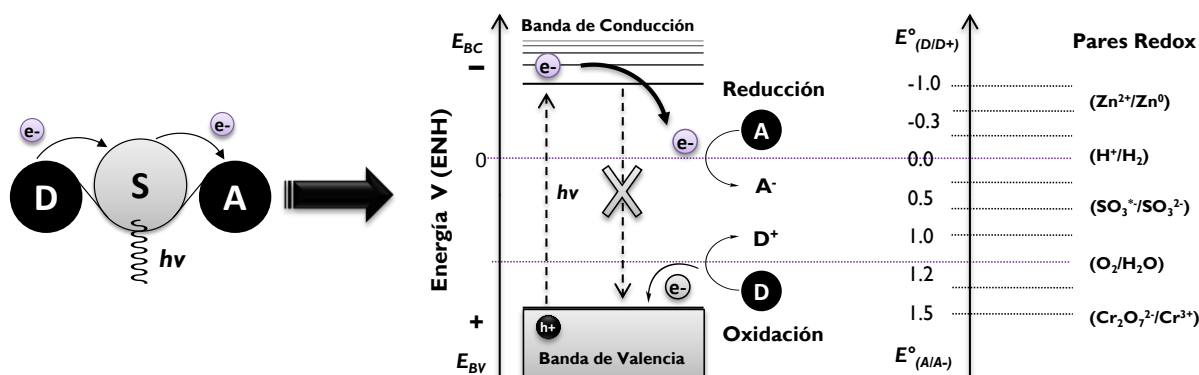


Figura 3.3. Sistema de tres componentes para la separación de carga y su diagrama de energía potencial para reacciones redox foto-inducidas [7, 8].

## II. Tipos de reacciones fotocatalíticas

Las reacciones redox, en principio, pueden llevarse a cabo en sitios separados, en donde los  $e^-$  en el proceso de oxidación son conducidos a través de un circuito externo al sitio de la reducción. De tal manera que en una celda electroquímica el trabajo eléctrico esta expresada como: el producto de la carga y la diferencia de potencial de la celda de reacción a través del cual el  $e^-$  es transportado. Si el proceso se lleva a cabo irreversiblemente, entonces el trabajo está dado por:

$$\Delta G = -nEF \rightarrow E^{\circ}_{(Celda)} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (Ec. 2)$$

En donde;  $n$ =Número de  $e^-$ ,  $E$ =Diferencia de potencial,  $F$ =Cte. de Faraday  $96485 \text{ Cmol}^{-1}$

Específicamente para la reacción de reducción puede definirse cuantitativamente a través del cambio en la *energía libre de Gibbs* ( $\Delta G^{\circ}$ ), el cual representa el máximo trabajo que puede liberar un proceso a condiciones de presión y temperatura constante, en donde:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln(Q) \quad (Ec. 3)$$

En donde  $R$ = Cte. de los gases,  $T$ = Temperatura,  $Q$ = Cociente entre el Prod. y React.

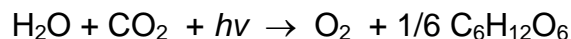
Así, la reacción será *espontánea* si la energía libre es negativa ( $\Delta G < 0$ ), y *no espontánea* si es positiva ( $\Delta G > 0$ ). Pero en términos de energía electroquímica (Volts, Ec. 2), en donde la reacción involucra la transferencia de  $n$  moles de  $e^-$ , ésta puede sustituirse y mediante un ajuste se obtiene la siguiente expresión, conocida como ecuación de Nerts:

$$E_{(celda)} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad \text{ó} \quad E_{(celda)} = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log(Q) \quad (\text{Ec. 4})$$

Expresada en términos positivos queda como;  $E_{(celda)} = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log(Q)$

De tal manera que la diferencia de potencial de una reacción redox espontánea es positiva ( $\Delta E > 0$ ), y su energía libre es negativa ( $\Delta G < 0$ ). Para una reacción en *equilibrio*  $\Delta E = 0$  ( $\Delta G = 0$ ) y su cociente de reacción ( $Q$ ) es igual a la Cte. de equilibrio  $K$ . Así la ecuación de Nerts da la relación entre la fuerza electromotriz de una pila y la cte. de equilibrio de la reacción [5, 6, 12].

En base a lo anterior, las reacciones redox foto-inducidas se pueden clasificar de dos maneras; reacción cuesta abajo y cuesta arriba (Figura 3.4). En una reacción cuesta abajo (*downhill*, por su siglas en inglés), la *energía del fotón* absorbida por el fotocatalizador, induce reacciones termodinámicamente muy favorables, tal como la oxidación de compuestos orgánicos, formando  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , acompañado por un cambio negativo en la  $\Delta G$ , liberando energía. Tales reacciones son aplicadas en la fotodegradación de compuestos tóxicos contaminantes. En una reacción cuesta arriba (*uphill*), la energía del fotón es convertida en *energía química*, acompañada por un cambio positivo en la  $\Delta G$ , absorbiendo energía. Este tipo de reacciones son las más representativas de la *fotosíntesis* de las plantas verdes. El proceso básico por el cual los organismos vivos convierten la energía solar en energía química, es la reacción de conversión del agua y del dióxido de carbono en oxígeno y carbohidratos:



Así, la descomposición del agua para producir  $\text{H}_2$  también es un ejemplo de reacción de cuesta arriba, considerada como fotosíntesis artificial [13, 14].

Ambas reacciones fotocatalíticas son termodinámicamente posibles en fotocatalisis heterogénea, debido a que el fotocatalizador puede conducir tanto reacciones con cambios de  $\Delta G$  positivos como con cambios negativos. La razón es que una reacción redox puede proceder, incluso si el cambio de  $\Delta G$  es positivo, en un sistema en el cual la etapa de reducción y la de oxidación están separadas químicamente.



## Reacciones Fotocatalíticas

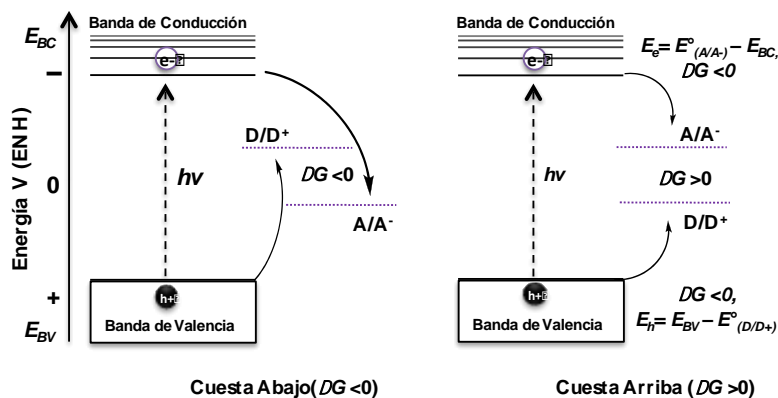
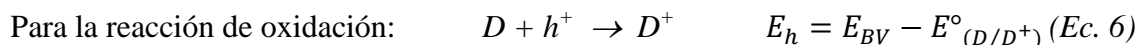
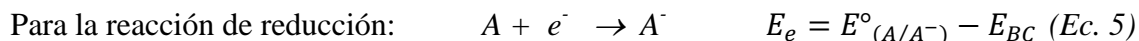


Figura 3.4. Cambios de energía libre de Gibbs en reacciones fotocatalíticas [14].

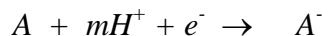
Para ello, se requiere que el cambio de  $\Delta G$  en la reacción de  $e^-$  con el reactante A y en la de  $h^+$  con el reactante D sea negativo ( $\Delta G < 0$ ), tal como se expresó en la Figura 3.4 para la reacción de cuesta arriba. En este sentido, la fuerza impulsora para efectuar la transferencia electrónica está determinada por la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y los potenciales redox de los reactantes adsorbidos, es decir, por el **sobrepotencial** que existe entre los  $e^-$  de la BC a la molécula A ( $E_e$ , Ec. 5), y del que existe entre los  $h^+$  de la BV a la molécula D ( $E_h$ , Ec. 6) [3, 15-17], donde para las reacciones redox fotocatalíticas, las fuerzas impulsoras están dadas por las siguientes expresiones:



En base a lo anterior, los requerimientos necesarios a tomar en cuenta para inducir ambas reacciones fotocatalíticas son: adecuada posición de la BC y de la BV del fotocatalizador, y los potenciales redox de las moléculas reactantes, así como su sobrepotencial. De esta manera, diversas reacciones fotocatalíticas en soluciones acuosas, tanto de cuesta abajo como de cuesta arriba, han sido aplicadas en el área medioambiental con miras a hacer frente a los procesos de contaminación del agua, entre las que destacan la degradación (oxidación) de compuestos orgánicos fenólicos, pigmentos, fármacos, entre otros. También se han realizado la reducción tanto de metales (Cr, Hg, Pb, etc.), como de pigmentos (naranja de metilo, azul de metileno, etc.). Adicionalmente, también se han llevado a cabo reacciones para la obtención de energía limpia y renovable, tal es el caso de la generación de hidrógeno ( $H_2$ ) mediante la reducción fotocatalítica del agua.

### III. Otras consideraciones

Las reacciones redox en solución acuosa dependen fuertemente de la concentración de **protones** ( $H^+$ , pH de la solución), en donde para una reacción de reducción, ésta adopta la siguiente forma en base a lo establecido por la Ec. 4:



$$E_{(Red)} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(A^-/A) - \frac{mRT}{nF} \ln(H^+) \quad (Ec. 7)$$

En donde:  $A$ =Reactante aceptor,  $A^-$ =Reactante reducido  $m$ =Número de protones

$$\text{Sustituyendo los valores y simplificando: } E_{(Red)} = E^\circ_{(A/A^-)} - \frac{0.059}{n} \log(A^-/A) - 0.059pH \frac{m}{n}$$

Esto quiere decir que la diferencia de potencial para una reacción de reducción cambia por 59 milivolts, debido a un cambio en la concentración de las sustancias involucradas en el proceso de reacción. Así, la Ec. 7 revela que el potencial redox incrementa directamente proporcional a la **actividad** del reactante  $A$  y disminuye con el incremento de la actividad del producto reducido ( $A^-$ ) e incrementa con el aumento en la actividad de  $H^+$  (o cuando disminuye el pH). Para concentraciones en exceso de  $10^{-3}$  M, para una sola carga catiónica, la ecuación de *Nerts* usa valores de actividades en lugar de valores de concentración [5].

En el caso de la reacción de reducción del agua que involucra 2 moles de  $e^-$  y considerando que la presión de  $H_2$  en la superficie ambiental es cercano a 1 atm., el máximo potencial de reducción posible en presencia de agua podría ser (en base a la Ec. 7):  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$   $E^\circ_{(H^+/H_2)}=0.00$  V

$$E_{(Red)} = E^\circ_{(H^+/H_2)} - 0.03 \log[H^+]^2 - 0.03 \log(H_2) = -0.059 pH \quad Ec. 8$$

Sustituyendo los valores y simplificando, se obtiene:

$$E_{(Red)} = -0.059 pH - 0.03 \log(1) = -0.059 pH$$

De esta ecuación se obtienen valores de pE [-log ( $e^-$ )] y de pH [log ( $H^+$ )] que son usados para graficar **diagramas de estabilidad** en el equilibrio. Para el caso del agua, el diagrama de potencial redox en función del pH establece una **zona de estabilidad**, donde el reactante con valor de potencial por encima de la línea superior puede efectuar la reducción del agua y el reactante con valor de potencial por debajo de la línea inferior, la oxidación (Figura 3.5). Hay que resaltar que esta condición es válida para **sustancias puras** y a condiciones de 1 atm. de presión de  $H_2$ . Por otro lado, se sabe que para efectuarse ambos procesos se requiere de un sobrepotencial para sobrepasar la energía de activación [5, 8]. Así, para llevar a cabo la liberación de  $H_2$  es necesario un sobrepotencial de  $\sim 0.4$  V.

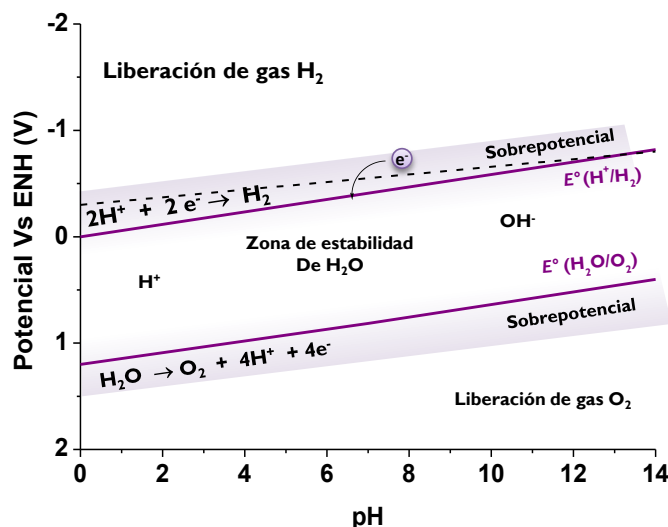


Figura 3.5. Potencial redox en la zona de estabilidad del agua y su sobrepotencial [5].

Así, a partir del diagrama de estabilidad del agua varias conclusiones pueden ser obtenidas a partir de ella, en donde el agua;

- Puede inducir reacciones de oxidación y reducción.
- Puede servir como un aceptor de  $e^-$  para cualquier metal.
- Puede donar  $e^-$  a cualquier aceptor.
- En presencia de un metal con potencial redox por encima a la del par  $\text{H}^+/\text{H}_2$  podría reaccionar con los ácidos, liberando  $\text{H}_2$ .

#### IV. Parámetros físicos de reacción

En fotocatalisis, la **cinética** de reacción sigue un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, confirmando el carácter catalítico heterogéneo del sistema, donde la **velocidad de reacción** varía proporcionalmente con la cobertura ( $\theta$ ):

$$r = \frac{dC}{dt} = k\theta = k \left( \frac{KC}{1+KC} \right) \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde;  $k$ =Constante de velocidad,  $K$ =Cte. de adsorción en el equilibrio,  $C$ =Concentración instantánea.

Para soluciones diluidas ( $C < 10^{-3}\text{M}$ ),  $KC$  se convierte en 1 y la reacción es de orden aparente 1, mientras que a concentraciones  $C > 5 \times 10^{-3}\text{M}$ , ( $KC \gg 1$ ), la velocidad de reacción es máxima y de orden aparente cero. En algunos casos, tal como la degradación y mineralización del ácido clorobenzóico, el orden de reacción es cero, incluso a concentraciones bajas. Esto se debe a una fuerte **quimisorción** del reactante sobre la superficie del fotocatalizador, específicamente para  $\text{TiO}_2$ , llevándose a cabo una saturación total de los sitios de adsorción (grupos hidroxílicos) [2].



Adicionalmente, cuando se usan *foto-reactores* estáticos o de flujos dinámicos, la velocidad inicial de la reacción ( $r$ ) es directamente proporcional a la masa del fotocatalizador. Esto indica que la reacción procede bajo el régimen catalítico heterogéneo. Así, la velocidad de reacción es proporcional a la constante de velocidad ( $k$ ) y al número total de *sitios activos* ( $n_t$ ), dada por:

$$r = kn_t = k \times d \times m \times S_{BET} \quad (Ec. 10)$$

Donde:  $d$ =Densidad superficial de sitios activos,  $m$ =Masa del fotocatalizador,  
 $S_{BET}$ =Área específica.

Sin embargo, a cierto valor de masa, la velocidad de reacción se vuelve independiente de este parámetro. Estos límites corresponden a la máxima cantidad de fotocatalizador, en la cual todas las partículas (superficie expuesta) están totalmente iluminadas. Así, al aumentar la cantidad de masa la velocidad de reacción disminuye, ya que el exceso de partículas cubre parte de la superficie fotosensitiva, causando un incremento en la *opacidad* y *dispersión de la luz*, y por consecuencia una disminución en el número de sitios superficiales. De aquí que el tamaño de la partícula del fotocatalizador juegan un papel importante en la velocidad de reacción.

Por otro lado, la velocidad de reacción también depende fuertemente del pH de la solución [ $H^+$ ], ya que modifica la *carga superficial* y la posición relativa de la *BC* del fotocatalizador. Así, para una reacción donde involucra procesos de transferencia de  $e^-$ , la adsorción de ciertas moléculas reactantes es máxima cuando la carga superficial es cercana a cero (zpc), el cual varía a cierto valor de pH de la solución llamado *punto isoeléctrico* (carga cero). Por debajo del valor de ese punto la carga superficial es positiva y por encima, es negativa. Así, para el  $TiO_2$  el punto isoeléctrico en medio acuoso es cerca de  $pH=6$  y para sulfuros metálicos, cerca de  $pH=2$ . Adicionalmente, el pH de la solución también afecta el estado de *ionización* de la molécula  $A$  e incluso afecta su adsorción en la superficie del semiconductor. En algunos casos, el reactante puede disociarse, formar especies iónicas o radicales a ciertos valores de pH (específica para cada sustancia), y ser adsorbido en la superficie del semiconductor llevándose a cabo la transferencia de  $e^-$  y, por consecuencia, un incremento en la velocidad de reacción [18-20].

Debido a que la activación del semiconductor se realiza mediante energía fotónica ( $E=h\nu$ ), las reacciones fotocatalíticas no requieren de *energía térmica* (calor), por lo que se opera a temperatura ambiente, favoreciéndose en este caso la adsorción del reactante. La energía de activación,  $E_c$ , relativo a la constante de velocidad ( $k$ ) es nula:  $k = k_0 \exp \frac{E_c}{RT}$  (Ec. 11)



mientras que la energía de activación aparente,  $E_a$ , es muy pequeña (pocos kJ/mol) en un intervalo de temperatura de 20-80°C.

En el caso de las reacciones fotoinducidas, la fuerza impulsora para la separación de cargas ( $-\Delta G_{SC}$ ) en un solvente con permisividad relativa (cte. dieléctrica) puede llevarse a cabo usando la ecuación para la energía libre de Gibbs de transferencia de  $e^-$ :

$$\Delta G_{SC}^0 = e \left[ E_{(D^+/D)}^0 - E_{(A/A^-)}^0 \right] - \Delta E_{0,0} \quad (Ec. 12)$$

Por otra parte, los valores para la barrera de separación de carga (energía de activación,  $\Delta G^\#$ ) puede ser estimado mediante la ecuación de Marcus:

$$\Delta G^\# = (\Delta G_{SC}^0 + \lambda)^2 / 4\lambda \quad (Ec. 13)$$

donde:  $G$ = Energía libre de Gibbs,  $\lambda$ = Longitud de onda (energía de reorganización)

La energía de reorganización ( $\lambda$ ) es la energía necesaria para distorsionar el estado del producto y de sus alrededores para alcanzar el equilibrio del estado reactante. Esto implica que la transferencia de  $e^-$  puede ocurrir si la  $\lambda = \Delta G_{SC}^0$  (teoría de Marcus) [21]. Por lo tanto, si  $\lambda > -\Delta G_{SC}^0$  la transferencia de  $e^-$  incrementa con gran fuerza, pero si la  $\lambda < \Delta G_{SC}^0$ , la velocidad disminuye.

Por lo tanto, cuando la barrera de separación de carga es conocida y el acoplamiento electrónico ( $V$ ) entre el reactante donador y el aceptor es débil, la velocidad de separación de carga ( $k_{SC}$ ) puede ser obtenida usando la siguiente expresión para procesos adiabáticos (*nonadiabatic*) de transferencia de  $e^-$ , dada por:

$$k_{SC} = \frac{2\pi^{3/2}}{h\sqrt{\lambda k_B T}} (V)^2 \exp \frac{-\Delta G^\#}{k_B T} \quad (Ec. 14)$$

Donde, el acoplamiento electrónico ( $V$ ), la energía de reorganización ( $\lambda$ ), cte. de Boltzman ( $k_B$ ), cte. de Planck ( $h$ ) y la temperatura ( $T$ ) determinan el factor pre-exponencial ( $k_0$ ).

Considerando que la ecuación de velocidad es muy similar a la ecuación de Arrhenius y que las reacciones son *nonadiabática* si el acoplamiento electrónico ( $V$ ) es más pequeño que  $k_B T$  ( $\sim 200$  cm<sup>-1</sup> a temperatura ambiente), combinando ambas expresiones se obtiene que:

$$k_{SC} = k_0 \exp \left[ \frac{-(\Delta G_{SC}^0 + \lambda)^2 / 4\lambda}{k_B T} \right] \quad \text{ó} \quad k_{SC} = k_0 \exp \left[ \frac{-(\Delta G_{SC}^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T} \right] \quad (Ec. 15)$$

Así, la mínima energía fotónica ( $h\nu$ ) requerida para la activación del fotocatalizador, depende básicamente del valor de la brecha de energía ( $E_g=1240/\lambda$ ). Por lo tanto, la energía del fotón esta relacionada con la longitud de onda ( $\lambda$ ) y la energía global impuesta a los procesos fotocatalíticos dependen fuertemente de la *intensidad de luz*. Es decir, la velocidad de reacción es directamente proporcional al *flujo radiante* o a la intensidad de la luz ( $F$ ). Sin embargo, a cierto valores de intensidad o de flujo radiante, cercanos a 20-25 mW/cm<sup>2</sup>, la velocidad de reacción disminuye, siendo proporcional a un flujo radiante de  $F^{1/2}$  [2, 19]. Por lo tanto, la intensidad de la luz y la energía radiante (eV) juegan un papel importante para acelerar el proceso de reacción.

### V. Energía fotónica (Solar)

Considerando que la energía fotónica es necesaria para la activación del fotocatalizador, ésta toma gran importancia en el área de la fotocatálisis debido a que puede ser proporcionada por la radiación solar. En este sentido, la radiación solar es utilizada en numerosos procesos de reacción de diferente forma de energía; calor (proceso *termoquímico*), electricidad (*electrólisis*) y luz (fotocatalítico). De acuerdo a esto, la energía solar en forma de luz es uno de los caminos más eficientes para llevar a cabo reacciones de reducción, ya que este proceso fotocatalítico se basa en la conversión de la energía solar en energía química. La luz solar esta conformada de radiación infrarroja (IR), visible y ultravioleta (UV) y ésta podría contribuir, significativamente, a llevar acabo reacciones fotocatalíticas [7]. En la Tabla 3.1 se presenta la distribución de energía y sus características en el espectro de la luz solar [13]. De igual manera en la Figura 3.6, se muestra el espectro de radiación solar en función de la longitud de onda y de energía.

Tabla 3.1 Distribución de energía en el espectro de la radiación solar.

Región del espectro	Intervalos		Irradiancia	
	Longitud de onda ( $\lambda$ =nm)	Energía (eV)	W m <sup>-2</sup>	% total
<b>UV cercano</b>	315 – 400	3.93 – 3.09	26	<b>3</b>
<b>Azul</b>	400 – 510	3.09 – 2.42	140	14.5,
<b>Verde-amarillo</b>	510 – 610	2.42 – 2.03	153	16.0, = 44
<b>Rojo</b>	610 – 700	2.03 – 1.77	132	13.5
<b>Infrarrojo</b>	700 – 1400	1.77 – 0.88	208	53

La radiación solar es considerada como una fuente de energía limpia y accesible, pero muchos estudios han tratado de imitar su correspondiente espectro de radiación, recurriendo al uso de lámparas que emiten radiación, específicamente, en la región visible. Sin embargo, el uso de estas

lámparas genera una gran cantidad de calor debido a su alta intensidad y *potencia* (300-600 W). Tal requerimiento de energía resulta en desventaja al usar enfriadores-recirculadores para disipar el calor, por lo que ésto representa un costo extra al proceso de reacción. Teniendo en cuenta lo anterior, en la Figura 3.7 se muestra una comparación del espectro de radiación de una lámpara de Xenón (300W) y de lámparas LED monocromática de baja potencia. La lámpara de Xe, además de emitir radiación UV-Visible, también emite radiación infrarroja que son innecesarios para el proceso, por el contrario las lámparas LED's emiten radiación de  $\lambda$  específica para que sea absorbido por el fotocatalizador, evitando así los problemas de sobrecalentamiento durante la reacción.

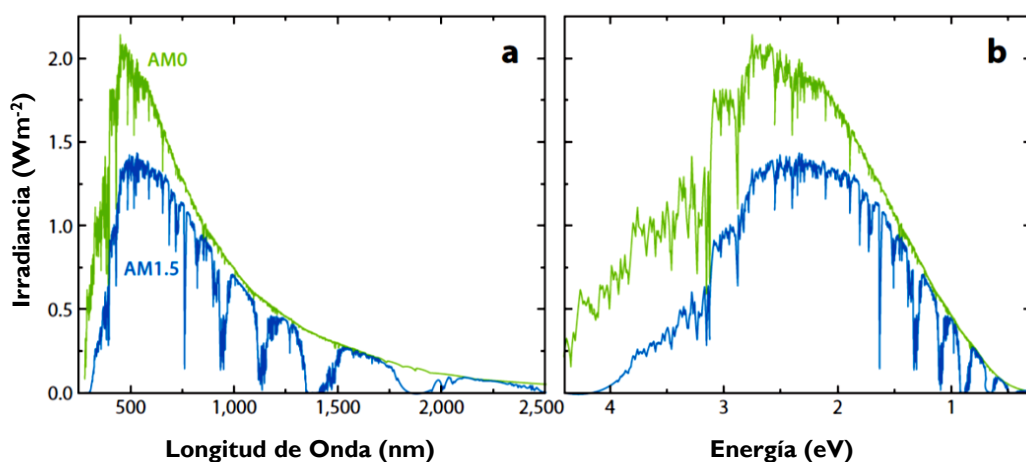


Figura 3.6. Espectro de irradiancia solar fuera de la atmósfera de la tierra y al nivel del mar en función de; a) la longitud de onda y b) la energía [22].

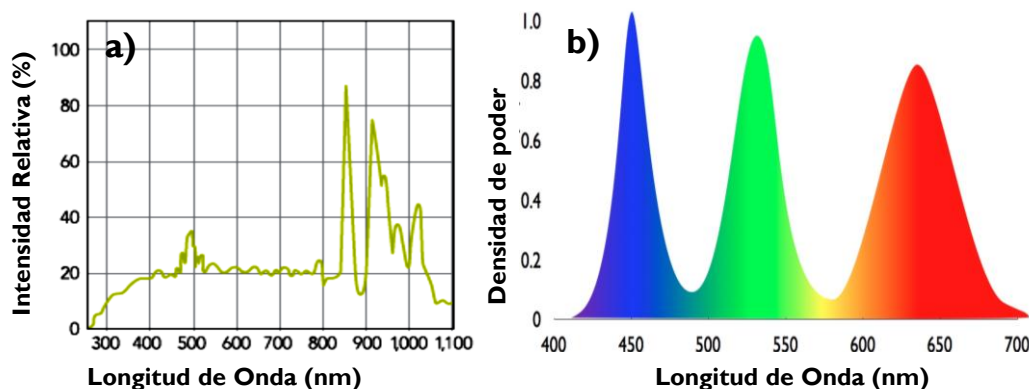


Figura 3.7. Espectro de radiación visible de una lámpara; a) de Xenón y b) LED monocromáticas de diferentes longitudes de onda.

### 3.2. Reacciones de Reducción Fotocatalítica

Las reacciones de reducción en general se basan en los procesos de transferencia de  $e^-$ , en la cual dicha transferencia se efectúa mediante una diferencia de potencial que existe entre los niveles de energía y los potenciales redox de las moléculas reactantes. Sin embargo, las reacciones de reducción son menos frecuentes que la oxidación, ya que la habilidad reductora del  $e^-$  es considerablemente más baja que la habilidad de oxidación de los  $h^+$ . Tomando en cuenta lo anterior, la velocidad o la eficacia con que se lleva a cabo las reacciones de reducción dependen de:

- La concentración de los reactantes y de las especies que se forman.
- La afinidad electrónica y el grado de ionización de los reactantes.
- La concentración de iones  $H^+$  (pH de la solución) y del diagrama de potencial.
- Del sobrepotencial de las reacciones, entre otros.

Así, dentro de las reacciones fotocatalíticas más conocidas, destacan la reducción de la azida de *p*-clorofenilo a su correspondiente amina mediante el uso de CdS o CdSe como fotocatalizador en medio acuoso a condiciones de temperatura ambiente, presión y pH neutro. En este caso la reacción procede en presencia de formiato de sodio que actúa como donador de  $e^-$  (ver Tabla 3.2). También se ha reportado la reducción del nitrobenzono a ciclohexano a temperatura ambiente en presencia de  $TiO_2$ ,  $WO_3$  o CdS. En la Tabla 3.2 se muestra una recopilación de algunas reacciones de reducción vía fotocatalítica, realizadas con sulfuro metálico como fotocatalizador. Se puede observar el uso de diversos reactantes donadores y aceptores de  $e^-$  que son usados para reacciones de reducción a diferentes pH de solución. Además, la energía fotónica para la activación del fotocatalizador proviene de lámparas visibles, en su mayoría, de alta potencia.

Tabla 3.2. Lista de algunos trabajos relacionados con reacciones de reducción fotocatalítica.

Reactante Aceptor	Reactante Donador	Condiciones	Catalizador	Fuente de Luz	Ref.
Metilviológeno	$Na_2SO_3$	pH=10	CdS, CdSe	Hg 1000W (UV)	17
<i>p</i> -clorofenilo azida	$HCO_2Na$	Metanol	CdS	Hg-Xe 1000W	23
Naranja de Metilo	$Na_2S/ Na_2SO_3$	pH=10	CdS	DRSh-1000 Hg lamp (UV)	24
Dióxido de carbono ( $CO_2$ )	NaOH	pH=11	ZnS	Hg 3W (UV)	25
Verde Malaquita	A. Ascórbico y EDTA	pH= 5-9	CdS	Tungsteno 200W (Visible)	26





Metilviológeno	EDTA	pH=5-11	CdS	Xe 500W (Visible)	27
Bicarbonato (NaHCO <sub>3</sub> )	HCO <sub>2</sub> Na y Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	pH=5-11	CdS/SiO <sub>2</sub>	UV	28
Azul de Metileno	---	Acuosa	CdS	Nd:YAG laser (345nm)	29
Zn(II)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	---	CdS		30
Cr(VI)	---	pH=7	ZnS	Hg 3W (UV)	31

Independientemente de los parámetros físicos que afectan a las reacciones de reducción, en este apartado se detalla las consideraciones generales para el proceso de reducción del Cr(VI) a Cr(III), y la del 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol.

### I. Reducción del Cr(VI) a Cr(III)

El cromo es uno de los contaminantes metálicos más comunes que se encuentra presente en efluentes residuales provenientes de las industrias de producción de pigmentos, tratamientos de cueros, entre otros, causando severos problemas ambientales. En tales corrientes residuales, el cromo se puede encontrar en su estado de oxidación trivalente Cr(III) o hexavalente Cr(VI). En el caso del Cr(III), éste no es tóxico y puede ser eliminado mediante precipitación y quelación por moléculas orgánicas o ser absorbido en substratos orgánicos en un medio básico o neutro; mientras que el Cr(VI) es altamente tóxico y cancerígeno, y debido a sus propiedades oxidantes y de movilidad tiende a ser acumulado en organismo viviente causando serios daños [32]. El Cr(VI) existe en solución en diversas formas *oxianiónicas*, dependiendo de la concentración, del diagrama de potencial y del pH, éste puede estar presente como ácido crómico (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>), anión dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), anión hidrógeno cromato (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) o anión cromato (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (Figura 3.8). Cada una de estas especies presenta una banda de absorción UV-Vis característica, donde la especie HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> exhibe una banda de absorción a 345 nm en medio ácido y la especie CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, a 370 nm en medio básico [33]. Existen varias técnicas para la remoción del Cr(VI), entre las cuales se incluyen *precipitación* química, reducción electroquímica, reducción con sulfito de sodio y, recientemente, reducción fotocatalítica en presencia del sólido semiconductor [34-36]. Sin embargo, la *reductividad* del Cr(VI) en solución acuosa se ve afectada por el potencial redox del par Cr(VI)/Cr(III) y por la posición de la banda de conducción del sólido semiconductor. Así, para inducir la transferencia de *e-* desde la interfaz del fotocatalizador a los iones de Cr(VI), el proceso se ve favorecido a pH ácidos de acuerdo al diagrama de potencial de la Figura 3.8, ya que a pH básico las especies son mucho más estables [37].



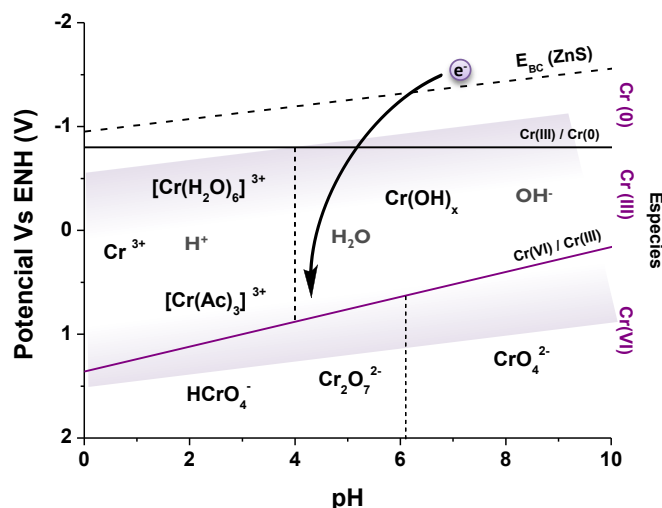


Figura 3.8. Diagrama de especies químicas del Cr en función del pH y del potencial redox y el nivel de energía de la banda de conducción del ZnS [32].

En este sentido, se han realizado diversos estudios relacionados con la reducción del Cr(VI) mediante el uso de semiconductores a base de  $\text{TiO}_2$  modificados [38-41],  $\text{CuFeO/CdS}$  [42] y  $\text{ZnS}$  [31], en presencia de moléculas orgánicas que actúan como donadores de  $e^-$ , dentro las cuales destacan los alcoholes y los ácidos carboxílicos [38]. Así, la velocidad de reducción del Cr(VI) en presencia de ácidos orgánicos se incrementa, debido a que estos donan sus  $e^-$  a la banda de valencia del sólido semiconductor y, además, se evita el proceso de recombinación de carga y de la **corrosión** del fotocatalizador. Varios estudios indican que los ácidos carboxílicos como: el ácido salicílico, láctico, tartárico, oxálico y cítrico, presentan la habilidad de formar **complejos** tanto con los metales en solución como con el sólido semiconductor, donde la adsorción modifica las propiedades superficiales del semiconductor (carga superficial) [43-45]. Adicionalmente, se encontró que debido a una alta energía de su orbital molecular ocupado ( $E_{Homo}$ ) o a su bajo potencial de **ionización adiabática**, estos ácidos orgánicos favorecen la transferencia de carga intramolecular en la superficie del complejo formado entre el ácido carboxílico y el sólido semiconductor [46]. En base a esto, se han establecidos condiciones para realizar el proceso de transferencia de  $e^-$  desde el sólido semiconductor a las especies del Cr(VI) en medio ácido, dados por el mecanismo de reacción, en donde el ácido orgánico es oxidado a  $\text{CO}_2$ , donando sus  $e^-$ , mientras que el Cr(VI) es reducido a Cr(III), aceptando  $e^-$ .

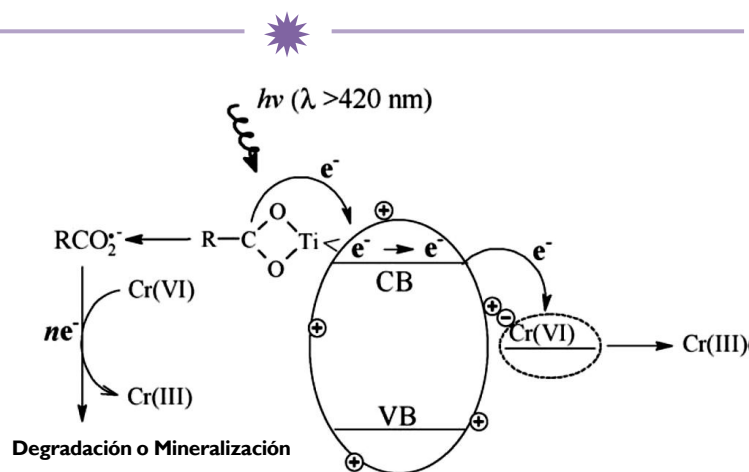


Figura 3.9. Mecanismo de reacción para la reducción fotocatalítica del  $\text{Cr(VI)}$  [46].

Considerando que la reducción fotocatalítica del  $\text{Cr(VI)}$  está favorecida a pH ácidos, algunos sólidos semiconductores como los sulfuros metálicos tienen el inconveniente de que son solubles en este medio y, además, se corroen cuando son sometidos a larga exposición de irradiación (fotocorrosión), por lo que no son aptos para ser utilizados como fotocatalizador en esta aplicación. Sin embargo, uno de los semiconductores de sulfuro metálico que más destaca es el  $\text{ZnS}$ , puesto que es muy resistente al proceso de fotocorrosión, ya que la posición de su banda de conducción se encuentra a valores muy negativos, y aunque la posición también se ve afectada por las condiciones del pH, ésta sigue siendo favorablemente negativa para efectuar la reducción fotocatalítica del  $\text{Cr(VI)}$  [47]. Hay que destacar que la fuerza de acidez de los ácidos carboxílicos mencionados es muy baja, por lo que son convenientes para ser utilizados en presencia de sulfuros metálicos, ya que éste no se disuelve en este medio. Aunado a esto, estudios anteriores han demostrado que el ácido cítrico forma complejo con la superficie del sólido semiconductor mejorando así el proceso de transferencia de  $e^-$  desde el semiconductor al reactante [48].

Finalmente, de acuerdo a los diversos estudios la reacción de reducción del  $\text{Cr(VI)}$ , donde la velocidad de reacción se incrementa mediante el uso de ácidos carboxílicos, sigue un comportamiento cinético de pseudo primer orden. En la mayoría de los casos la activación del fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ) se realizó con lámpara UV-Vis de alta potencia [49, 50].

## II. Reducción del 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol

Los compuestos nitrofenólicos son altamente contaminantes y muy difíciles de eliminar (recalcitrante). Éstos se encuentran presentes en aguas residuales provenientes de efluentes industriales, particularmente de manufacturas de pesticidas, herbicidas, pigmentos; pero ellos causan efectos irreversibles en el sistema biológico y daños al medio ambiente debido a su alta



toxicidad a baja concentraciones [51, 52]. Muchos procesos tales como adsorción con carbón activado, cloración, electrofenton, y tratamientos electroquímicos son usados para la remoción de este contaminante desde las aguas residuales o suelos; sin embargo, estas tecnologías son limitadas, puesto que no eliminan por completo el compuesto debido a su alta estabilidad y solubilidad en el agua [53, 54]. En este sentido, se ha usado como alternativa el proceso de oxidación fotocatalítica, puesto que es una tecnología atractiva y muy eficiente, ya que es capaz de mineralizar completamente el contaminante sin dejar compuestos *intermediarios*, por lo que se han realizado varios trabajos para estudiar la degradación fotocatalítica del 4-nitrofenol en soluciones acuosas empleando semiconductores óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) como fotocatalizador [55-59]. En este proceso comúnmente llamado oxidación avanzada, involucra la generación de *radicales* libres hidróxilos ( $\text{OH}^*$ ) a partir de la reducción fotocatalítica del  $\text{O}_2$ , el cual presenta alto poder oxidante, capaz de oxidar compuestos químicos fenólicos presentes en la solución. Estos radicales  $\text{OH}^*$  atacan a la molécula orgánica sustrayendo los átomos de hidrógeno y conduciéndola hasta la formación del  $\text{CO}_2$  [60]. Pero este proceso resulta ser más eficiente en presencia de iones nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ),  $\text{HNO}_2$  y nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), debido a que los radicales hidróxilos formados en el proceso de *fotólisis* son fuertemente oxidantes. Así mismo, el radical sulfato ( $\text{SO}_4^{*-}$ ) también es un poderoso agente oxidante, el cual es generado a partir de la fotólisis del peroxomonosulfato o persulfato ( $\text{HSO}_5^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , respectivamente). Este ion radical presenta un alto potencial de oxidación del par  $\text{SO}_4^{*-}/\text{SO}_4^{2-}$  (2.5-3.5 V), por lo que resulta ser más efectivo para la oxidación de compuestos fenólicos en comparación con el radical hidróxilo ( $\text{OH}^*/\text{OH}^-$ ) = 2.7 V). El uso de este radical sulfato ha sido empleado para la oxidación de fármacos en presencia de diversos fotocatalizadores como Co-SBA o de  $\text{ZnO}$  [61-65].

Por otro lado, los nitrofenoles también son ampliamente usados en la industria química para producir aminofenoles, los cuales son importantes precursores para la síntesis de polímeros o de compuestos biológicamente activos como analgésicos o antipiréticos [66]. Específicamente, el 4-Aminofenol tradicionalmente se obtiene mediante *hidrogenación* catalítica del 4-Nitrofenol en presencia de alcohol a altas temperatura y presión de  $\text{H}_2$ . También, se ha reportado el uso del borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente reductor para la reducción del 4-Nitrofenol empleando nanopartículas metálicas de oro ( $\text{Au}$ ) o de plata ( $\text{Ag}$ ), ambos depositados sobre un material sólido como:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cubierto con quitosano, SBA-15, Halloysita o  $\text{ZnO}$ , los cuales resultaron ser efectivos en esta reacción [53, 67-70]. El mecanismo por el cual se efectúa la reducción de 4-Nitrofenol, es mediante la transferencia de  $e^-$  a través de las nanopartículas



metálicas hacia el ion 4-Nitrofenolato, en donde el ion borohidruro ( $\text{BH}_4^-$ ) actúa como donador de  $e^-$  (Figura 3.10). La alta concentración de  $\text{NaBH}_4$  proporciona un medio alcalino a la solución y da lugar a la formación del ion 4-Nitrofenolato para llevar a cabo su reducción. La existencia del nitrofenol o del ion nitrofenolato en medio acuoso está influenciada por el pH de la solución, siendo estables en medio ácido y básico, respectivamente. Así, estas especies presentan bandas de absorción UV-Vis, que son características a cada una de ellas; a 315 nm para el nitrofenol y a 400 nm para el ion nitrofenolato. Así mismo, se ha reportado que esta reacción sigue un comportamiento cinético de pseudo primer orden, puesto que el ion  $\text{BH}_4^-$  permanece constante (en exceso) durante el transcurso de la reacción.

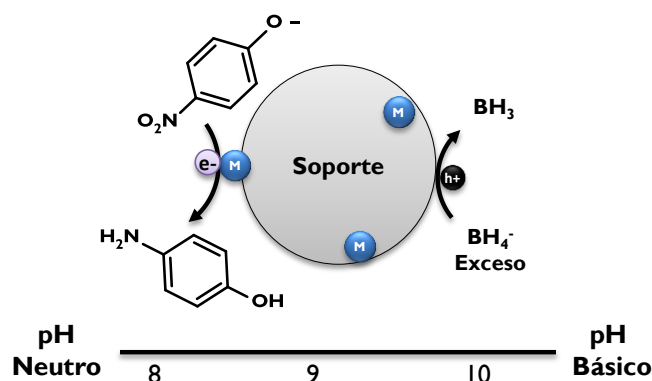
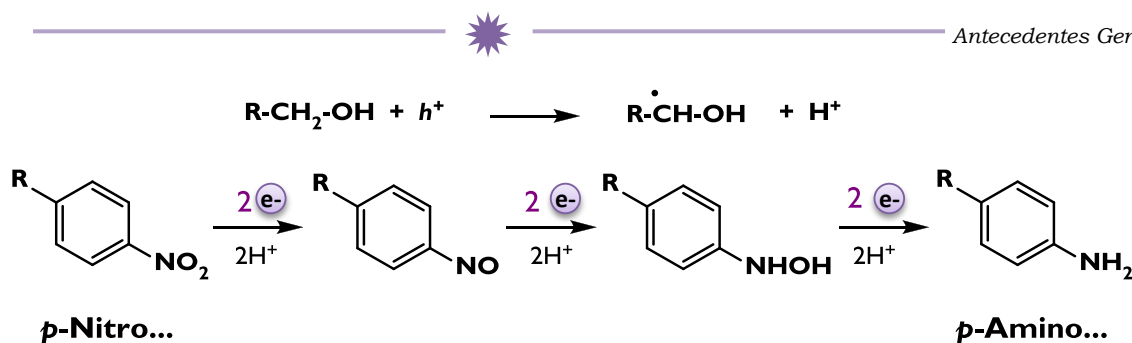


Figura 3.10. Reducción catalítica del 4-Nitrofenolato en presencia de  $\text{NaBH}_4$  usando nanopartículas metálicas soportadas.

En esta misma línea, el aminofenol también puede ser obtenido mediante el proceso fotocatalítico, en donde la reducción del nitrofenol se lleva a cabo en presencia de alcohol, tales como metanol, etanol, isopropanol y butanol, usando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador en ausencia de oxígeno. El propósito del reactante donador es atrapar a los  $h^+$ , por lo que se reduce el grado de recombinación dentro de la partícula del fotocatalizador. Además, mediante la remoción del oxígeno se mejora la eficiencia de la reacción, debido a que se elimina la formación de radicales hidróxilos. Aunque se encontró que la reducción del nitrofenol se efectuó mejor en presencia de metanol, ya que presenta mayor *polaridad* para estabilizar las especies intermedias con cargas, aún no se ha establecido si el agente responsable de la reducción del nitroaromático son los  $e^-$  de la banda de conducción o los radicales hidroxialquilo generados durante la oxidación de alcohol. Tales radicales son poderosos agentes reductores, con potenciales de reducción de -1.0 V (ENH), capaces de reaccionar con compuestos nitroaromáticos siguiendo el mecanismo propuesto por Mahdavi (Esquema 3.1) [71-73].



Esquema 3.1 Reacciones involucradas en la reducción de nitrocompuestos [71].

Recientemente, se ha efectuado la reducción fotocatalítica del 4-Nitrofenol en medio acuoso en presencia de  $\text{NaBH}_4$ , empleando un pigmento soportado en resina como fotocatalizador bajo radiación visible. Dicha reacción de reducción se efectúa mediante un proceso de transferencia de  $e^-$  desde el semiconductor al compuesto nitroaromático [74].

Hasta ahora no se han realizados otros estudios sobre el uso de otros semiconductores que absorban radiación visible, tales como sulfuros metálicos, ni de otros agentes reductores posibles para efectuar la reducción del nitrofenol. En este sentido, considerando que el potencial redox de la especie 4-NF/4-AF es de  $-0.75 \text{ V}$  [75] ( $E_{(A/A^-)}^o$ ), el  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  podría ayudar a la reducción fotocatalítica de este compuesto ya que el potencial redox del par  $\text{SO}_3^{*-}/\text{SO}_3^{2-}$  ( $E_{(D/D^+)}^o=0.63 \text{ V}$ ) es adecuado para donar sus  $e^-$  [17]. Dado que el potencial redox del radical 4-NF varía en función del pH, un semiconductor como el CdS el cual posee una posición suficientemente negativa de su  $BC$  ( $-0.8$ - $(-1.0) \text{ V}$ ,  $\text{pH}=7$ ), podría efectuar la transferencia de  $e^-$  hacia la molécula del 4-NF, y considerando que los sulfuros metálicos se disuelve en medio ácido, la reacción de reducción también podría llevarse a cabo en condiciones alcalinas de manera favorable.

### 3.3. Producción fotocatalítica de $\text{H}_2$

El hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) es considerado como el *combustible* del futuro, debido a que es altamente energético y limpio, ya que no genera sub-productos contaminantes. Por lo tanto, el  $\text{H}_2$  tiene potenciales aplicaciones que incluyen [77]:

- a) El uso como combustible no contaminante en vehículos.
- b) Uso como combustible para la generación de electricidad.
- c) Uso como combustible doméstico y en aeronaves, entre otros.



Además, el uso de energías en celdas de combustibles de  $H_2$ , podría reducir las emisiones contaminantes casi a cero. Por otro lado, el  $H_2$  se encuentra presente en las plantas, en varios compuestos tales como: metano, metanol y muchos otros hidrocarburos. Éste también se encuentra de manera más abundante y disponible en el recurso natural más importante, el agua ( $H_2O$ ) [77, 13].

El  $H_2$  ha sido obtenido, principalmente, a partir del metano ( $CH_4$ ) mediante el proceso de reformación de vapor (*steam reforming*, por sus siglas en inglés). Sin embargo, en este proceso resulta la emisión de  $CO_2$ , unos de los mayores contaminantes del medio ambiente. También ha sido generado a partir de la electrólisis del agua ( $H_2O$ ) usando electricidad, en donde este último es producido a partir de la combustión de materias fósiles, proceso que no podría ser considerado como una buena alternativa ya que libera grandes cantidades de  $CO_2$  [77]. Por otro lado, el anhelado  $H_2$  también se puede obtener mediante la descomposición fotocatalítica del  $H_2O$  (por reducción de los  $H^+$ ) usando energía fotónica proveniente de la radiación solar. A este proceso se le considera como uno de los más económicos por diversas razones [10, 78]:

- a) La conversión fotoquímica se basa en el uso de energía solar, la cual es abundante y limpia.
- b) Es viable porque usa como fuente principal el  $H_2O$  (fuente renovable).
- c) Es limpio porque no genera productos indeseables o contaminantes.

Por lo tanto, la obtención de  $H_2$  a partir de la descomposición fotocatalítica del agua resulta ser uno de los procesos con mayor interés de estudio, empleando la energía solar como energía química.

### ***I. Mecanismo de reducción del agua***

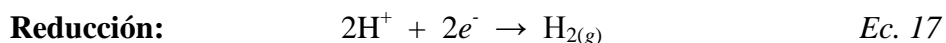
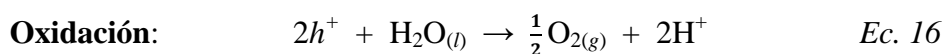
En el caso de la reducción del agua para producir  $H_2$ , utilizando la energía solar, resulta ser una reacción fotocatalítica de cuesta arriba ( $\Delta G > 0$ , Figura 3.4) [8, 13 7]. Sin embargo, debido a que la molécula del agua es transparente a la luz visible y sólo puede descomponerse bajo radiación ultravioleta al vacío ( $\lambda = 190$  nm), ésta no puede ser electrónicamente excitada por el fotón de luz, y por lo tanto no puede efectuarse la descomposición en forma directa. Para ello, se utiliza un sistema donde se absorba la energía de la luz solar para después efectuar la transferencia de  $e^-$  hacia el protón ( $H^+$ ), lográndose así la reducción o descomposición en forma indirecta (*water splitting*, por sus siglas en inglés). Desde este punto de vista, es posible usar sólidos



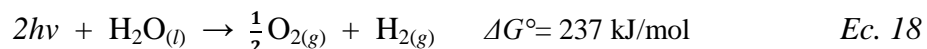
semiconductores capaces de absorber la energía solar y efectuar la reducción y oxidación de la molécula del agua adsorbida en la superficie del fotocatalizador [8 y 79]. Cabe destacar que la eficiencia de la conversión fotocatalítica del H<sub>2</sub>O para generar H<sub>2</sub> está determinada, principalmente, por las propiedades electrónicas y ópticas del fotocatalizador [8, 77]. Por tal motivo, para desarrollar fotocatalizadores con alta actividad catalítica es necesario entender el mecanismo de reacción en este sistema.

### *Proceso de reducción fotocatalítica*

En este proceso la descomposición del H<sub>2</sub>O sólo se efectúa cuando la energía del fotón, absorbida por el fotocatalizador, es igual o superior a la brecha de energía de dicho sólido semiconductor para su activación. Entonces, en la superficie del fotocatalizador, los  $h^+$  dan lugar a la oxidación del H<sub>2</sub>O, liberando oxígeno gaseoso (O<sub>2</sub>) e iones de hidrógeno (H<sup>+</sup>). Simultáneamente, la transferencia de  $e^-$  desde la interface del semiconductor da lugar a la reducción de los iones H<sup>+</sup> para formar (H<sub>2</sub>), el cual están representados de la siguiente manera:



De acuerdo a la reacción global, esta puede ser expresada de la siguiente manera:



Donde:  $\Delta G^\circ$  = Entalpía libre estándar de formación por mol de reacción.

Sin embargo, en el proceso fotocatalítico, ésta se lleva a cabo cuando la energía del fotón ( $h\nu$ ), es igual o superior a la energía de iniciación ( $E_i$ ), que está dada por:

$$E_i = \frac{\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O})}{2N_A} \quad \text{Ec. 19}$$

Donde:  $\Delta G^\circ = 237 \text{ kJmol}^{-1}$  y  $N_A = \text{Cte. de Avogadro } (6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})$ ,

Realizando la conversión se obtiene que la energía de iniciación es [8, 13, 77]:  $E_i = h\nu = 1.23 \text{ eV}$ .

Esta diferencia de potencial es equivalente a la energía de un fotón con longitud de onda ( $\lambda$ ) de ~1010 nm (ver Tabla 3.1), indicando que la luz infrarroja o visible es suficientemente energética para efectuar la descomposición fotocatalítica del H<sub>2</sub>O en presencia del sólido semiconductor [13].



Considerando que las reacciones redox foto-inducidas están determinadas en base al potencial redox de las moléculas reactantes, tenemos que para la reducción del  $H^+$  el potencial redox del par  $H^+/H_2$  es  $E^\circ_{(A/A^-)} = 0.00 \text{ V}$  (ENH, a pH=0), y para la oxidación del  $H_2O$ , el del par  $O_2/H_2O$  es  $E^\circ_{(D/D^+)} = +1.23 \text{ V}$ . En base a estos valores, en primera instancia, un sólido semiconductor con valores de brechas de energía de 1.23 eV sería adecuado para efectuar la descomposición fotocatalítica del  $H_2O$ . Sin embargo, es necesario tener un sobrepotencial (Ec. 5 y Ec. 6), durante el proceso fotocatalítico para dar lugar a una velocidad de reacción razonable, es decir, que se suministre cierta energía para que sobrepase la barrera de activación de la transferencia de carga entre el fotocatalizador y el agua, así como se ilustra en la Figura 3.11.

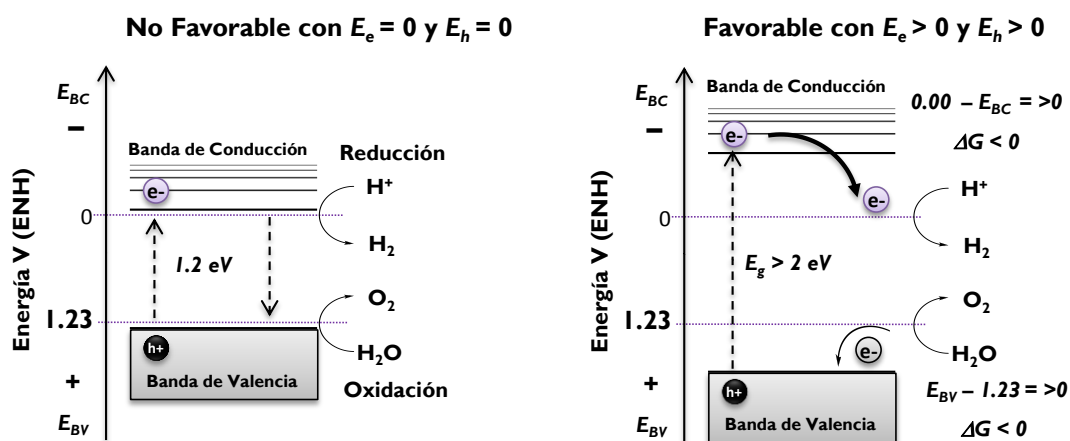


Figura 3.11. Diagrama de energía potencial para la descomposición fotocatalítica del  $H_2O$  [8].

Por lo tanto, debe tomarse en cuenta que el nivel de la banda de conducción ( $E_{BC}$ ) del sólido semiconductor debe estar a una posición más negativa que el potencial redox del par  $H^+/H_2$ , mientras que el de la banda de valencia ( $E_{BV}$ ) debe estar a una posición más positiva que el del par  $O_2/H_2O$  [8, 10, 80]. De esta manera, a pesar de que la reacción es de cuesta arriba, el cambio de  $\Delta G$  en la reacción del  $e^-$  con el reactante aceptor ( $H^+$ ), y en la del  $h^+$  con el reactante donador ( $H_2O$ ), es favorablemente negativo ( $\Delta G < 0$ ) y por lo tanto se efectúa tanto la reducción como la oxidación del  $H_2O$ .

#### Parámetros que afectan la reacción

Aunque la diferencia entre el potencial de reducción y oxidación del agua es relativamente fija (1.23 eV), ambos potenciales cambian simultáneamente con el pH de la solución (-59 mV por unidad de pH), regida por la ecuación de Nerts (Ec. 8), y además existe una zona de estabilidad



del agua (Figura 3.5). Por encima de esa zona se lleva a cabo la liberación del  $H_2$  y por debajo de ella, la liberación de  $O_2$ . Tomando en cuenta que el valor de potencial redox para la liberación del  $H_2$  es válido a condiciones de presión de 1atm., entonces la reducción de los  $H^+$  sería más efectiva a presión reducida de  $H_2$ .

Tomando en cuenta que la  $E_{BV}$  y la  $E_{BC}$  del sólido semiconductor también se modifica en función del pH y que es necesario un sobrepotencial para llevar a cabo la reacción, resulta que los semiconductores más adecuados son aquellos que presentan una *energía de banda prohibida* superior a 2 eV, en este sentido los sulfuros metálicos; ZnS, CdS, MnS y otros materiales, cumplen con esta condición, en donde la mayoría de ellos presentan brechas de energía entre 2 y 3 eV (ver Figura 3.16), por lo que dicha energía corresponde a una absorción de luz en la región visible ( $\lambda = 610-400$  nm, ver Tabla 3.1) [8 y 10]. Adicionalmente, algunos de estos semiconductores sufren del proceso de corrosión y para evitar el proceso generalmente se recurre al uso de reactantes donadores de  $e^-$  (agentes de sacrificio).

## II. Agentes de sacrificios (Donador)

Como la descomposición fotocatalítica del  $H_2O$  es generalmente difícil debido a la naturaleza de la reacción (cuesta arriba), entonces se realizan estudios sobre la actividad de diversos fotocatalizadores, dentro de los cuales, los sulfuros metálicos son considerados candidatos ideales para esta aplicación. Sin embargo, los sulfuros metálicos no son muy estables en la reacción de oxidación del  $H_2O$ , porque los iones  $S^{2-}$  son más susceptibles a la oxidación que el  $H_2O$ , en el caso del CdS, son fácilmente oxidados por los  $h^+$  causando la foto-degradación del CdS en el seno de la solución. Esto se presenta debido a una baja estabilidad química y baja resistencia a la fotocorrosión (anódica y catódica, problema muy común en los sulfuros metálicos) [8 y 10].

Un método común para reducir los problemas de fotocorrosión, es el uso de moléculas donadoras de  $e^-$  conocidas comúnmente como agentes de sacrificios, o agentes oxidantes para favorecer la reducción o la oxidación, respectivamente. El principio básico de las reacciones fotocatalíticas en presencia de agentes de sacrificios se ilustra en la Figura 3.12. Cuando la reacción fotocatalítica se lleva a cabo en solución acuosa en presencia de un agente reductor, los  $h^+$  oxidan al reactante donador en lugar del  $H_2O$ , de esta manera el agente reductor dona sus  $e^-$  y facilita la reducción de los iones  $H^+$ , dando lugar a la formación del  $H_2$  (Figura 3.12, A). En cambio, cuando se utilizan agentes oxidantes, éstos aceptan los  $e^-$  favoreciendo la formación del  $O_2$  [8, 14, 80].



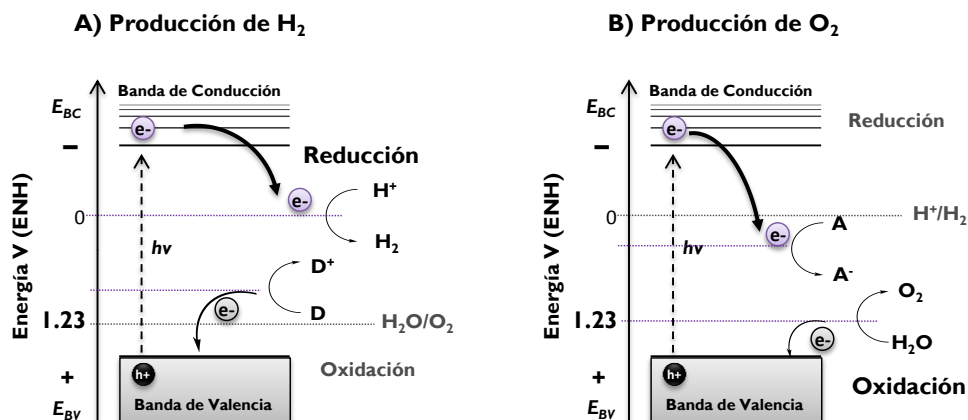


Figura 3.12. Diagrama de la descomposición fotocatalítica del  $H_2O$  en presencia de agente de sacrificio, favoreciendo la: a) producción de  $H_2$  y b) producción de  $O_2$  [8].

En este sentido, se han realizado diversos estudios en la descomposición fotocatalítica del agua, usando sulfuros metálicos como fotocatalizadores, en presencia de especies de azufre ( $S^{2-}$  o  $SO_3^{2-}$ ) como agentes de sacrificios, proveniente de una mezcla de  $Na_2S/Na_2SO_3$ , de tal manera que se mantiene la estabilidad del fotocatalizador [8 y 78]. También se han empleado moléculas orgánicas como alcoholes, EDTA, Ácido cítrico, etc., actuando como agentes reductores.

#### Solución de sulfuro y sulfito de sodio

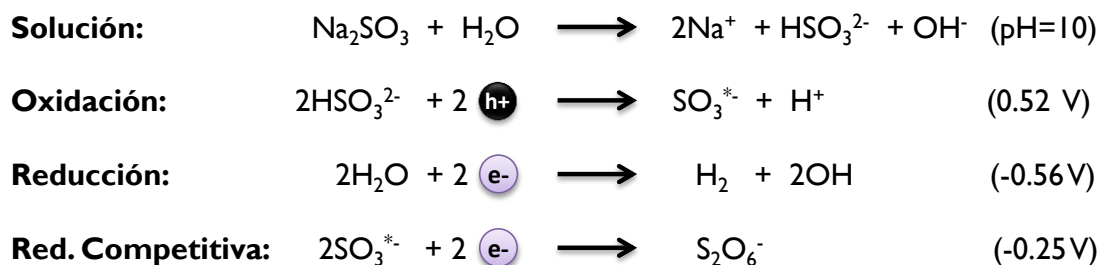
Entre los mejores agentes de sacrificios ampliamente usados en reacciones de producción de  $H_2$  en presencia de sulfuros metálicos, se encuentra la mezcla de  $Na_2S/Na_2SO_3$  en diversas concentraciones que oscilan entre 0.1 y 0.3 M, de tal manera que dicha mezcla de reactante provee los  $e^-$  necesarios para efectuar la reducción del protón ( $H^+$ ), evitando así, por un lado, la recombinación del  $e^-h^+$ , y por el otro, la fotocorrosión de sulfuro metálico. Cuando se emplea una solución de  $Na_2S$ , a medida que se incrementa la concentración de iones de azufre ( $S^{2-}$ ), también aumenta la cantidad de  $H_2$  producido, acompañada de la formación de iones disulfuros ( $S_2^{2-}$ ) en solución bajo los siguientes pasos de reacción expresados en el Esquema 3.2:



Esquema 3.2 Reacciones involucradas durante la producción de  $H_2$  a partir del  $Na_2S$ .

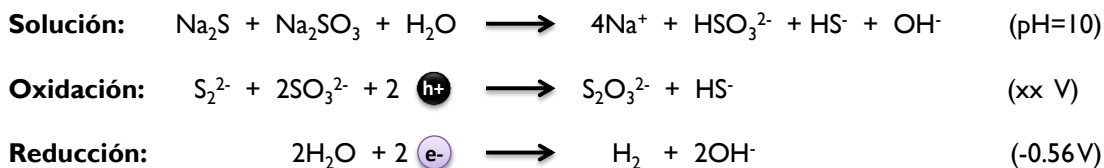
La velocidad de reacción es máxima al inicio y luego disminuye considerablemente debido a la disminución de iones  $S^{2-}$  y al incremento de iones  $S_2^{2-}$  en solución. Alta concentración de este último ión conduce a su reducción, la cual compite con la reducción de los iones  $H^+$ , ya que el potencial redox de  $S_2^{2-}$  a pH=13 es de -0.37V y el del  $H^+$  es de -0.56V contra el ENH. Así, la formación de los iones  $S_2^{2-}$  hace que disminuya la formación de  $H_2$ .

Por otro lado, la producción de  $H_2$  también aumenta cuando se incrementa la cantidad de reactante  $Na_2SO_3$ , acompañada de la formación de iones disulfitos ( $S_2O_6^-$ ) en solución dando lugar a los siguientes pasos de reacción expresados en el Esquema 3.3:



Esquema 3.3 Reacciones involucradas durante la producción de  $H_2$  a partir del  $Na_2SO_3$ .

El incremento en la concentración de iones  $S_2O_6^-$  y considerando que su reducción esta más favorecida que la del par  $H^+/H_2$ , entonces se establece una reacción competitiva y, por consecuencia, se inhibe la formación  $H_2$ . Sin embargo, las reacciones que compiten con la reducción del  $H^+$  pueden ser suprimidas mediante la combinación de ambos reactantes a diferentes concentraciones, donde los iones sulfitos no son oxidados y la concentración de iones  $SO_3^{2-}$  disociado es máxima, dando lugar a la formación de  $H_2$  mediante los siguientes pasos de reacción expresados en el Esquema 3.4 [81]:



Esquema 3.4 Reacciones involucradas durante la producción de  $H_2$  a partir de la mezcla de  $Na_2S/Na_2SO_3$  [81].

Así, los potenciales redox de estas reacciones son más altos que el potencial de descomposición del CdS ( $Cd^{2+}/Cd^0$ ,  $E=0.32V$ , a pH=7), previniendo así la fotocorrosión anódica del CdS. Por otra parte, considerando que la posición de la banda de conducción del CdS se encuentra a -0.38 V

( $ENH$ ,  $pH=7$ ) y que varía en función de la concentración de protones ( $H^+$ ), la liberación de  $H_2$  podría ser termodinámicamente menos favorable en un medio fuertemente alcalino. Sin embargo, el  $CdS$  inmerso en una solución de iones  $HS^-$  o  $S^{2-}$  afortunadamente produce un cambio catódico de la banda de conducción de acuerdo a la siguiente ecuación [82, 83]:

$$E_{BC} = -1.16 - 0.059 \log[HS^-] \quad (Ec. 20)$$

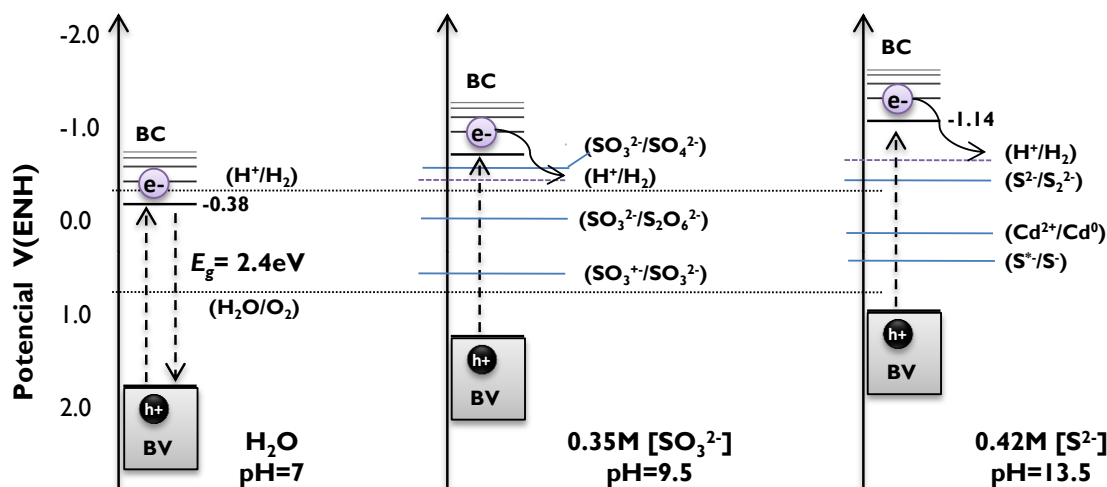


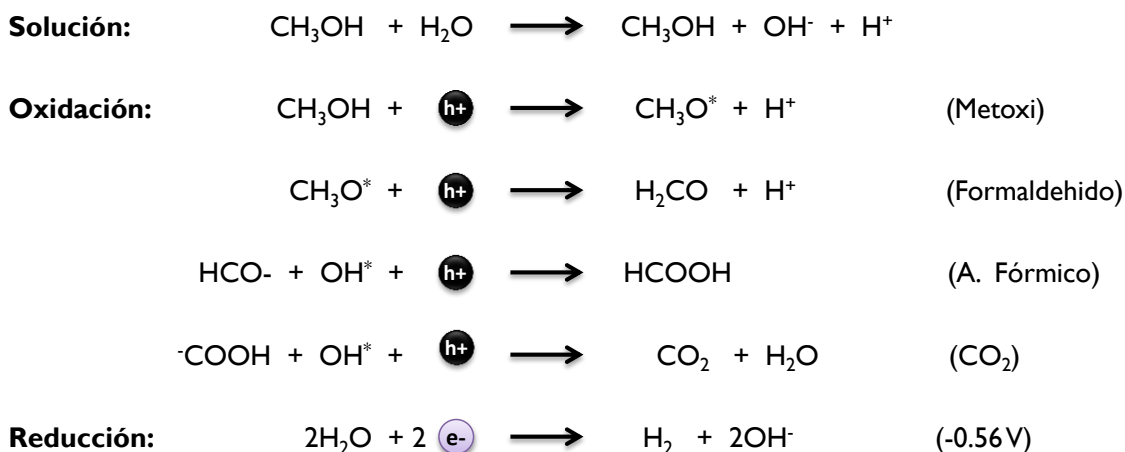
Figura 3.13. Diagrama esquemático de la comparación entre las posiciones de banda de energía de la superficie de  $CdS$  con estados superficiales cargados (+) y con estados superficiales no cargados.

De tal manera que en una solución a concentración de  $0.42M$  de  $Na_2S$  ( $pH=13.2$ ), la posición de la banda de conducción del  $CdS$  se encuentra a valores de  $-1.16 V$ , el cual es mucho más negativo que el potencial redox del protón ( $H^+/H_2 = -0.78 V$ ). De esta manera la reducción de los  $H^+$  hacia la formación del gas  $H_2$  está termodinámicamente favorecida. Una representación esquemática de la correlación de los potenciales de energía del semiconductor y de los agentes reductores se muestra en la siguiente Figura 3.13.

#### Solución de Metanol-Agua

Otro de los agentes de sacrificios ampliamente usados en reacciones donde involucra el uso de óxidos semiconductores ( $ZnO$ ,  $TiO_2$ , etc.), es el metanol o etanol. En la reacción de producción de  $H_2$  a partir de la solución de metanol-agua en condiciones anaeróbicas, tanto el metanol como el agua actúan como especies donadoras de  $e^-$ , mientras que los  $e^-$  fotogenerados reaccionan con los protones ( $H^+$ ), llevándose a cabo su reducción a radical  $H^*$  y, consecuentemente, hacia la

formación del H<sub>2</sub> [82]. El metanol y el agua se adsorben competitivamente sobre la superficie del semiconductor disociándose en iones metoxi e hidroxilos, respectivamente. Luego, el metanol es oxidado a CO<sub>2</sub>, a través de la formación de intermediarios como formaldehído y ácido fórmico. La descomposición del metanol es generada por la combinación del O<sub>2</sub> que es liberado a partir del agua [80]. Bajo las condiciones empleadas, la concentración de los intermediarios es baja y un grado de competición se establece en cada paso entre la reacción de oxidación y el proceso de desorción. Los siguientes pasos de reacción se han propuesto para la generación de H<sub>2</sub>:



*Esquema 3.5 Reacciones involucradas en la producción de H<sub>2</sub> a partir de metanol-H<sub>2</sub>O [80].*

Diversos estudios han mostrado que la influencia de la formación del formaldehído durante la reacción de producción de H<sub>2</sub> es muy pequeña y, por el contrario, la presencia de 0.1 M de ácido fórmico incrementa significativamente la velocidad de formación de H<sub>2</sub>, probablemente debido a la disminución del pH, generando un medio ácido, el cual favorece la descomposición fotocatalítica de agua para producir H<sub>2</sub> [80, 84, 85]. Por otra parte, considerando que la posición de la banda de conducción del semiconductor varía ligeramente con la concentración de protones (H<sup>+</sup>), dependiendo del solvente, la liberación de H<sub>2</sub> podría ser menos efectiva al inicio de la reacción en un medio donde sólo involucra metanol-agua. Afortunadamente, la presencia de metanol produce un desplazamiento de la banda de conducción, para el CdS, a valores más negativos (-0.7 V, Figura 3.14) [86, 87], favoreciendo la reducción de H<sup>+</sup> hacia la formación de H<sub>2</sub>.

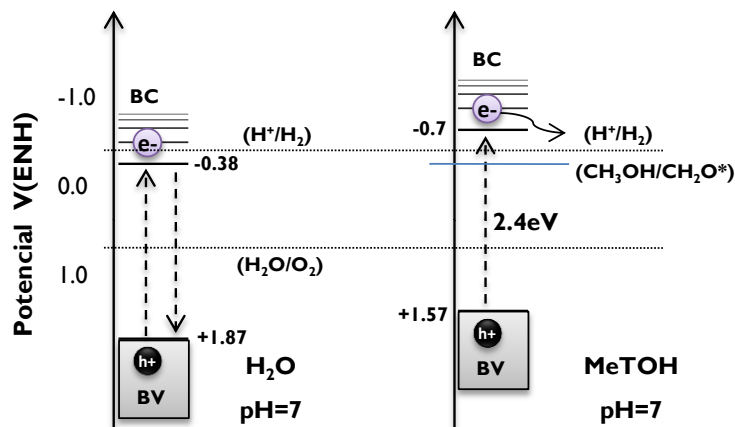


Figura 3.14. Diagramas de energía del CdS en agua y metanol [86].

### III. Trabajos en producción de $H_2$

Entre los primeros trabajos relacionados sobre la producción de  $H_2$  a partir del  $H_2O$ , se encuentra lo reportado por M. Sathish, *et al.* [88], en donde realizaron un estudio sobre la actividad de materiales a base de CdS, en presencia de  $Na_2S$  (0.24M) y de  $Na_2SO_3$  (0.35M). La fuente de radiación proviene de una lámpara de Hg de 400W. Ellos encontraron que el material que exhibió mayor actividad fotocatalítica, es decir mayor cantidad de  $H_2$  producido, es el que presentó menor tamaño de cristal y mayor área específica. Además, reportan que la presencia de la fase cristalina hexagonal es más activa que la fase cúbica. La velocidad de producción de  $H_2$  en este material fue de  $1415 \mu\text{mol/h}$  ( $31.7 \text{ ml de } H_2/\text{h}$ ). Por otro lado, también se ha empleado ZnS para la producción de  $H_2$ , pero son escasos los trabajos, ya que fueron abandonados por presentar mayor energía de banda prohibida. Actualmente, se siguen realizando investigaciones sobre la actividad del CdS modificados con metales nobles, dopados con metales de transición, combinaciones con otros sulfuros para obtener soluciones sólidas o heteroestructuras. En este sentido en la Tabla 3.3 se enlistan los trabajos realizados sobre sulfuros metálicos en la producción de  $H_2$ . Podemos observar la inmensa cantidad de trabajos que se han realizado en relación a la producción de  $H_2$  con CdS, empleando una solución de  $Na_2S/Na_2SO_3$ , con altas cantidades del polvo semiconductor y sobre todo el uso de lámpara visible de alta potencia (100-500W), empujando la reacción con una inmensa cantidad de energía. Hasta ahora C. Zamfirescu, *et al.* ha reportado el uso de lámpara LED monocromática de baja potencia (20W), que emite luz azul ( $\lambda=470 \text{ nm}$ ), obteniendo buenos resultados en la producción de  $H_2$ .

Tabla 3.3. Lista de trabajos relacionados con CdS y ZnS usados para la producción de H<sub>2</sub>.

Catalizador	Condiciones	Solución	Fuente de	Cantidad de H <sub>2</sub>	Ref.
<b>CdS-Pt</b>	-----	0.1M (SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), 1M EDTA, 10% MeOH.	UV-Vis	5 μmol/h	87
<b>CdS</b>	0.1g, 50ml (2 M)	0.24 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / 0.35 M Na <sub>2</sub> S	Hg 400W	45-73 μmol/h0.1g	88
<b>CdS-Pt</b>	0.25g, 100ml (2.5 M)	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Hg 500W	0.090 mol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> .	89
<b>CdS-Pt</b>	0.4g, 90ml (4.4 M)	3,0.24 M Na <sub>2</sub> S / 0.35 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Xe 450W	257 mL of H <sub>2</sub> /h	90
<b>CdS-Pt</b>	0.25g, 100ml (2.5 M)	1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Hg 500W	0.32 mol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	91
<b>CdS-Zeolite, Pt</b>	0.1, 50ml (2 M)	0.24 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / 0.35 M Na <sub>2</sub> S	Hg 400W	102 y 600 μmol/h0	92
<b>CdS, Pt-CdS</b>	0.2g, 200ml (1 M)	0.25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /0.35 M Na <sub>2</sub> S	Xe 300 W (70.05 mW/m <sup>2</sup> )	25.2 mL/h.	93
<b>CdS-Pt</b>	0.1g, 50ml (2 M)	0.35 M Na <sub>2</sub> S / 0.24 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Hg 400 W	(200 μmol/h 0.1g)	94
<b>CdS-Pt</b>	0.1g, 100ml (1M)	0.02 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / 0.1 M Na <sub>2</sub> S	Hg 500 W	6 μmol/h	95
<b>CdS</b>	0.15g, 200ml (0.75 M)		UV	4.1 mmol/h	96
<b>CdS-Pt</b>	50mg, 50ml (1 M)	30% Isopropanol, o 0.1 M Na <sub>2</sub> S, 0.02 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Hg-Xe con filtro de 400 nm	668 μmol/h	97
<b>CdS-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	250ml	0.004 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / 0.01 M Na <sub>2</sub> S	W-Halógeno 150W	5.37mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	98
<b>ZnS-Pb</b>	-----	NaSO <sub>3</sub>	Xe 300W	32 μmol/h	99
<b>ZnS</b>	1g, 900ml (1M)	0.25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / 0.35 M Na <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	Hg 200W	166 ml/h	100
<b>Ni-ZnS</b>	1g, 300ml (3.3 M)	0.5M K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /0.05M Na <sub>2</sub> S	Xe 300W	280 μmol/h	101
<b>ZnO-ZnS-CdS</b>	0.2g, 300ml (0.66 M)	0.1M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> /0.1M Na <sub>2</sub> S	Xe 300W	----	102
<b>ZnS-CuS</b>	----	0.25 M Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> / 0.35 M Na <sub>2</sub> S	Xe (xxxW)	----	103





### 3.4. Semiconductores nanoestructurados

En los últimos años, los sulfuros metálicos han sido de gran interés para la comunidad científica debido a que estos sólidos semiconductores poseen propiedades ópticas, electrónicas, estructurales y morfológicas que son adecuadas para numerosas aplicaciones, entre las que podemos citar: su uso en la electroluminiscencia, en dispositivos ópticos, en diodos emisores de luz [LED] y en pruebas fluorescentes. Sin embargo, entre las aplicaciones más destacadas se encuentra el uso como fotocatalizador en los procesos fotocatalíticos [104 y 105]. Cabe destacar que el uso de estos sólidos semiconductores como fotocatalizador en reacciones redox foto-inducidas depende, básicamente, de todas las propiedades del material.

Todos los semiconductores presentan un gran número de unidades monoméricas ( $N$ ) que conforman a una partícula. En el caso de una partícula constituida por un número de unidades monoméricas  $N \gg 2000$ , la partícula exhibe una estructura de bandas electrónicas que son características de un semiconductor, pero cuando  $N \ll 2000$ , ésta presenta un fenómeno conocido como *efecto cuántico* (*Quantum Size*, por sus siglas en inglés, Figura 3.15), dando lugar a cambios en su estructura electrónica [106].

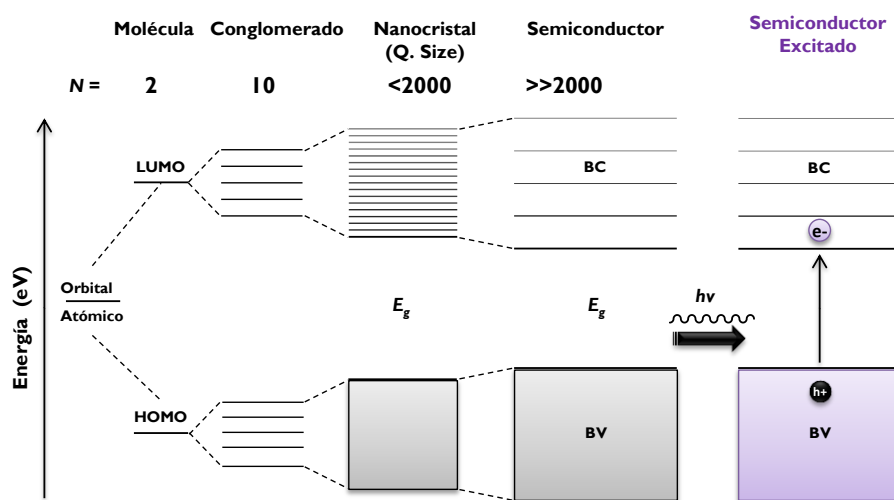


Figura 3.15. Estructura electrónica y excitación foto-electrónica del sólido semiconductor [106].

Se sabe que dentro de las propiedades electrónicas de un material, los semiconductores presentan una banda de **valencia** (BV) y una banda de **conducción** (BC), separados por una *brecha de energía* o energía de banda prohibida ( $E_g$ , *bandgap*, por sus siglas en inglés), en donde los electrones ( $e^-$ ) se encuentran en la BV en su estado basal.

Cuando existe la presencia de una radiación por fotones o cuantos de luz ( $h\nu$ ), con energía igual o mayor a la de la brecha de energía, entonces la absorción de luz involucra la ionización intrínseca del semiconductor *tipo-n* (activación fotónica, *Ec. 17*), logrando que los  $e^-$  en estado basal sean promovidos a la  $BC$  y a su vez, crea estados vacíos o cargas positivas en la  $BV$  llamados “huecos” ( $h^+$ ), Figura 3.15 [8, 10].



Donde:  $h$ =Cte. de Planck,  $\nu$ =Frecuencia,  $e^-$ =Electrón y  $h^+$ =Hueco.

Como se mencionó anteriormente, el parámetro básico que determina la habilidad de un semiconductor para ser utilizado como fotocatalizador, es la propiedad electrónica que está dada por la brecha de energía ( $E_g$ ) y por la posición relativa de las bandas de valencia ( $E_{BV}$ ) y de conducción ( $E_{BC}$ ). En la Figura 3.16 se ilustran las brechas de energías ( $E_g$ ) y las posiciones relativas de las bandas ( $BV$  y  $BC$ ) de varios semiconductores considerando el potencial del electrodo normal de  $H_2$  a  $pH=0$  ( $ENH$ ). Se puede observar que algunos semiconductores poseen valores de brechas de energía entre 1.7 y 3.5 eV [8, 107].

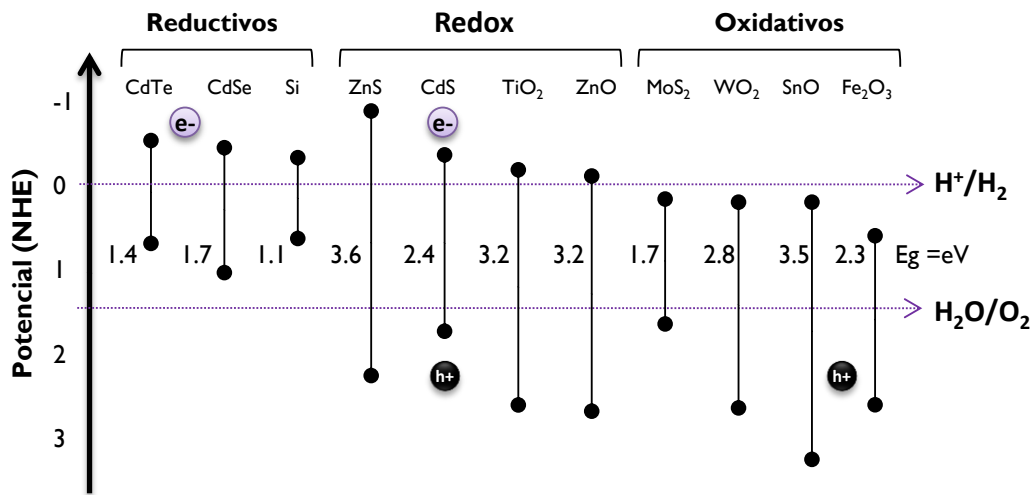


Figura 3.16. Brechas de energía para varios semiconductores [107].

Tomando como referencia los potenciales redox del agua, se tiene que para aquellos materiales cuya  $BC$  se ubica por encima de la línea del par redox  $H^+/H_2$ , son termodinámicamente capaces de reducir al agua, mientras que los materiales cuya  $BV$  se ubica por debajo de la línea del par redox  $O_2/H_2O$ , pueden oxidarla [107]. En base a esto, los semiconductores se clasifican en tres categorías:

- **Reductivos:** Pueden inducir la reducción del agua y generar  $H_2$ , y su potencial de oxidación es muy bajo.

- **Oxidativos:** Pueden inducir la oxidación del agua y generar  $O_2$ , y su potencial de reducción es muy bajo.
- **Redox:** Pueden inducir tanto la reducción como la oxidación.

Hay que tomar en cuenta que la posición relativa de la  $BV$  y la  $BC$  del sólido semiconductor en solución sigue una dependencia del pH, disminuyendo 59mV por unidad de pH, y por consecuencia, también modifica la habilidad de los  $e^-$  y  $h^+$  para efectuar los procesos redox a cierta concentración de protones ( $H^+$ ) en solución. Entre los semiconductores redox que son utilizados como fotocatalizadores se encuentran los sulfuros metálicos; el ZnS y el CdS, con brecha de energía de 3.6 y 2.4 eV, respectivamente, por lo que absorben energía en el espectro ultravioleta (UV) y en el visible. En estos sólidos semiconductores, los bordes de la  $BV$  y de la  $BC$  son más altos en energía que de los correspondientes óxidos, por lo que los  $e^-$  foto-generados en la  $BC$  tienen mayor potencial de reducción, mientras que los  $h^+$  en la  $BV$  son menos oxidantes [108]. Por otra parte, durante el proceso de activación fotónica (excitación), el sólido semiconductor redox que se encuentra inmerso en una solución en forma de polvo o de partículas pequeñas, genera de manera espontánea un **campo eléctrico** en la interface del semiconductor-electrolito, lográndose la separación espacial del  $e^-$  y del  $h^+$  (región espacio-carga), conduciendo a un desplazamiento de cargas en direcciones opuestas [20].

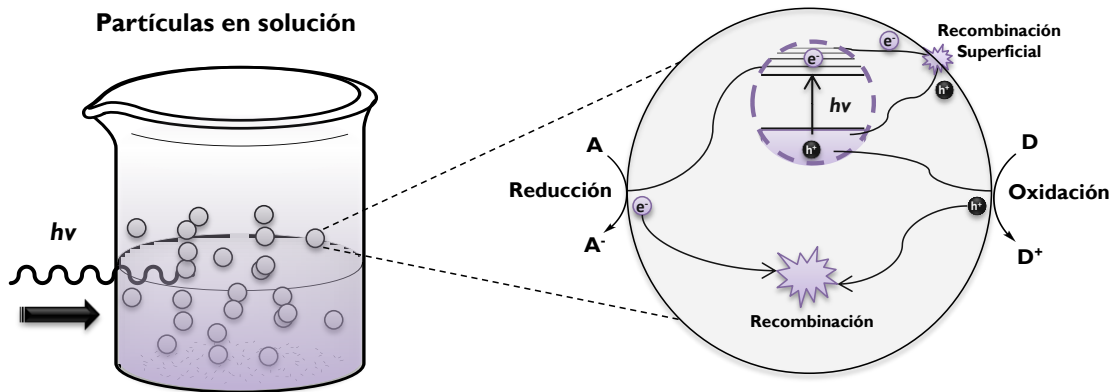


Figura 3.17. Procesos que ocurren en la partícula semiconductor después de su activación [3, 106].

De esta manera, cada partícula semiconductor funciona como un **microfoto-electrodo**, en donde los  $e^-$  se mueven desde el centro de la partícula hacia la superficie a un punto donde la molécula aceptora recibe al  $e^-$ . Al mismo tiempo, el  $h^+$ , bajo la influencia del campo eléctrico, migra hacia



la superficie a un sitio donde la molécula donadora sede su  $e^-$ , dando lugar a las reacciones de reducción y de oxidación, respectivamente, (Figura 3.17). Por otro lado, también se puede presentar la recombinación del par  $e^-h^+$ , liberando la energía por medio de calor [8, 106].

En general, para que un sólido semiconductor sea utilizado como fotocatalizador tienen que cumplir ciertos requerimientos, tales como:

- a) Capacidad de absorción de la luz solar en la región visible o ultravioleta.
- b) Capacidad de generar el par electrón-hueco ( $e^-$  y  $h^+$ ).
- c) Capacidad de transferir el  $e^-$  desde la superficie a la molécula adsorbida.
- d) Estabilidad química contra la corrosión en soluciones acuosas.
- e) Fácil de sintetizar y, además, que sea económico.

### ***I. Formación de Nanoestructuras***

Para obtener un material que cumpla con los requerimientos anteriores, es necesario tomar en cuenta que el transporte de las cargas foto-generadas ( $e^-$  y  $h^+$ ) depende fuertemente de las propiedades estructurales y morfológicas del material. Así, un alto grado de cristalinidad tiene efectos positivos sobre la foto-actividad, ya que la ***densidad de defectos*** causadas por los ***límites de granos***, el cual actúa como centros de recombinación de los pares  $e^-h^+$ , disminuyen cuando la cristalinidad de la partícula se incrementa [8, 109]. Por otra parte, las propiedades texturales, tal como el área específica, son parámetros importantes para mejorar la actividad del semiconductor. El área específica está determinada por el tamaño de las partículas del semiconductor, el cual influye en el transporte de las cargas hacía la superficie. Para tener un transporte de carga eficiente, la difusión de las cargas debe de ser extenso comparado con el tamaño de la partícula. Por lo tanto, la posibilidad de que la carga alcance la superficie se incrementa cuando el tamaño de la partícula disminuye, es decir en materiales de tipo nanoestructurados [8].

La forma y el tamaño de las partículas también es un factor importante, ya que se puede presentar un cambio en la brecha de energía en función del tamaño de la partícula. Este fenómeno también conocido como “*confinamiento cuántico o tamaño cuántico*”, ocurre en partículas semiconductoras con tamaños del orden de 10-20 nm, en donde el tamaño de estas partículas son comparables a la longitud de onda de Broglie de las cargas del sólido semiconductor. El intervalo de tamaños de las partículas es dependiente de la masa efectiva para la partícula. El  $e^-$  y el  $h^+$  generado en estas nanopartículas están confinados en un pozo de potencial con dimensiones



geométricamente pequeñas. Así, ambas cargas no experimenta la deslocalización electrónica que se presenta en un semiconductor, sino que se produce una **cuantización** de estados electrónicos discretos, en donde los bordes de la  $BV$  y de la  $BC$  están posicionados a valores de energía más positivos y negativos, respectivamente, incrementándose la  $E_g$  efectiva del sólido semiconductor (Figura 3.18) [110, 111].

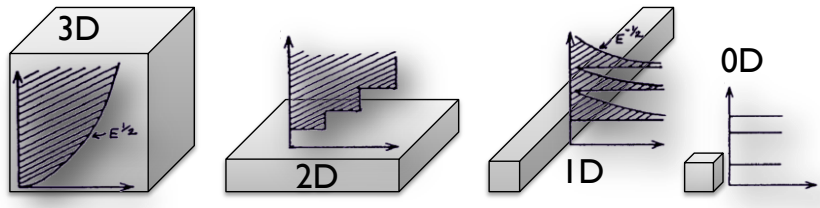


Figura 3.18. Densidad de estados electrónicos de partículas semiconductoras de diferente dimensión [110].

Tal fenómeno se puede observar físicamente mediante el cambio de color del material, debido a la alteración máxima de su absorción óptica. Así mismo, el efecto cuántico también mejora las propiedades fotocatalíticas del semiconductor, en donde la superficie es mucho más reactiva para efectuar el proceso de transferencia de  $e^-$  [20]. De esta manera la actividad fotocatalítica se incrementa, dependiendo del grado de confinamiento y de la dimensión de la nanopartícula; 1D (placas), 2D (alambres o barras) y 3D (esferas). Un incremento en el número de dimensiones produce nanoestructuras con un fuerte grado de confinamiento electrónico y un amplio ajuste en la  $E_g$ . En base a esto, los semiconductores nanoestructurados con forma esférica serían los candidatos ideales para su aplicación como fotocatalizador, ya que termodinámicamente es la forma más estable. Sin embargo, ellos presentan un número de átomos superficiales muy pequeño comparado con las nanoestructuras alargadas (barras), tal como se observa en la Figura 3.19. Las nanopartículas con forma de barras mantienen una gran fracción de sus átomos constituyentes sobre su superficie, en donde los portadores de cargas pueden interactuar con sus alrededores, reduciendo el traslape entre el  $e^-$  y el  $h^+$  (Figura 3.19.) [109]. Esto es la longitud de Debye (una medida del campo de penetración) para muchos semiconductores es comparable a su radio sobre un amplio intervalo de temperatura, la cual causa que las propiedades electrónicas sean fuertemente influenciadas por procesos en su superficie. Como resultado se puede presentar un material con alta conductividad. Por otro lado, el tiempo promedio que le toma a las cargas

fotoexcitadas moverse desde su interior a la superficie es más corto con respecto al tiempo de recombinación del par  $e^-h^+$ .

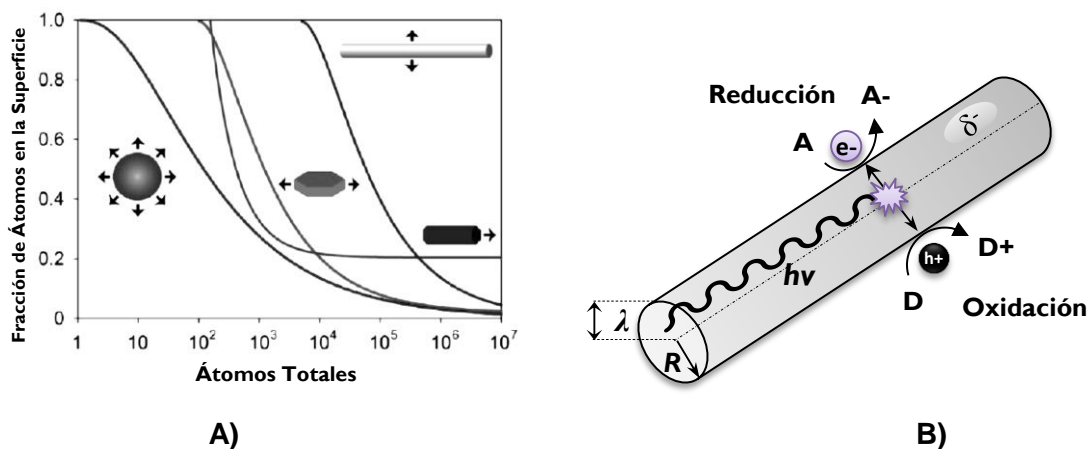


Figura 3.19. A) Fracción de átomos sobre la superficie de la partícula [109] y B) Reducción de traslape de  $e^-$  y  $h^+$  en una nanobarra semiconductor [112, 113].

Esto implica que la superficie puede fotoinducir reacciones redox con rendimientos cuánticos cercanos a la unidad y son posibles asumiendo que los reactantes alcanzan la superficie rápidamente y la velocidad de transferencia de carga es ilimitada [112, 113]. Por lo tanto, materiales nanoestructurados con forma de barras son los más ideales para su aplicación como fotocatalizador en reacciones fotocatalíticas.

## II. Semiconductores de CdS y ZnS

Para obtener semiconductores nanoestructurados con alta actividad fotocatalítica, es importante controlar los parámetros de síntesis para obtener propiedades electrónicas, estructurales y texturales adecuadas para su aplicación. Es por eso que algunas investigaciones sugieren ciertas estrategias para mejorar las propiedades fotocatalíticas del semiconductor, tales como:

- Sintetizar materiales nanoestructurados con forma bidimensional.
- Ajustar el tamaño de la  $E_g$  para que absorba luz UV o visible.
- Modificar la superficie de la nanopartículas mediante una funcionalización.
- Depositar metales de transición (co-catalizador).
- Combinar con otro semiconductor para obtener heteroestructuras, entre otros.

Para hacer uso de estas estrategias es importante conocer las propiedades cristalinas, la estructura electrónica y las diferentes morfologías que puede presentar el material a escala nanométrica. En el caso de semiconductores 11-VI a base de sulfuros metálicos, tales como ZnS y CdS, ambos

presentan dos formas *alotrópicas* (tipos de estructuras cristalinas); una de ellas conocida como blenda de zinc con estructura cúbica; y la otra conocida como *wurtzita* con estructura hexagonal, representados en la Figura 3.20. Para la estructura hexagonal, ésta es descrita como un número de *planos* conformados de iones  $Zn^{2+}$  o  $Cd^{2+}$  y de iones de  $S^{2-}$  coordinados tetraédricamente, arreglados (*stacked*) alternadamente a lo largo del eje *c*. La coordinación *tetraédrica* en los sulfuros metálicos resulta en una estructura *no-centrosimétrica*. Además, una de las características que presentan los semiconductores II-VI en común, es que son propensos a formar la estructura hexagonal cuando los tamaños de las partículas son muy pequeños. Para el CdS la fase estable es la hexagonal; y para el ZnS, la cúbica. En el caso del ZnS con fase cúbica el *parámetro de red* (*a*) es de 5.41Å (grupo espacial  $F4-3 m$ ) y para la hexagonal es  $a=3.82Å$  y  $c=6.26Å$  (grupo espacial  $P6_3mc$ ). Debido a los diferentes arreglos estructurales que pueden tener los sulfuros metálicos, éstos presentan diferencias en sus propiedades electrónicas y ópticas, como es en el tamaño de la brecha de energía ( $E_g$ ), siendo ambos semiconductores de transición directa permitida. Así, para la estructura hexagonal del ZnS se ha determinado que la  $E_g$  es mayor que la de la cúbica, con valores de 3.6 y 3.4 eV, respectivamente. Por el contrario, la  $E_g$  para ambas estructura del CdS es muy pequeña (2.4-2.5 eV). Debido a esto, el arreglo estructural de estos semiconductores origina cambios considerables en la masa efectiva de los  $e^-$  y  $h^+$  en las propiedades electrónicas, por lo que esta propiedad juega un papel importante en las propiedades fotocatalíticas del material y puede modificarse mediante las condiciones de preparación [114, 115].

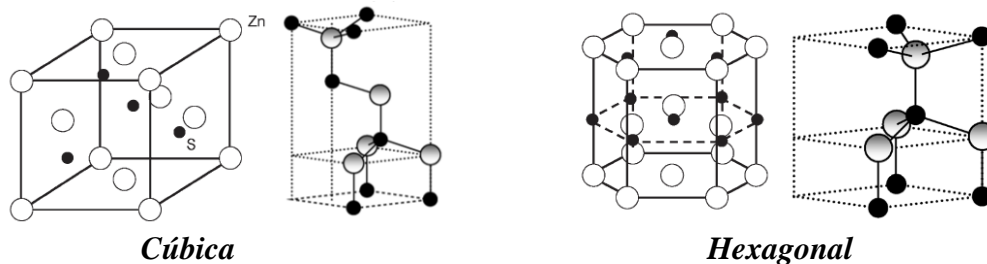


Figura 3.20. Estructura cristalina cúbica y hexagonal de sulfuros metálicos [8, 115].

Considerando que los valores de las  $E_g$  varían dependiendo del tamaño de la nanopartícula (confinamiento cuántico), ésta se incrementa a mayor energía cuando la partícula disminuye, llegando a ser de 3.8 para la fase hexagonal y 3.6 eV para la cúbica del ZnS [49, 105 y 109]. Para el caso del CdS con fase hexagonal, el fuerte grado de confinamiento cuántico modifica la  $E_g$  hasta valores de 2.72eV.



Otra característica importante que presentan los sulfuros metálicos con estructura hexagonal, es que la superficie de la nanopartícula puede estar compuesta de planos polares o no polares, en donde la superficie más polar es el plano basal (0001). Los iones de cargas opuestas producen superficie con planos polares con cargas positivas de Zn-(0001) o de Cd-(0001) y negativas de S-(000-1), dando como resultado un momento dipolo normal y una polarización espontánea a lo largo del eje c.

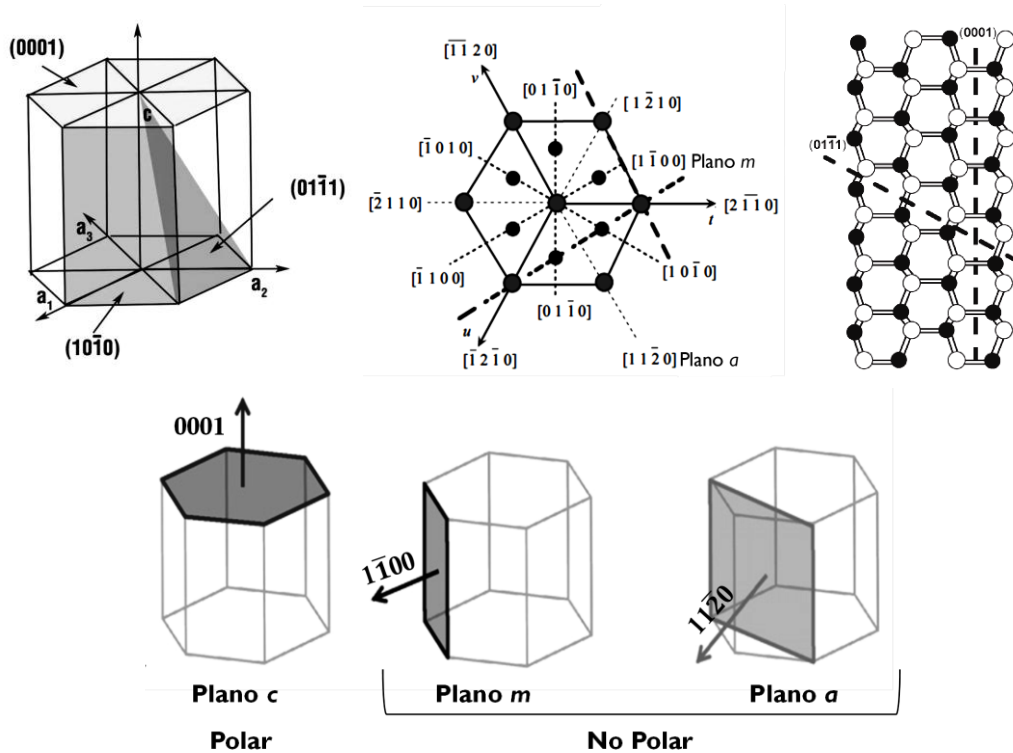


Figura 3.21. Esquema de planos cristalinos de un semiconductor con fase hexagonal [116].

Además, estos sulfuros metálicos crecen de manera *anisotrópica* debido a dos razones: 1) porque los planos cristalográficos son diferentes y tienen diferente energía superficial y 2) a la diferencia de *polaridad superficial* y de la actividad química. Estructuralmente hablando, tanto el ZnS como el CdS presentan tres tipos de crecimientos preferenciales; en los planos  $[2110]$ ,  $[0110]$  y  $[0001]$ . Debido a la superficie polar formada por la terminación del catión-anión, estos sulfuros metálicos forman una variedad de nanoestructuras mediante la modificación de la velocidad de crecimiento a lo largo de estas direcciones. Esto es, la superficie con terminación de Zn es químicamente activo y por lo tanto crecen nanoestructuras con cierta morfología, mientras que la superficie con terminación de S, es relativamente inerte [116, 117].

Así, los semiconductores nanoestructurados con crecimiento anisotrópico se pueden dividir en 2 categorías: nanoestructuras con superficie polar y con superficie no polar. En este último caso, donde la parte polar no influye en la morfología, puede dividirse en tres tipos de nanoestructuras: alambres, barras y cinturones (wire, rod y belts, respectivamente, Figura 3.22). Típicamente, las nanoestructuras con forma de cinturones tienen sección rectangular y son los más flexibles. En el caso de nanoestructuras en forma de alambres son relativamente muy largos, flexibles y tiene una sección circular. En cambio, las barras son cortas y rígidas, y aunque prevalece la sección circular, a menudo pueden presentar sección hexagonal. Así, cuando la sección hexagonal está presente, la superficie de las nanobarras está bien *facetada*. El crecimiento de un sólo cristal de sulfuro metálico con forma de nanobarras son perpendiculares a la dirección del plano [0001] [117].

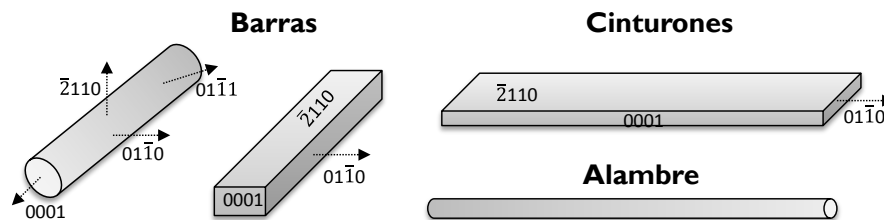


Figura 3.22. Morfología de materiales nanoestructurados con superficie no polar [117].

Otra de las propiedades que presentan los sulfuros metálicos, en general, es la carga superficial, conocida como punto isoelectrico. Sin embargo, no se le ha dado mucho énfasis sobre la influencia de este parámetro durante su aplicación en la fotocatalisis y tampoco se ha estudiado estas propiedades en semiconductores nanoestructurados. Se ha reportado que el punto isoelectrico del ZnS o del CdS, donde la movilidad electroforética alcanza un valor igual a cero, es cerca de pH de 3-5, pero este valor depende del método de preparación. Por debajo de ese valor la carga superficial de la partícula es positiva, y por encima, es negativa [118-120].

En base a lo anterior, la estructura cristalina, el tamaño y forma de las nanopartículas son parámetros importantes a controlar durante el proceso de crecimiento del cristal. Cada paso en el proceso de crecimiento, por ejemplo, la nucleación, crecimiento (propagación) y maduración, pueden ser controlados modificando las condiciones de preparación, tales como [114]:

- a) Elección de las fuentes precursoras y solvente.
- b) Relación molar de los reactantes.
- c) Temperatura de preparación y tiempo de maduración, entre otros.



Existe una variedad de métodos para obtener sulfuros metálicos nanoestructurados, modificando su forma, cristalinidad, tamaño de partícula, área específica, etc; tales como procesos de descomposición térmica de la fuente precursora, reacción elemental, radiación ultrasónica, sol-gel, hidrólisis, precipitación, así como los posteriores métodos hidrotérmicos y solvotérmicos. Estos últimos métodos han sido los más usados para obtener semiconductores con buena cristalización y se realiza bajo condiciones de temperaturas relativamente bajas (160-200 °C), comparadas con las condiciones normales de calcinación [104, 121, 122]. Para la obtención de sulfuros metálicos mediante el tratamiento solvotérmico se han utilizado diversos solventes, tales como: etanol, butanol, etilenglicol, piridina o etilendiamina. En donde este último actúa como agente templante o surfactante modificando la morfología del material, obteniéndose nanoestructuras en forma de barras, lo cual es ideal para su aplicación como fotocatalizador [122].

### III. Síntesis con Etilendiamina (EN)

Durante la síntesis del semiconductor, la etapa de formación del núcleo y la de crecimiento del cristal son controladas por el uso del solvente polar o no polar, en donde el valor de la “*constante dieléctrica*” ( $\epsilon$ ) es la que dicta en que medio los iones de las partículas formadas serán mucho más estables. Las fuerzas eléctricas entre los iones son mayores en la medida en que las cargas coulombicas son mayores, pero disminuyen cuando las distancias entre los iones aumentan y cuando la constante dieléctrica del solvente aumenta. Así, ciertos solventes tienen la propiedad de provocar la ionización y la disociación de ciertos solutos. Sólo los solventes de gran constante dieléctrica (polares) podrán vencer las poderosas fuerzas que unen a los iones entre sí y provocar la disociación.



Tomando en cuenta que la constante dieléctrica del agua es de 80.1 y la de la etilendiamina (EN) es de 13.82, los iones formados en este último solvente poco polar son menos disociados y, por consecuencia, más fácilmente saturados dando lugar a una alta concentración de monómeros en una sola nanopartícula y al mismo tiempo crecen de forma preferencial en cierta dirección (dirección del eje  $c$ ), en forma de barras o de alambres con caras superficiales no polar. Por el contrario, cuando los iones son formados en medio acuosos, las partículas son de gran tamaño y de forma esférica, exhibiendo caras superficiales altamente polares. Así, el solvente con menor valor de constante dieléctrica es el más ideal para obtener partículas nanoestructuradas estables y con morfología en forma de barras [123].





Adicionalmente, muchos cationes metálicos pueden coordinarse con la *EN* para formar complejos relativamente estables, el cual depende de su constante de formación o constante de estabilidad ( $\beta$ ). Por otra parte, la constante de solubilidad ( $K_{ps}$ ) del sulfuro metálico formado también es un factor que hay que tomar en cuenta, ya que éste afecta la velocidad de formación del sulfuro metálico (MS), dando lugar a un grado de competitividad entre la formación del complejo y la del sulfuro durante la síntesis de reacción [124], el cual está dada por la siguiente expresión (Ec. 19):



De esta manera tomando en cuenta ambos factores, se han obtenido diversos sulfuros metálicos de los cuales incluye: ZnS, CuS, Ag<sub>2</sub>S, MnS, entre otros [124-130]. En la Tabla 3.4 se muestran el valor de la constante de formación del complejo con la *EN* de algunos cationes metálicos de transición y de la constante de solubilidad de su correspondiente sulfuro metálico. Así, la formación del CdS está mucho más favorecida que la del ZnS, y ésta a su vez más favorecida que la del MnS.

Tabla 3.4 Constante de formación de complejos ( $\beta_2$ ) y de solubilidad de sus sulfuros ( $K_{ps}$ ) [125].

Catión (M <sup>2+</sup> )	$\beta_2$	$K_{sp}$	$K=1/K_{sp}\beta_2$
Cd	$1.20 \times 10^{10}$	$3.00 \times 10^{-27}$	$2.78 \times 10^{16}$
Cu	$3.54 \times 10^{19}$	$8.00 \times 10^{-37}$	$3.53 \times 10^{16}$
Zn	$4.20 \times 10^{10}$	$2.00 \times 10^{-25}$	$1.19 \times 10^{14}$
Co	$6.90 \times 10^{10}$	$3.00 \times 10^{-26}$	$4.83 \times 10^{14}$
Ni	$6.90 \times 10^{13}$	$3.00 \times 10^{-27}$	$4.83 \times 10^{12}$
Mn	$6.20 \times 10^{04}$	$3.00 \times 10^{-14}$	$5.38 \times 10^{08}$

#### Mecanismo de formación del sulfuro metálico

Una vez formado el complejo del catión deseado con la *EN* [ $M(en)_2$ ], el parámetro a tomar en cuenta es el grado de hidrólisis o de disociación del precursor de azufre para proporcionar los iones S<sup>2-</sup> necesarios para la precipitación del sulfuro metálico, ya que éste influye en el mecanismo de formación dando lugar a nanopartículas estables con cierta morfología. Entre los agentes precipitantes más ampliamente usados se encuentra el Na<sub>2</sub>S, pero también se han empleado agentes precipitantes orgánicos como la: tiourea, tioacetamida, tiosemicarbazida, entre otros, los cuales son considerados compuestos orgánicos amigables con el medio ambiente (química verde).



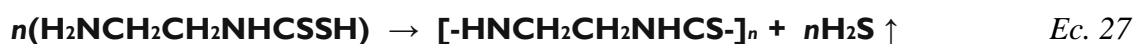


Para la tiourea, la hidrólisis es más controlada en presencia de *EN*, en donde éste forma enlace con el carbón de la molécula de la tiourea. Así, el doble enlace del C=S de la tiourea es debilitado y entonces se descompone bajo la acción de la temperatura cerca de los 80-120 °C. Debido a que la *EN* es un solvente anfiprótico con *constante de disociación* inferior que la del agua,  $K=10^{-15}$ , sufre de autoprotólisis y actúa como una base muy fuerte, hidrolizando a la tiourea para generar grandes cantidades de H<sub>2</sub>S, que a su vez se descompone para liberar los iones de azufre:



Sin embargo, para efectuar la hidrólisis completa de la tiourea es necesaria la presencia de una pequeña cantidad de agua dentro del sistema de reacción.

Por otra parte, otro de los precursores de azufre de menor uso es el CS<sub>2</sub>, ya que éste es insoluble en agua, y en presencia de *EN* reacciona violentamente. El producto formado de esta reacción violenta tiene un grupo hidrofóbico (rechazo al agua) y otro hidrofílico (afinidad al agua), lo que permite unirse a las gotas de aceite y a la molécula del agua en la interfaz. Como esta reacción es exotérmica es necesario disminuir la temperatura para disipar el calor de reacción. Una forma conveniente y efectiva para disipar el calor, es introducir una tercera fase como amortiguador. En este caso, el agua es un candidato ideal, ya que en este medio existe la posibilidad de que el CS<sub>2</sub> forme gotas de aceite metaestable a temperaturas moderadas, y entonces se unen entre sí formando una cadena de compuesto (polimerización). Durante el transcurso de este proceso se forma el gas H<sub>2</sub>S para después liberar los iones de azufre (S<sup>2-</sup>), ya que éste es una de las fuentes de azufre más directa para la formación del sulfuro metálico, dada por el siguiente mecanismo [131, 132]:

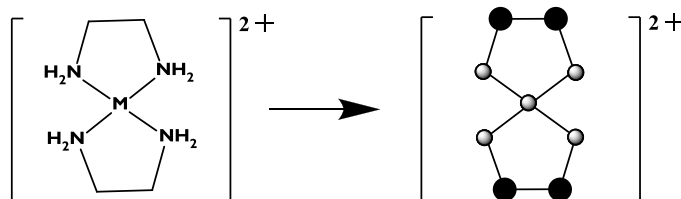


Sin embargo, las nanopartículas del sulfuro metálico en este medio de reacción algunas veces pueden ser de forma esférica y otras en forma de barras [133].

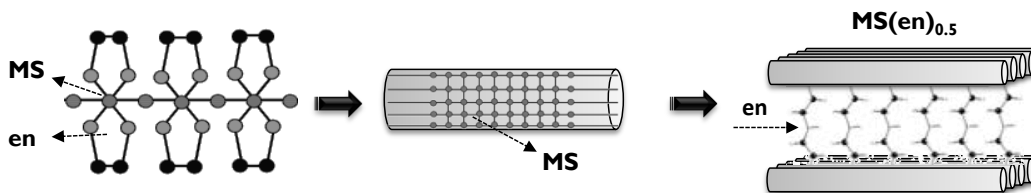
El mecanismo de formación de nanobarras de sulfuro metálico (MS) puede efectuarse de la siguiente manera:

- a) Primero, la etilendiamina se coordina con los cationes M<sup>2+</sup> formando un complejo metálico [128]:

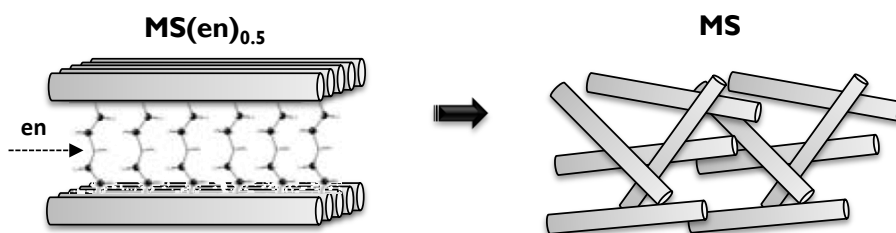




- b) Luego, debido a que la estabilidad del complejo disminuye al incrementar la temperatura, los iones de azufre se coordinan con el complejo para formar temporalmente el híbrido:



- c) Posteriormente, grandes cantidades de iones de azufre sustituyen gradualmente al ligando (EN) por completo, desplazando la reacción hacia la formación de nanopartículas de sulfuro metálico (MS) en forma de barras [128]:



### Preparación de CdS

Dentro de los primeros trabajos que se tienen reportados en la obtención de CdS mediante tratamiento solvotérmico con etilendiamina (EN) se encuentra los de Yadong Li, *et al* [124-128]. Ellos proponen que la molécula del solvente (EN) actúa como un ligando bidentado, en donde forma un complejo relativamente estable con los iones  $\text{Cd}^{2+}$  ( $[\text{Cd(en)}_2]^{2+}$ ,  $\log \beta_2=10.09$ ), ordenándose en una estructura en forma de cadena mediante puentes de hidrógeno. A temperatura entre 120-180 °C a presión autógena, los iones de azufre ( $\text{S}^{2-}$ ) se coordinan con el complejo para formar CdS con morfología de barras, sustituyendo gradualmente al ligando (EN). Los materiales obtenidos mediante este método exhiben estructura altamente cristalina con fase hexagonal.



En esta misma línea, se ha estudiado el efecto de la relación del solvente EN:H<sub>2</sub>O (0, 50 y 100 % de EN), sobre las propiedades morfológicas del CdS preparados por A. Phuruangant, *et al.* [123]. Bajo condiciones solvotérmicas (200 °C por 24 h), estos materiales presentaron estructura cristalina con fase hexagonal con diferente grado de cristalinidad, siendo mayor cuando se utilizó 100 % EN. Al utilizar diferente relación del solvente los materiales adquieren la forma de nano-barras (diámetro de 30 nm) en presencia de EN (al 50 y 100%), y morfología del tipo nanopartículas no bien definidas empleando 100 % H<sub>2</sub>O, resultados que fueron similares a lo mencionado anteriormente por H. Wang, *et al.* [135], y obtenida por G. Paul [136]. Esto confirma que el solvente EN tiene una gran influencia sobre el tamaño de la longitud de las nano-barras; a mayor EN mayor es la longitud (hasta 2 µm).

En la etapa de formación del sulfuro metálico, el tamaño de la longitud de las nano-barras de CdS varía en función de la concentración de la EN en H<sub>2</sub>O (% Vol.) [137], pero además, también varía con respecto al precursor de azufre. Esto ha sido observado al preparar materiales de CdS en condiciones solvotérmicas (160°C, 24 h), a una baja relación de Cd[NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>:Precursor de azufre (1:2 mmol). F. Li, *et al.* [138], observaron que al utilizar Na<sub>2</sub>S o tiourea los CdS presentaron estructura cristalina con fase cúbica, y cuando se empleó azufre, la estructura fue hexagonal. El resultado obtenido con la tiourea es contrario a lo reportado anteriormente por A. Phuruangant, *et al.* [123], obteniendo CdS con fase hexagonal. Utilizando Na<sub>2</sub>S, el material presentó morfología del tipo esférica, y empleando tiourea o azufre la forma fue de tipo nano-barras [123-137].

### *Preparación de ZnS*

Dentro de estos estudios relacionados con la preparación de nanocristales de CdS y ZnS, destacan el de X. Chen, *et al.* [134], donde prepararon materiales a base de ZnS utilizando etilendiamina a diferentes condiciones de tratamiento solvotérmico. Ellos observaron que empleando acetato de zinc y tiourea, bajo tratamiento a 180 °C por 6 h, los materiales presentaron alta cristalinidad con fase cúbica. Sin embargo, cuando se usó una mezcla del solvente H<sub>2</sub>O/EN=12, 50, 67, bajo las mismas condiciones del tratamiento, se obtuvieron materiales de ZnS con fase hexagonal, además se observó que a medida que se incrementa la concentración de EN, los materiales adquieren una morfología del tipo nano-barras.

Por otra parte, J. Jang, *et al.* [49], prepararon nano-barras de ZnS usando nitrato de zinc, tiourea, con tratamiento a 160 °C por 12 h. Estos materiales generalmente son calcinados a temperaturas





superiores a los 400 °C, en donde adquieren una estructura cristalina con fase hexagonal y con tamaños de nano-barras de 20-30 nm. A temperaturas superiores a 550 °C el ZnS se transforma a ZnO manteniendo la fase hexagonal.

Por último, H. Wang, *et al.* [135]. Reportó el uso de etilendiamina como solvente a una relación  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ :tiourea de 1:3 mmol, en condiciones solvotérmicas de 180 °C durante 12 h. Ellos observaron que además de la estructura cristalina con fase hexagonal y el crecimiento preferencial en el *eje c*, dando lugar a la formación de nanobarras (diámetro de 20-25 nm), las propiedades ópticas se modificaron, logrando que el material absorba energía en la región UV ( $\lambda=295$  nm). Tomando en cuenta que, normalmente, la absorción de las nanopartículas se efectúa a  $\lambda=344$  nm, ellos sugieren que las propiedades morfológicas tiene un efecto sobre las propiedades ópticas del material.

De acuerdo a los estudios anteriores:

Bajo condiciones solvotérmicas utilizando como solvente EN, además de obtener como fase única la hexagonal, se obtiene morfología del tipo nano-barras, donde la longitud de la partícula depende de la relación EN:H<sub>2</sub>O, incrementándose la longitud a mayor concentración de EN [134-137]. Además, el uso de precursores de azufre como tioacetamida, NaS<sub>2</sub> o tiourea tiene una influencia marcada, sobre el diámetro de las nano-barras siendo mayor cuando se utiliza tioacetamida [137]. Por otro lado también modifica las propiedades cristalinas y morfológicas del material [138].

#### ***IV. Semiconductores Híbridos o Compositos***

En el desarrollo de fotocatalizadores con capacidad de absorber luz solar en la región visible, es esencial controlar las propiedades electrónicas y ópticas del semiconductor. Debido a que la actividad fotocatalítica de estos materiales en reacciones de reducción está relacionada con el tamaño del *brecha de energía* y con la *posición relativa de la BC*, existen algunas estrategias para modificar estas propiedades, los cuales se clasifica en 4 categorías [8 y 140 ]:

- a) Dopar con catión o anión.
- b) Adición de metales nobles.
- c) Formación de solución sólida.
- d) Formación de semiconductores híbridos o compositos.





### A. Formación de semiconductores Híbridos o compositos.

Entre las alternativas para obtener semiconductores con mejores propiedades adecuadas para su aplicación como fotocatalizador en reacciones fotocatalíticas, se encuentra el desarrollo de materiales híbridos o compositos. Estos semiconductores híbridos se basan en la combinación de un material inorgánico con un compuesto orgánico, en donde el inorgánico se encuentra separado por moléculas orgánicas mediante enlaces covalentes [141-143]. El orgánico actúa como espaciador que previene las interacciones entre los fragmentos inorgánicos, induciendo un fuerte confinamiento cuántico. En este sentido, varios tipos de materiales han sido obtenidos y que tienen como fórmula general  $[MQ(L)_x]$ , en donde  $M=Mn, Zn, Cd$ ,  $Q= S, Se, Te$  y  $L=$  mono- o diaminas  $x=0.5$  o  $1$ , los cuales están compuestas por dobles capas atómicas (Figura 3.23). Estos semiconductores híbridos poseen propiedades electrónicas y ópticas mejoradas, el cual incluye *brechas de energía grande*, resultado del fuerte efecto de confinamiento cuántico. Entre las moléculas orgánicas que se han utilizado para intercalar el material inorgánico se encuentra la etilamina, propilamina, butilamina, amilamina, hexilamina, entre otros [141]. Estos semiconductores combinan las propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas, rigidez y estabilidad térmica de la estructura inorgánica con la diversidad estructural, flexibilidad y otras propiedades de la molécula orgánica para mejorar su funcionalidad, así como su actividad fotocatalítica. Por otra parte estos materiales poseen un arreglo estructural casi perfecto, de tal manera que permite una alta movilidad de cargas.

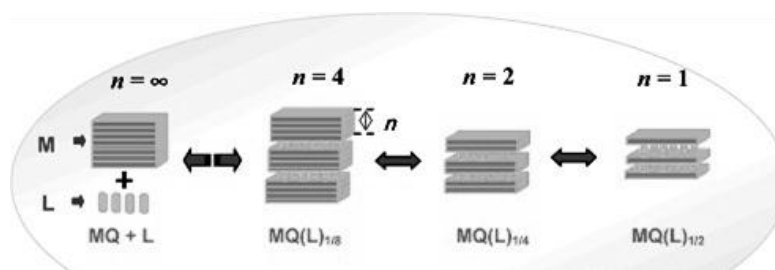


Figura 3.23. Semiconductores híbridos intercalados [141].

Entre los diversos semiconductores híbridos que se han obtenido se encuentra  $ZnS(\text{piperazina})_{0.5}$ , el cual ha mostrado ser activo en la degradación del pigmento de naranja de metilo [144];  $ZnS(\text{TGA}, \text{ácido tioglicol})$  [145],  $ZnS(\text{aminopropano})_n$  [146],  $ZnS(\text{EDTA})_{0.5}$  [147] y entre el más reportado se encuentra el  $ZnS(\text{en})_{0.5}$ , siendo activo en reacciones de degradación [148]. En la siguiente Figura 3.24 se muestra la estructura de algunos materiales que han sido intercalados con compuestos orgánicos.

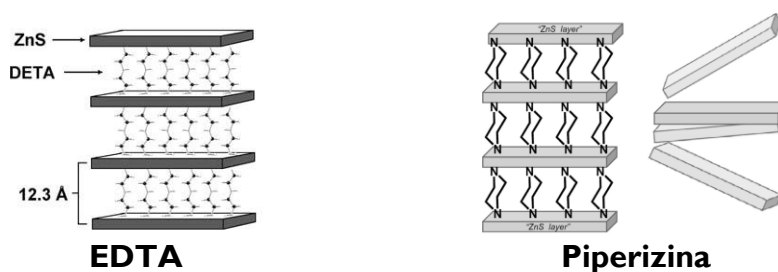


Figura 3.24. Semiconductores híbridos intercalados con moléculas orgánicas.

Por otro lado, existen materiales compósitos, los cuales se clasifican en dos categorías, los materiales capeados y heteroestructuras acopladas. Los materiales capeados esencialmente tiene una geometría núcleo-capa, mientras que en un sistema acoplado dos semiconductores están en contacto uno con otro. El mecanismo de separación de carga en ambos sistemas es similar, pero en el sistema acoplado, tanto los huecos como los electrones son accesibles para los procesos de oxidación y reducción, respectivamente, en diferente parte de la superficie de la partícula. En el caso de los semiconductores acoplados (heteroestructurados) las propiedades electrónicas de cada semiconductor individual se mantienen. Así, las propiedades de absorción del semiconductor acoplado esencialmente es la suma de los dos componentes, y aunque están en contacto uno con otro, no hay un traslape de sus funciones de onda. En este sentido, los semiconductores heteroestructurados basados en el acoplamiento de un semiconductor con brecha de energía amplio con otro de brecha de energía estrecho, en donde uno de ellos presenta un nivel de  $BC$  negativo, de tal manera que los electrones de la  $BC$  puedan ser insertados a la  $BC$  del segundo semiconductor, por lo tanto se extiende la capacidad de absorción del fotocatalizador hacia la región visible [8, 140].

Existen muchos semiconductores que cumplen las condiciones anteriores, tales como  $\text{SrTiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ , entre otros. En este sentido, se pueden obtener semiconductores mixtos e incluso ternarios como  $\text{ZnS-TiO}_2$ ,  $\text{CdS-TiO}_2$ ,  $\text{CdS-ZnO-CdO}$ ,  $\text{CdSZnS-TiO}_2$ , entre otros. [10].

### 3.5. Técnicas de caracterización

#### *Difracción de Rayos-X (DRX)*

La difracción de rayos-X permite determinar parámetros como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas y el tamaño de las partículas metálicas, a partir de los patrones de difracción originados por la desviación de los rayos-X que producen los electrones de los átomos de un cristal [149-151].

La mayoría de las fases sólidas de las sustancias puras son cristalinas. Esta técnica se basa en la ley de Bragg, la cual determina el ángulo de difracción que forman los haces difractados por la superficie de un cristal, de acuerdo a la longitud de onda del haz incidente. Esta técnica de caracterización consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de rayos X, obteniéndose un difractograma que es característico para cada material. Así, la identificación de los compuestos se basa en la posición de los picos, sus intensidades relativas y las distancias interplanares, y se efectúa por comparación con las tarjetas clasificadas por el “Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)”, el cual contiene miles de difractogramas clasificados y ordenados [149-151].

#### *Espectroscopía UV-Visible con Reflectancia Difusa (ERD)*

Esta técnica proporciona información sobre las transiciones electrónicas que se presentan en la región UV-Visible (190-800 nm). Así las transiciones  $d-d$  son observadas cuando los orbitales degenerados  $d$  son divididos por colocación de un ión de metal de transición en un cristal.

Estas transiciones usualmente ocurren en la parte visible del espectro. Las transiciones de transferencia de carga involucran más de un átomo y las transiciones incluyen desde el metal al ligando o viceversa, o entre dos átomos metales vecinos de diferentes estados de oxidación. Esta técnica, es empleada generalmente para medir la luz reflejada difusamente [150].

La naturaleza de la dispersión de la luz por partículas es extremadamente compleja y no existe teoría fundamental correspondiente a la situación de una muestra de catalizador comprimido. Sin embargo, la teoría de Kubelká-Munk (KM) describe la absorción y la dispersión en dicho medio, determinando el espectro de absorción de un sólido medido desde la reflexión difusa. La medida de reflectancia es realizada en referencia a una sustancia estándar no absorbida, usualmente óxido de magnesio (MgO) o sulfato de bario (BaSO<sub>4</sub>) [153].

### *Espectroscopía Infrarroja (IR)*

La espectroscopia IR puede ser considerada como la primera y más importante de las técnicas que ha sido aceptada en catálisis. Su aplicación más común es para identificar especies adsorbidas y el estudio en la cual las especies son quimisorbidas sobre la superficie del material. Esta técnica también es útil para identificar las fases que están presentes en la etapa del precursor durante su preparación. Algunas veces el espectro infrarrojo de moléculas pruebas adsorbidas tal como CO o NO da información importante sobre la adsorción de sitios que están presentes en el catalizador.

Vibraciones en moléculas o en redes sólidas son excitadas por la absorción de fotones. En este caso la vibración es excitada por las interacciones de un enlace entre fotones y electrones. Las transiciones entre niveles vibracionales ocurre por la absorción de fotones con frecuencias en el intervalo medio ( $200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ). Así, la frecuencia vibracional incrementa cuando la fuerza de enlace incrementa y cuando disminuye la masa de vibración de los átomos. Existen varias formas de espectroscopía infrarroja, entre la forma más usada se encuentra la de transmisión. En este caso la muestra consiste típicamente de 10-100mg de catalizador y puede ser aplicado si el catalizador absorbe débilmente [154].

### *Fisorción de N<sub>2</sub>*

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realizan mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el material. La utilización de un gas para estas medidas está basada en el fenómeno de adsorción, formándose una interface entre el gas y el sólido y que ha dado lugar al método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (conocido como método BET), el cual es una interpretación de los datos que constituyen la isoterma de adsorción [149].

La superficie específica se refiere al área que posee una interface existente en cierta muestra, medida por masa de muestra y se expresa en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Esta puede determinarse mediante la isoterma de adsorción de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), obtenida a diferentes presiones, a una temperatura de  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  y utilizando la ecuación de BET en la región lineal (0.04 a 0.3 de presión relativa) [149-151].

### *Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)*

Hoy en día la Microscopía Electrónica es una poderosa herramienta que permite la caracterización de materiales utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que



interactúa con la muestra, en donde puede mostrar desde la forma de un cristal hasta el ordenamiento de los átomos en una muestra.

La Microscopía Electrónica de Transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío, y a partir de estos electrones, se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz.

El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente. A partir de ellos, se puede evaluar detalladamente las estructuras físicas proporcionando unos 120,000 aumentos sobre la muestra.

Mediante esta técnica es posible revelar información sobre la composición y la estructura interna de la muestra, detectando los rayos-X la cual son producidos por la interacción de los electrones con la materia o analizando como los electrones son difractados.

En un análisis elemental, la mecánica cuántica es la base para determinar la composición de una muestra, la técnica referida como análisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX). La interacción de un electrón con un átomo dado origina dos tipos de rayos-X. Los rayos-X característicos de un elemento son emitidos por el átomo cuando los electrones incidente expulsa a un electrón de enlace desde su orbital atómico y tiene dos posibilidades de relajación: decaimiento Auger y fluorescencia de rayos-X. Así, la fluorescencia de rayos-X ofrece la posibilidad de determinar la composición de una muestra [154].

### ***Análisis Térmico-Gravimétrico (TG) y Térmico Diferencial (DTA)***

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida o una ganancia de masa.

En el Análisis Térmico Diferencial (DTA) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.




En el Análisis Térmico Diferencial (DTA), la muestra se encuentra asimismo sometida a un programa de calentamiento controlado; se indica un efecto endotérmico en la fusión y un endotermo o exotermo para la descomposición. Una variante de este método es la de medir la energía que es necesario suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la de referencia. Se trata de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry).

Los métodos DTA y DSC detectan los cambios de entalpía que tienen lugar en una muestra cuando es calentada en unas determinadas condiciones. En el DTA los cambios que experimenta el material se controlan midiendo la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia. En el DSC, el instrumento mantiene la muestra y la referencia a la misma temperatura; la cantidad de calor que hay que suministrar para mantener idénticas sus temperaturas se mide de manera continua en todo el intervalo de temperaturas. Este registro de flujo de calor suministra una medida de la cantidad de energía absorbida o desprendida en una determinada transición, y por lo tanto ofrece una medida calorimétrica directa.

En el caso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC), ésta permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación de entalpía, por ejemplo determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. Esta técnica mide el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente [155].

### 3.6. REFERENCIAS

1. G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro and L. Palmisano, "*Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry*", Chem. Commun., (2007) 3425–3437.
2. Kirk-Othmer, "*Encyclopedia of Chemical Technology*", Copyright John Wiley & Sons, Inc., Vol. 19, 1-39.
3. A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Jr. "*Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*", Chem. Rev. 95 (1995) 735-758.
4. A. N. Banerjee, "*The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO<sub>2</sub>-based nanostructures*", Nanotech. Sc. Applic. 4 (2011) 35-65.
5. R. D. Laune, K.R. Reedly, *Redox potential*, El sevier (2005) 366-371.
6. S. K. Lower, "*Electrochemistry*, A. Chem 1, Simon Fraser University. (2004).
7. F. Scandola, C. Bignozzi, "*Chemistry and light – part 2: Light and energy*", Química nova, 20, 4 (1997) 425-432.
8. R.M. Navarro, F. del Valle, J.A. Villoria de la Mano, M.C. Álvarez-Galván, ang J.L.L. Fierro, "*Photocatalytic water splitting under visible light: Concept and catalysts development*", Adv. Chem. Eng. 36 (2009) 111-143
9. R. M. Navarro, M.C. Álvarez-Galván, F. del Valle, J.A. Villoria de la Mano, and J.L.G. Fierro, "*Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible light Irradiation*", ChemSuschem. 2 (2009) 471-485.
10. J. Zhu, M Zach, "*Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production*", Curr. Op. Coll. Int. sc., 14 (2009) 260-269.
11. M.I. Litter, "*Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems*", Appl. Catal. B: Environm. 23 (1999) 89-114.
12. J-G. Carriazo, M. Uribe-Pérez, O. Hernández-Fandiño, "*Diagramas de predominancia, de frost y de porubaix*", Scient. Techn. 34 (2007) 569-574.
13. M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, *et al.*, "*Photocatalysis for new energy production. Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production* ", Cat. Today 122 (2007) 51-61.
14. A. Kudo, "*Photocatalyst materials for water splitting*", Catal. Surveys from Asia, 7 (1), (2003) 31-38.

- 
- 
15. B. Ohtani, "*Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense*", J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews 11 (2010) 157–178.
  16. A.I. Kryukov, S. Ya. Kuehmii, and V. D. Pokhodenko, "*Energetics of electron processes in semiconductor photocatalytic systems*", Theoret. Experim. Chem., 36 (2), (2000) 63-81.
  17. O.L. Stroyuk, O.Y. Rayevska, A.V. Kozytskiy, S.Y. Kuchmiy, "*Electron energy factors in photocatalytic methylviologen reduction in the presence of semiconductor nanocrystal*", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 210 (2010) 209-214.
  18. D. S. Bhatkhande, V. G Pangarkar and A. ACM Beenackers, "*Photocatalytic degradation for environmental applications – a review*", J. Chem. Technol. Biotechnol. 77 (2001) 102-116.
  19. R. S. Thakur, R. Chaudhary, and C. Singh, "*Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review*", J. Renew. Sustain. Energy 2 (2010) 042701-042737.
  20. M. A. Fox and M. Dulay, "*Heterogeneous Photocatalysis*", Chem. Reviews, 93 (1993) 341-357.
  21. Gertz Likhtenshtein, *Electron Transfer Theories*, Solar Energy Conversion. Chemical Aspects,.
  22. G. F. Moore and G. W. Brudvig, "*Energy Conversion in Photosynthesis: A Paradigm for Solar Fuel Production*", Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 2 (2011)303-27.
  23. M. Warriar, M. K. F. Lo, H. Monbouquette and M. A. Garcia-Garibay, "*Photocatalytic reduction of aromatic azides to amines using CdS and CdSe nanoparticles*", Photochem. Photobiol. Sci., 3 (2004), 859-863.
  24. L N. Martyanov, E. N. Savinov, and V. N. Parmon, "*Kinetic peculiarities of redox reactions sensitized by colloidal CdS under steady-state irradiation. The effect of adsorption-desorption processes on the reaction*", Russian Chem. Bull., 44, (2), (1995) 244-254.
  25. P. Praus, R. Dvorky, O. Kozark, K. Koci, "*Zinc sulphide nanoparticles for photochemical reactions: reduction of carbon dioxide and oxidation of phenol*", Brno, Czech Republic, EU, 9 (2011) 21-23.
  26. S. Kothari, A. Kumar, R. Vyas, R. Ameta and P.B. Punjabi, "*Cadmium Sulfide Photocatalysed Reduction of Malachite Green by Ascorbic Acid and EDTA as Reductants*", J. Braz. Chem. Soc., 20 (10), (2009) 1821-1826.
  27. H. Matsumoto, H. Uchida, T. Matsunaga, K. Tanaka, *et. al.*, "*Photoinduced Reduction of Viologens on Size-Separated CdS Nanocrystals*", J. Phys. Chem. 98 (1994) 11549-1 1556.



28. H. Kisch and P. Lutz, "**Photoreduction of bicarbonate catalyzed by supported cadmium Sulfide**", Photochem. Photobiol. Sci., 1 (2002) 240-245.
29. E.L. Quitevis, J. Martorell, Y. Chang, T.W. Scott, "**Photoreduction of methylene blue on cadmium sulfide powder**", Chemical Physics Letters 319 (2000) 138-144.
30. A.L. Stroyuk A. E. Raevskaya, A.V. Korzhak, S.Y. Kuchmii, "**Zinc sulfide nanoparticles: Spectral properties and photocatalytic activity in metals reduction reactions**", J. Nanopart. Research 9 (2007) 1027-1039.
31. C. Karunakaran, M. P. Sujath, P. Gomathisankar, "**Photoreduction of chromium (VI) on  $ZrO_2$  and ZnS surfaces**", Monatsh Chem., 140, (2009) 1269-1274.
32. N. Unceta, F. Séby, J. Malherbe, O. F. X. Donard, "**Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review**", Anal. Bioanal. Chem., 397, (2010) 1097-1111.
33. M. Alam, R.A. Montalvo, "**Titania-assisted photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) in aqueous media: Kinetics and mechanisms**", Metall. Mater. Trans. B, 29 B, (1998) 95-104.
34. X. Wang, S.O. Penkonen, A.K. Ray, "**Removal of Aqueous Cr(VI) by a Combination of Photocatalytic Reduction and Coprecipitation**", Ind. Eng. Chem. Res., 43, (2004) 1665-1672.
35. S. Chakrabarti, B. Chaudhuria, S. Bhattacharjee, A. K. Ray, B. K. Dutta, "**Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst**", Chem. Eng. J., 153, (2009) 86-93.
36. M. Kebir, M. Chabani, N. Nasrallah, A. Bensmaili, M. Trari, "**Coupling adsorption with photocatalysis process for the Cr(VI) removal**", Desalination, 270, (2011) 166-173.
37. D. Chen, A. K. Ray, "**Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis**", Chem. Eng. Sc., 56, (2001) 1561-1570.
38. G. Colón, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, "**Influence of carboxylic acid on the photocatalytic reduction of Cr(VI) using commercial  $TiO_2$** ", Langmuir, 17, (2001) 7174-7177.
39. L. Wang, N. Wang, L. Zhu, H. Yu, H. Tang, "**Photocatalytic reduction of Cr(VI) over different  $TiO_2$  photocatalysts and the effects of dissolved organic species**", J. Hazard. Mater., 152, (2008) 93-99.
40. L. Yang, Y. Xiao, S. Liu, Y. Li, Q. Cai, S. Luo, G. Zeng, "**Photocatalytic reduction of Cr(VI) on  $WO_3$  doped long  $TiO_2$  nanotube arrays in the presence of citric acid**", Appl. Catal. B: Environ., 94, (2010) 142-149.

41. S. Mu, Y. Long, S-Z Kang, J Mu, “*Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with a C<sub>60</sub> derivative and enhanced photocatalytic activity for the reduction of aqueous Cr(VI) ions*”, Catal. Comm. 11 (2010) 741–744.
42. N. Nasrallah, M. Kebira, Z. Koudrib, M. Trari, “*Photocatalytic reduction of Cr(VI) on the novel hetero-system CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CdS*”, J. Hazard. Mater., 185, (2011) 1398-1404.
43. B. Deng and A. Stone, “*Surface-Catalyzed Chromium (VI) Reduction: Reactivity Comparisons of Different Organic Reductants and Different Oxide Surfaces*”, Environ. Sci. Technol. 30 (1996) 2484-2494.
44. P. Ciesla, P. Kocot, P. Mytych, Z. Stasicka, “*Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment*”, J. Mol. Catal. A: Chem. 224 (2004) 17-33.
45. Y. Liu, L. Guo, F. Wu, N. Deng, “*Influence of Low Molecular Weight Organic Carboxylic Acids on Cr (VI) Photo-reduction in Montmorillonite Suspensions*”, Sch. of Chem. & Environ. Eng., (2009) 1-4.
46. N. Wang, L. Zhu, K. Deng, Y. She, Y. Yu, H. Tang, “*Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO<sub>2</sub> in situ modified with small molecular weight organic acids*”, Appl. Catal. B: Environ., 95, (2010) 400-407.
47. S. Zu, Z. Wang, B. Liu, X. Fan, G. Qian, “*Synthesis of nano-Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S by precipitate-hydrothermal method and its photocatalytic activities*”, J. Alloys Comp., 476, (2009) 689-692.
48. A-P. Davis, “*Photo-oxidative dissolution of CdS(s): The effect of complexing agents*”, Chemosphere, 31, 4, (1995) 3093-3104.
49. J-S. Jang, C-J. Yu, S.H. Choi, S.M. Ji, E.S. Kim, J.S. Lee, “*Topotactic synthesis of mesoporous ZnS and ZnO nanoplates and their photocatalytic activity*”, J. Catal., 254, (2008) 144-155.
50. J. Liu, Z. Guo, F. Meng, T. Luo, M. Li, J. Liu, “*Novel porous single-crystalline ZnO nanosheets fabricated by annealing ZnS(en)<sub>0.5</sub> (en=ethylenediamine) precursor. Application in a gas sensor for indoor air contaminant detection*”, Nanotech., 20, (2009) 125501-08.
51. Y. Shaoqing, H. Jun, W. Jianlong, “*Radiation-induced catalytic degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of TiO<sub>2</sub> nanoparticles*”, Rad. Phys. Chem. 79 (2010) 1039-1046.
52. B. N. Patil, D. B. Nayak, V.S. Shrivastava, “*Use of Some Semiconductors as Photocatalyst for the Removal of o-nitro Phenol: A Kinetic Study*”, J. Appl. Chem. Research, 13, (2010) 7-22.
53. Y-C. Chang, D-H. Chen, “*Catalytic reduction of 4-nitrophenol by magnetically recoverable Au nanocatalyst*”, J. Hazard. Mater. 165 (2009) 664-669.

54. P. Cañizares, C. Sáez, J. Lobato, and M. A. Rodrigo, "**Electrochemical Treatment of 4-Nitrophenol-Containing Aqueous Wastes Using Boron-Doped Diamond Anodes**", Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 1944-1951.
55. S. Zhao, H. Ma, M. Wang, C. Cao, J. Xiong, Y. Xuc and S. Yao, "**Role of primary reaction initiated by 254 nm UV light in the degradation of p-nitrophenol attacked by hydroxyl radicals**", Photochem. Photobiol. Sci., 9 (2010) 710-715.
56. D. Chen and A. K. Ray, "**Photodegradation Kinetics of 4-Nitrophenol in TiO<sub>2</sub> suspension**", Wat. Res., 32, (1998) 3223-3234.
57. C-H Chiou, C-Y Wu, R-S Juang, "**Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO<sub>2</sub> in aqueous solutions**", Separ. Purif. Technol. 62 (2008) 559-564.
58. V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, P. Piccinini, N. Serpone, H. Hidaka, "**The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO<sub>2</sub>**", J. Photochem., Photobiol. A: Chem. 109 (1997) 171-176.
59. W-Y Ahn, S. A. Sheeley, T. Rajh, D. M. Cropek, "**Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol with arginine-modified titanium dioxide nanoparticles**", Appl. Catal. B: Environ. 74 (2007) 103-110.
60. C. Datta, R. Naidu and M. Yenkie, "**Photo-oxidative degradation of synthetic organic pollutant p-nitrophenol**", J. Sc. Ind. Res. 63 (2004) 518-521.
61. A. Di Paola, V. Augugliaro, L. Palmisano, G. Pantaleo, E. Savinov, "**Heterogeneous photocatalytic degradation of nitrophenols**", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 155 (2003) 207-214.
62. P. Shukla, I Fatimah, S. Wang, H.M. Ang, M. O. Tadó, "**Photocatalytic generation of sulphate and hydroxyl radicals using zinc oxide under low-power UV to oxidise phenolic contaminants in wastewater**", Catal. Today 157 (2010) 410-414.
63. P. Shukla, H. Sun, S. Wang, H.M. Ang, M. O. Tadó, "**Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment**", Catal. Today 175 (2011) 380-385.
64. J. Zhao, Y. Zhang, X. Quan, S. Chen, "**Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature**", Separ. Purif. Techn. 71 (2010) 302-307.
65. Y. Deng, C.M. Ezyske, "**Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate**", Water Research 45 (2011) 6189-6194.

66. G. Falcone, O. Giuffrè, S. Sammartano, “*Acid–base and UV properties of some aminophenol ligands and their complexing ability towards Zn<sup>2+</sup> in aqueous solution*”, J. Mol. Liquids 159 (2011) 146-151.
67. H. Koga, T. Kitaoka, “*One-step synthesis of gold nanocatalysts on a microstructured paper matrix for the reduction of 4-nitrophenol*”, Chem. Engin. J. 168 (2011) 420-425.
68. K. Kuroda, T. Ishida, M. Haruta, “*Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA*”, J. Mol. Catal. A: Chem. 298 (2009) 7-11.
69. P. Liu, M. Zhao, “*Silver nanoparticle supported on halloysite nanotubes catalyzed reduction of 4-nitrophenol (4-NP)*”, Appl. Surf. Sc. 255 (2009) 3989-3993.
70. B. Naik, S. Hazra, V. S. Prasad, N. N. Ghosh, “*Synthesis of Ag nanoparticles within the pores of SBA-15: An efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol*”, Catal. Comm. 12 (2011) 1104-1108.
71. V. Brezova, A. Blazkova, I. Surina, B. Havlinova, “*Solvent effect on the photocatalytic reduction of 4-nitrophenol in titanium dioxide suspensions*”, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 107 (1997) 233-237.
72. J. L. Ferry, “*Photocatalytic Reduction of Nitro Organics over Illuminated Titanium Dioxide: Role of the TiO<sub>2</sub> Surface*”, Langmuir 14 (1998) 3551-3555.
73. F. Mahdavi, T.C. Bruton, Y. Li J., “*Photoinduced Reduction of Nitro Compounds on Semiconductor Particles*”, Org. Chem. 58 (1993) 744-746.
74. S. Gazi, R. Ananthakrishnan, “*Metal-Free-Photocatalytic Reduction of 4-Nitrophenol by Resin-supported Dye under the Visible Irradiation*”, Appl. Catal. B: Environ. 105 (2011) 317-325.
75. S. K. Ghosh, M. Mandal, S. Kundu, S. Nath, T. Pal, “*Bimetallic Pt–Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution*”, Applied Catalysis A: General 268 (2004) 61–66.
76. P. Neta, R. E. Huie, “*Free-radical chemistry of sulfite*”, Environm. Health Persp. 64 (1985) 209-217.
77. T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas y C. Sorrell, “*Review Article: Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects*”, Intern. J. of Hyd. En. 27 (2002) pp991.
78. S. Won, S. Min, et al., “*Photocatalytic overall water splitting with dual-bed system under visible light radiation*”, Int. J. hyd. Ener. 34 (2009).
79. M. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez y J. Coronado, “*Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>*”, En. Environm. Sci., 2 (2009) pp1231.

80. X. Chen, S. Shen, L. Guo and S. S. Mao, "***Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation***", Chem. Rev. 110 (2010) 6503-6570.
81. K. Hara, K. Sayama, H. Arakawa, "***UV photoinduced reduction of water to hydrogen in Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aqueous solutions***", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 128 (1999) 27-31.
82. D. N. Furlong, F. Grieser, D. Hayes, R. Hayes, W. Same and D. Wells, "***Kinetics of hydrogen production from illuminated CdS/Pt/Na<sub>2</sub>S dispersion***" J. Phys. Chem. 90 (1986) 2388-2396.
83. N. Bubler, K. Meier and J-F Reber, "***Photochemical hydrogen production with CdS suspensions***", J. Phys. Chem. 88 (1984) 3261-3268.
84. M. Coelhan, H. Parlar, "***Photoinduced reduction of water by diacetyl***", J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 144 (2001) 153-157.
85. C.G. Silva, R. Juárez, T. Marino, R. Molinari and H. García, "***Influence of Excitation Wavelength (UV or Visible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen from Water***", J. Am. Chem. Soc., 133 (3), (2011) 595-602.
86. M. Hopfner, H. Wei, D. Meissner, F. Heineman and H. Kisch, "***Semiconductor photocatalysis type B: synthesis of unsaturated  $\alpha$ -amino esters from imines and olefins photocatalyzed by silica-supported cadmium sulfide***", Photochem. Photobiol. Sci. 1 (2002) 696-703.
87. M. J. Berr, P. Wagner, S. Fischbach, A. Vaneski, J. Schneider, et. al., "***Hole scavenger redox potentials determine quantum efficiency and stability of Pt-decorated CdS nanorods for photocatalytic hydrogen generation***", Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 223903-3.
88. M. Sathish y R. Viswanath, "***Photocatalytic generation of hydrogen over mesoporous CdS nanoparticle: Effect of particle size, noble metal***", Cat. Today 129 (2007) pp421.
89. M. Matsumura, Y. Saho, and H. Tsubomura, "***Photocatalytic Hydrogen Production from Solutions of Sulfite Using Platinized Cadmium Sulfide Powder***", J. Phys. Chem. 87 (1983) 3807-3808.
90. N. Bubler, K. Meier, J-F Reber, "***Photochemical Hydrogen Production with Cadmium Sulfide Suspensions***", J. Phys. Chem. 88 (1984) 3261-3268.
91. M. Matsumura, S. Furukawa, Y. Saho, H. Tsubomura, "***CdS Photocatalyzed H<sub>2</sub> Production from Aqueous Solutions of Sulfite: Effect of Crystal Structure and Preparation Method of the Catalyst***", J. Phys. Chem., 89, (8), (1985) 1327-1329.
92. M. Sathis, B. Viswanathan, R.P. Viswanath, "***Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting***", Int. J. Hyd. Energy 31 (2006) 891-898.

93. D. Jing and L. Gu, “*A Novel Method for the Preparation of a Highly Stable and Active CdS Photocatalyst with a Special Surface Nanostructure*”, J. Phys. Chem. B, 110, (23) (2006) pp 11139-11145.
94. C M Janet and R P Viswanath, “*Large scale synthesis of CdS nanorods and its utilization in photocatalytic H<sub>2</sub> production*”, Nanotech. 17 (2006) 5271-5277.
95. J-S Jang, U-A Joshi, and J-S Lee, “*Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires for Photocatalytic Hydrogen and Electricity Production*”, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 13280-13287.
96. N. Bao, L. Shen, T. Takata y K. Domen, “*Self template synthesis of nanoporous CdS nanostructures for highly efficient photocatalytic Hydrogen production*”, Chem. Mater., 20 (2008) pp110.
97. Silva, L. A.; Ryu, S. Y.; Choi, J.; Choi, W.; Hoffmann, M. R. “*Photocatalytic hydrogen production with visible light over Pt-interlinked hybrid composites of cubic phase and hexagonal phase CdS*”, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 12069-12073.
98. N. Sahu, S.N. Upadhyay, A.S.K. Sinha, “*Kinetics of reduction of water to hydrogen by visible light on alumina supported Pt–CdS photocatalysts*”, Int. J. Hyd. Energy 34 (2009) 130-137.
99. I. Tsuji, A. Kudo, “*H<sub>2</sub> evolution from aqueous sulfite solutions under visible-light irradiation over Pb and halogen-codoped ZnS photocatalysts*”, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 156 (2003) 249-525.
100. J-F Reber and K. Meier, “*Photochemical Production of Hydrogen with Zinc Sulfide Suspensions*”, J. Phys. Chem. 88 (1984) 5903-5913.
101. A. Kudo, and MK. Sekizawa, “*Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution under visible light irradiation on Ni-doped ZnS*”, Chem. Comm. (2000) 1371-1372.
102. X. Wang, G. Liu, Z-G Chen, F. Li, “*Highly efficient H<sub>2</sub> evolution over ZnO-ZnS-CdS heterostructures from an aqueous solution containing SO<sub>3</sub> and S ions*”, J. Mater. Res. 25 (1), (2010) 39-44.
103. J. Zhang, J. Yu, Y. Zhang, A. Li, J. R. Gong, “*Visible Light Photocatalytic H<sub>2</sub>-Production Activity of CuS/ZnS Porous nanosheet based on photoinduced inrterfacial charge transfer*”, Nano Lett. 11 (2011) 4774-4779.
104. J. Liu, J. Ma, Y. Liu, *et al.*, “*Synthesis of ZnS nanoparticles via hydrothermal process assisted by microemulsion technique*”, J. All. Comp. (2009) *in press*.

105. Motlan, G. Zhu, K. Drozdowicz-Tomsia, *et al.*, “*Annealing of ZnS nanocrystals grown by colloidal synthesis*”, *Optical Materials* 29 (2007) pp1579.
106. A. Mills and S. L. Hunte, “*An overview of semiconductor photocatalysis*”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1-35.
107. J. Rodríguez, R. J. Candal, J. Solís, W. Estrada y M. A. Blesa, *El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones*. Solar Safe Water.
108. Y. Xu y M. Schoonen, “*The absolute energy positions of conduction and valence bands of semiconducting minerals*”, *Am. Min* 85 (2000) pp543.
109. A. Smith y S. Nie, “*Semiconductor Nanocrystals: structure, properties, and bandgap engineering*”, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) pp190.
110. D. Yoffe, “*Low-dimensional systems: quantum size effects and electronic properties of semiconductor microcrystallites (zero-dimensional systems) and some quasi-two-dimensional systems*”, *Adv. Phys.*, 42 (2), (1993) 173-266.
111. T. Trindade, “*Nanocrystalline Semiconductors: Synthesis, Properties, and Perspectives*”, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3843-3858.
112. Ravi K. Joshi and Jörg J. Schneider, *Assembly of one dimensional inorganic nanostructures into functional 2D and 3D architectures. Synthesis, arrangement and functionality*, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 5285–5312
113. Andrei Kolmakov and Martin Moskovits, *Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 2004. 34:151–80.
114. P. Kamat, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, “*Semiconductor nanoparticles*”, *Handbook of Nanost. Mat. Nanot.*, 3 (200) pp129.
115. X. Fang, T. Zhai, U. Gautam, L. Li, *et. Al.*, “*ZnS nanostructures: From synthesis to applications*”, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 175-287.
116. E. H. Otal, “*Cristales coloidales nanoestructurados de ZnO*”, *Asociación Argentina de Materiales*, 7 (2010) 17-28.
117. C. Moore and Z. L. Wang, “*Growth of anisotropic one-dimensional ZnS nanostructures*”, *J. Mater. Chem.*, 16 (2006) 3898-3905.
118. J.C. Liu, C.P. Haung, “*Electrokinetic characteristic of some metal sulfide-water interfaces*”, *Langmuir* 8 (1992) 1851-1856.

119. M.C. Guindo, L. Zurita, J.D. Durán, A.V. Delgado, "*Electrokinetic behavior of spherical colloidal particles of cadmium sulfide*", Mater. Chem. Phys. 44 (1996) pp51-58.
120. J.D.G. Duran, M.C. Guindo, A.V. Delgado, F. González-Caballero, "*Surface chemical analysis and electrokinetic properties of synthetic spherical mixed zinc-cadmium sulfides*", J. Coll. Interf. Sc. 193 (1997) pp223-233.
121. K Byrappa y T. Adschiri, "*Hydrothermal technology for nanotechnology*", Prog. Cryst. Growth Charact. Mat. 53 (2007) pp117.
122. M. Rajamathi y R. Seshadr, "*Oxide and Chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions*", Curr. Op. Sol. State Mat. Sc. 6 (2002) pp337.
123. A. Phuruangrat, T. Thongtem y S. Thongtem, "*Effects of ethylenediamine to water ratios on CdS nanorods and nanoparticles produced by a solvothermal method*", Mat. Lett. 63 [2009] pp1538.
124. Ya-dong Li, Z. Wang y Y. Ding, "*Room temperatura synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine*", Inorg. Chem. 38 (1999) pp4737.
125. D. Harvey, "*Modern Analytical Chemistry*", McGraw-Hill Higher Education (200).
126. Ya-dong Li, H. Liao, Y. Ding, *et al.*, "*Nonaqueous synthesis of CdS nanorod semiconductor*", Chem. Mat. Vol. 10, 9 (1998) pp2301.
127. Ya-dong Li, H. Liao, Y. Ding, *et al.*, "*Solvothermal elemental direct reaction to CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanorod*", Inorg. Chem. 38 (1999) pp1382.
128. Z-X Deng, L. Li y Y. Li, "*Novel inorganic-organic-layered structures: one-dimensional CdE (E=S, Se, Te) nanorods in ethylenediamine*", Inorg. Chem. 42 (2003) pp2331-2341.
129. Z-X Deng, C. Wang, X-M Sun y Y-D Li, "*Structure directing coordination template effect of ethylenediamine in formation of ZnS and ZnSe*", Inorg. Chem. 41 (2002) pp869-873.
130. Q. Wang, Z. Xu, H. Yin y Q. Nie, "*Fabrication of metal sulfides nanocrystallites via an ethylenediamine assisted route*", Mat. Chem. Phys. 90 (2005) pp73.
131. HU Peng, YU Haihu, DENG Jinyang, JIANG Desheng, "*Formation and Characterization of CdS Hollow Structures*", J. Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 23 (2008) 425-427.
132. Jiaxing Huang, Yi Xie, Bin Li, Yu Liu, Yitai Qian, and Shuyuan Zhang, "*In-Situ Source-Template-Interface Reaction Route to Semiconductor CdS Submicrometer Hollow Spheres*", Adv. Mater. 12 (2000) 808-811.



133. Yuan-Tao Chen, Jing-Bo Ding, Yun Guo, Ling-Bin Kong, Hu-Lin Li, *A facile route to preparation of CdS nanorods*, Materials Chemistry and Physics 77 (2002) 734–737.
134. X. Chen, H. Xu, N. Xu, F. Zhao, W. Lin, *et al.*, “*Kinetically controlled synthesis of wurtzite ZnS nanorods through mild thermolysis*”, Inorg. Chem. 42 (2003) pp3100-3106.
135. H. Wang, Z. Chen, *et al.*, “*Solvothermal synthesis and optical properties of single-crystal ZnS nanorods*”, J. All. Comp. 478 (2009) pp872.
136. G. Paul, P. Gogoi y P. Agarwal, “*Structural and stability studies of CdS and SnS nanostructures synthesized by various routes*”, J. Non-Cryst. Sol 354 (2008) pp2195
137. Qiu-Lin N., Zhu-De X., Qiu-Li Y., *et al.*, “*Chemical control synthesis of CdS nanorods with different diameter*”, Mat. Chem. Phys. 82 (2000) pp808.
138. F. Li, W. bi, T. Kong, *et al.*, “*Effect of sulfur sources on the crystal structure, morphology and luminescence of CdS nanocrystals*”, J. All. Comp. 479 (2009) pp707.
139. S. Biswas, S. Kar y S. Chaudhuri, “*Effect of the precursors and solvents on the size, shape and crystal structure of manganese sulfide crystals in solvothermal synthesis*”, Mat. Sc. and Eng. B 142 (2007) pp69.
140. A Kudo, “*Recent progress in the development of visible light driven powdered photocatalysts for water splitting*”, Intern. J. Hyd. En. 32 (2007) pp2673.
141. Xiaoying Huang and Jing Li, *From Single to Multiple Atomic Layers: A Unique Approach to the Systematic Tuning of Structures and Properties of Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Semiconductors*, J. AM. CHEM. SOC. 129 (2007) 3157-3162.
142. Xiaoying Huang, Jing Li, Yong Zhang, and Angelo Mascarenhas, *From 1D Chain to 3D Network: Tuning Hybrid II-VI Nanostructures and Their Optical Properties*, J. AM. CHEM. SOC. 125 (2003) 7049-7055.
143. Wei-Tang Yao and Shu-Hong Yu, *Synthesis of Semiconducting Functional Materials in Solution: From II-VI Semiconductor to Inorganic–Organic Hybrid Semiconductor Nanomaterials*, Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 3357–3366
144. Ji Wook Jang, Sun Hee Choi, Jum Suk Jang, Jae Sung Lee, Seungho Cho, and Kun-Hong Lee, *N-Doped ZnS Nanoparticles Prepared through an Inorganic-Organic Hybrid Complex ZnS · (piperazine)<sub>0.5</sub>*, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 20445–20451.

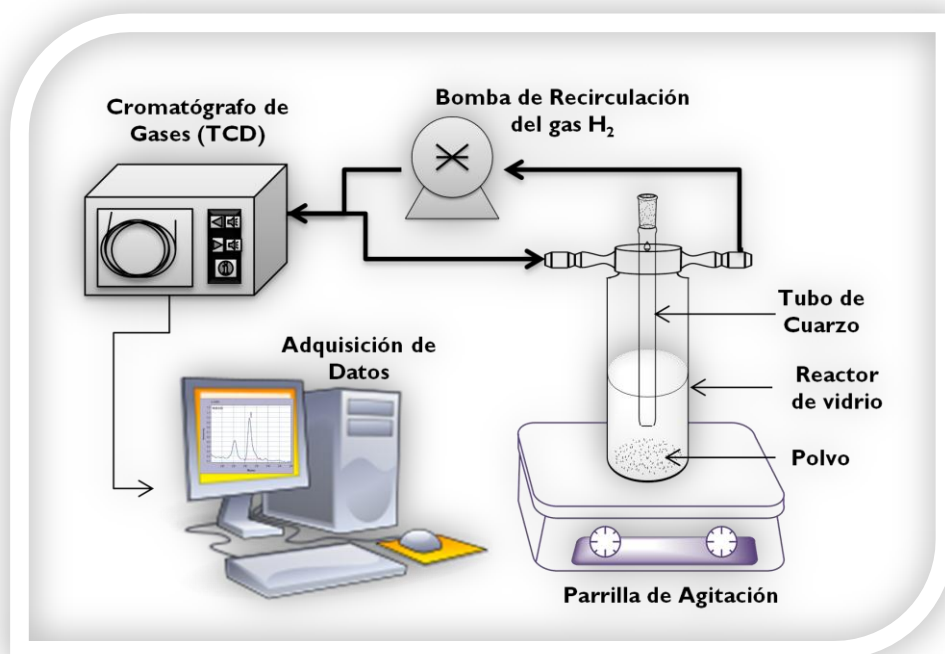
145. Yankuan Liu, Guangcheng Xi, Shaofeng Chen, Xinfeng Zhang, Yongchun Zhu and Yitai Qian, *New ZnS/organic composite nanoribbons: characterization, thermal stability and photoluminescence*, Nanotechnology 18 (2007) 285605.
146. K. Luberda-Durnaś, B. Gawęł, M. Łoś, and W. Łasocha, *Synthesis and characterization of inorganic-organic ZnS(aminopropane)<sub>n</sub> composite materials*, Cryst. Res. Technol., (2011) 1-8.
147. Shani Sperinck, Thomas Becker, Kate Wright, William R. Richmond, *Synthesis and characterisation of lamellar ZnS nanosheets containing intercalated diamines*, J Incl Phenom Macrocycl Chem 65 (2009) 89–95.
148. R. Mosca, P. Ferro, D. Calestani, L. Nasi, T. Besagni, and F. Licci, *Solvothermal synthesis of ZnS[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>0.5</sub> nanosheets*, Cryst. Res. Technol. 46 (2011) 818–822.
149. Bosch P., Domínguez J. M., Zénith J., De Rouffignac E., *et al.*, “*Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores*”, Series científicas IMP 2, México (1986).
150. Anderson J. R. y Pratt K. C., “*Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*”, ACADEMIC PRESS, INC. (1985).
151. Richardson J. T., “*Principles of Catalyst Development*”, FUNDAMENTAL AND APPLIED CATALYSIS, Plenum Press, New york (1998).
152. Braun E., “*Arquitectura de sólidos y líquidos*”, Col. La ciencia para todos, 26, SEP-FCE-CONACYT, México (2001).
153. Delanay. F., “*Characterization of Heterogeneous Catalysts*”, CHEMICAL INDUSTRIES, 15, Marcel Dekker, Inc. (1984).
154. J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in catalysis. An introduction*, Weinheim, New York (1993).
155. RPS-Qualitas, “*Análisis térmico*”, Consultoría de Calidad y Laboratorio S.L (2000).



# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



UAM-IZTAPALAPA



AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO



## IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1. Síntesis de $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ , $\text{ZnS}$ y de $\text{CdS}$

Los semiconductores de  $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{CdS}$  fueron preparados por el método de precipitación convencional empleando una solución de agua-etilendiamina (**EN**) a diferente concentración, tratados térmicamente a bajas temperaturas y a diferentes tiempos de maduración. Se emplearon  $\text{Zn(NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cd(NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$  (Reasol) como sales precursoras metálicas; Tiourea (Reasol) y  $\text{CS}_2$  (Aldrich) como fuentes precursoras de azufre. En un procedimiento típico, una cantidad apropiada de los reactivos (sal metálica y fuente de azufre), con relación estequiométrica deseada, fueron disueltos en una solución de agua-etilendiamina (20, 60 o 90 % en Vol. de **EN**), bajo agitación vigorosa y a temperatura ambiente. Posteriormente, la solución fue sometida a temperatura de entre 50, 90, 110, 150 o 180 °C durante cierto tiempo (2, 8, 12 o 24 h). Después, el sólido formado fue recuperado por filtración al vacío y lavado varias veces con una solución de etanol-agua. Finalmente el producto obtenido, fue secado a 80-100 °C durante 2-5 h y algunos materiales fueron calcinados a 200 o 400 °C en aire estático por 5 h. En la Figura 4.1 se muestra un diagrama de flujo general para la síntesis del sulfuro metálico (**MS**).

En la Tabla 4.1 y 4.2 se dan las condiciones de síntesis de los sulfuros metálicos sintetizados con tiourea o  $\text{CS}_2$ , tanto del **ZnS** como del **CdS**. Adicionalmente, para efectos de comparación se prepararon **ZnS** y **CdS** sometidos a tratamiento hidrotérmico o solvotérmico en un autoclave a 150-180°C por 12 h, etiquetados con -HT. Por otra parte, también se obtuvo un **ZnS** bajo radiación UV durante la reacción de producción de  $\text{H}_2$  (10 h), empleando una solución de metanol-agua al 50 % en vol.

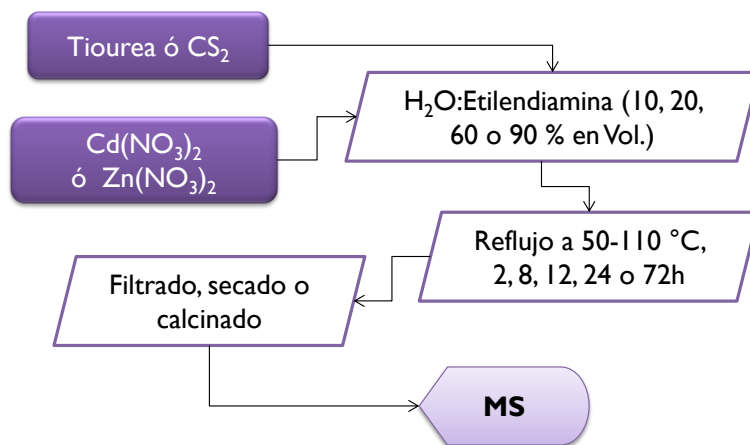


Figura 4.1 Diagrama de flujo para la síntesis de sulfuro metálico (MS).

Tabla 4.1 Parámetros de síntesis para los semiconductores de ZnS sintetizados con tiourea.

Nombre	Relación molar (S/Zn)	EN (% Vol.)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tratamiento Final
ZnS-HT	3	20	180	12	Seco 200°C
ZnS-20	3	20	90	24	Seco 200 °C
ZnS-60	3	60	110	24	Seco 200 °C
ZnS-60-12h	3	60	110	12	Seco 200 °C
ZnS-60-72h	3	60	110	72	Seco 200 °C
ZnS-90-12h	3	90	110	12	Seco 200 °C
Semiconductores que provienen de <b>ZnS-60</b>					
<b>ZnS-C400</b>					Calc. 400 °C
<b>ZnS-UV</b>					Radiación UV

**HT:** Representa el tratamiento Hidrotérmico a alta temperatura

**20, 60, 90:** Representa el % de **EN** en vol.

**12h y 72h:** Representa el tiempo de maduración.

**C400:** Representa Calcificación a 400°C

**UV:** Representa Radiación con UV

Tabla 4.2 Parámetros de síntesis para los semiconductores de CdS.

Nombre	Relación molar (S/Cd)	EN (% Vol.)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tratamiento Final
<b>Con Tiourea</b>					
<b>CS3-HT</b>	3	20	180	24	Seco 200 °C
<b>CS3-20</b>	3	20	90	24	Seco 200 °C
<b>CS3-60</b>	3	60	110	24	Seco 200 °C
<b>CS3-90</b>	3	90	110	24	Seco 200 °C
<b>CSI-12h</b>	1	90	110	12	Seco 50 °C
<b>CSI-2h</b>	1	90	110	2	Seco 50 °C
<b>Con CS<sub>2</sub></b>					
<b>CSC-AC</b>	1	10	20	12	Seco 50 °C
<b>CSC-50</b>	1	90	50	6	Seco 50 °C
<b>CSC-2h</b>	1	90	110	2	Seco 50 °C
<b>CSC-8h</b>	1	90	110	8	Seco 50 °C
<b>CSC-HT</b>	1	90	150	12	Seco 50 °C

**HT:** Representa el tratamiento Hidrotérmico a alta temperatura

**3 y 1:** Representa la relación molar de S/Cd

**20, 60, 90:** Representa el % de EN en vol.

**AC:** Representa en medio acuoso.

**50:** Representa la temperatura de síntesis a 50°C

**2h, 8h y 12h:** Representa el tiempo de maduración.

## 4.2. Caracterización de los semiconductores

La determinación de las propiedades estructurales, ópticas, electrónicas y morfológicas de los semiconductores preparados, así como su composición fueron realizadas mediante diversas técnicas, entre las que incluye:

### ***Difracción de Rayos-X (DRX)***

La determinación de la estructura cristalina de los semiconductores preparados fue realizada en un difractor de rayos-X Siemen D500 provista de una radiación Cu  $K\alpha$  (50kV 40mA). La velocidad de escaneo fue 0.03 °/S en el rango  $2\theta$  desde 5 a 70 grados. A partir de los datos obtenidos se calcularon los parámetros de red empleando la ley de Bragg y el tamaño de cristal se realizó haciendo uso de la ecuación de Debye-Sherrer.

Ley de Bragg: 
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

para un sistema cúbico: 
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + l^2 + m^2}}$$

para un sistema Hexagonal: 
$$d = \frac{3a + \frac{l}{c}}{\sqrt{4(h^2 + hk + k^2)}}$$

Ecuación de Debye-Sherrer: 
$$\beta_{1/2} = \frac{K \lambda^{57.3}}{D \cos \theta}$$

### ***Espectroscopía UV-Vis con Reflectancia Difusa (ERD)***

La determinación de las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores se realizó con un espectrofotómetro Varian Cary-100 equipado con una esfera de integración, usando BaSO<sub>4</sub> con un 100% de reflectancia como blanco de referencia. La corrida se realizó de 800 a 190 nm con una velocidad de barrido de 100nm/min. A partir de los datos obtenidos se determinó el ancho de la banda prohibida usando la ecuación de Kubelka-Munk.

Para transiciones directas: 
$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}$$

Donde:  $\alpha$  = coeficiente de absorción,  $hv$  = es la energía del fotón,  $A$  = constante relativa.

### ***Espectroscopía IR con Transformada de Fourier (FTIR)***

La determinación de los grupos funcionales de moléculas orgánicas así como la de los grupos hidróxilos presentes en los materiales se realizó en un espectrofotómetro de IR Shimadzu IR-440 FTIR con transformada de Fourier desde 600 a 4000 cm<sup>-1</sup>, con una resolución 6 y con 64 barridos.

### ***Análisis Térmico-Gravimétrico y Térmico Diferencial (TG-DTA)***

El análisis termogravimétrico de los materiales híbridos fue realizado de 30°C a 800°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera estática de aire empleando un analizador térmico Perkin Elmer Analyze, modelo Diamond TG/DTA.



### ***Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)***

La morfología de los materiales fueron determinados por microscopía electrónica de transmisión (MET) de la marca JEOL JEM 1230 operado a 100 keV. Las muestras fueron preparadas en alcohol para su dispersión.

### ***Espectroscopía de Energía Dispersiva (EED)***

La composición superficial de los materiales se realizó en MEB-EED de la marca Jeol (Japan). Se recolectaron varios análisis y a partir de ellos se obtuvo el valor promedio de cada elemento.

### ***Fisisorción de Nitrógeno***

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron obtenidos a 196 °C mediante un instrumento Autosorb 3B de la marca Quantachrome. Los materiales fueron previamente desgasificados a 200 °C (durante 12h), luego se sometió a análisis y se obtuvieron las áreas específicas a partir de las isothermas usando el método BET.

#### 4.4. Reacción de reducción del Cr(VI) y del 4-Nitrofenol (4-NF)

La evaluación en la fotorreducción de  $Cr(VI)$  se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 200 mL que contiene una solución de 100 ppm de  $K_2Cr_2O_7$  (~0.4 mM), 50 ppm de ácido cítrico y 50 mg del semiconductor en forma de polvo fino. El pH de la solución fue ajustada a un valor deseado a 2.8 ó 3.6 mediante la adición de pequeñas cantidades de HCl al 0.1 M. La suspensión del sólido fue mantenida mediante agitación magnética y a temperatura controlada. La energía de irradiación proviene de una lámpara de vapor de mercurio de alta presión que emite una  $\lambda=254$  nm y con intensidad de  $I_0=2.0$  mW/cm<sup>2</sup>. Ésta se encuentra encapsulada en un tubo de cuarzo e inmersa en la solución. Antes de la irradiación, la mezcla de reacción fue mantenida en ausencia de luz por 1h para permitir el proceso de equilibrio de adsorción-desorción. Los datos cinéticos tal como la constante cinética de la reacción fueron obtenidos considerando una reacción de pseudo primer orden [11, 12].

La evaluación en la fotorreducción de 4-Nitrofenol (*4-NF*) se desarrolló en fotoreactor de vidrio (Figura 4.2) que contiene 200 ml de solución con 15 ppm of *4-NF* (Aldrich), 400 mg de  $Na_2SO_3$  (Baker) y 50 mg de semiconductor en forma de polvo fino. La mezcla de reacción en agitación se llevó a condiciones oscuras durante 1h para asegurar el equilibrio de adsorción-desorción. Entonces, la suspensión fue mantenida bajo agitación, a temperatura controlada e irradiada con una lámpara LED que emite radiación azul (450 nm) de 3W de potencia y de 190 lumenes. La cantidad de *4-NF* reducido fue estimado analizando las muestras a diferentes tiempo mediante espectroscopía de absorción UV-Vis usando un equipo Varian-Cary 100, siguiendo la desaparición de la banda de absorción a 400 nm, la cual fue establecida desde la curva de calibración en medio alcalino. Los datos cinéticos como la constante cinética aparente ( $K_{app}$ ) de la reacción fue obtenida, considerando un orden de reacción de orden cero.



Figura 4.2 Reactor de vidrio para la reducción de 4-NF.

#### 4.5. Reacción de producción de H<sub>2</sub>

La reacción de producción de hidrógeno (H<sub>2</sub>), fue llevada a cabo en un reactor de vidrio, que contiene 200 ml de una solución de metanol-H<sub>2</sub>O (a una relación de volumen 1:1) y 10-50 mg del semiconductor en forma de polvo fino (Figura 4.3). La suspensión fue mantenida bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. La radiación de energía UV fue proporcionada por una lámpara de Hg de alta presión de muy baja intensidad ( $I_0=2.0 \text{ mW/cm}^2$ , Pen-Ray 90-0012-01), encapsulada dentro del tubo de cuarzo inmerso en la solución. En el caso de la radiación visible (azul), ésta fue proporcionada por una lámpara LED de 3W de potencia y de 190 lumenes (Prolighting).

La cantidad de H<sub>2</sub> producido fue seguida mediante un cromatógrafo de gases Shimadzu G-08 equipado con detector de conductividad térmica (DCT) y con una columna empacada de Shincarbon (L=2 m, DI=1 mm y DE= 25 mm), usando como gas acarreador N<sub>2</sub>. El gas generado durante la reacción dentro del sistema cerrado a presión atmosférica saturada con N<sub>2</sub>, fue introducido al cromatógrafo de gases mediante una válvula de gas de 6 vías a intervalos de tiempo de 2h durante 10h. Una reacción prueba fue llevada a cabo sin fotocatalizador (fotólisis). En la Figura 4.3 se muestra el diagrama de flujo para la producción de H<sub>2</sub>.

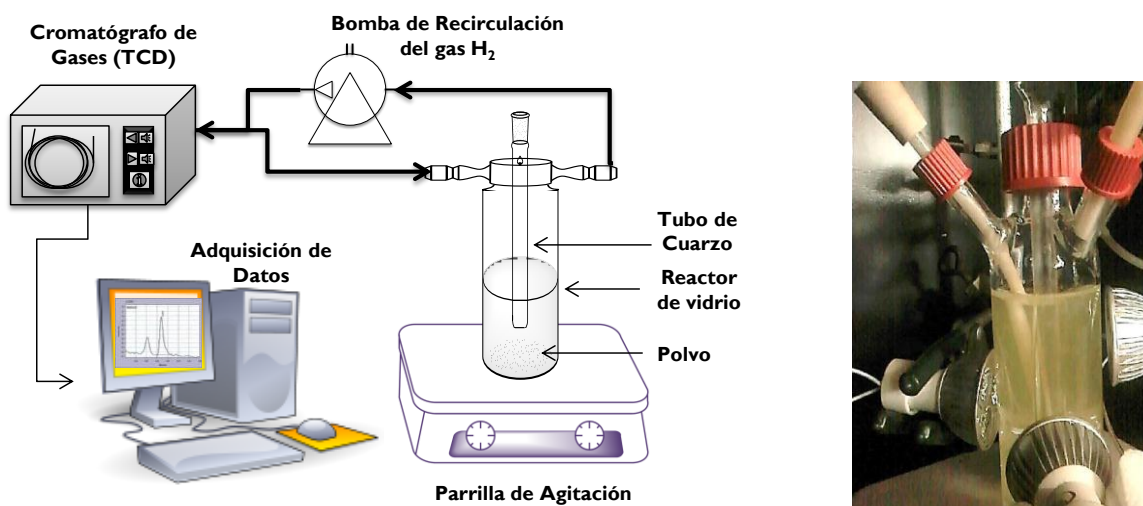
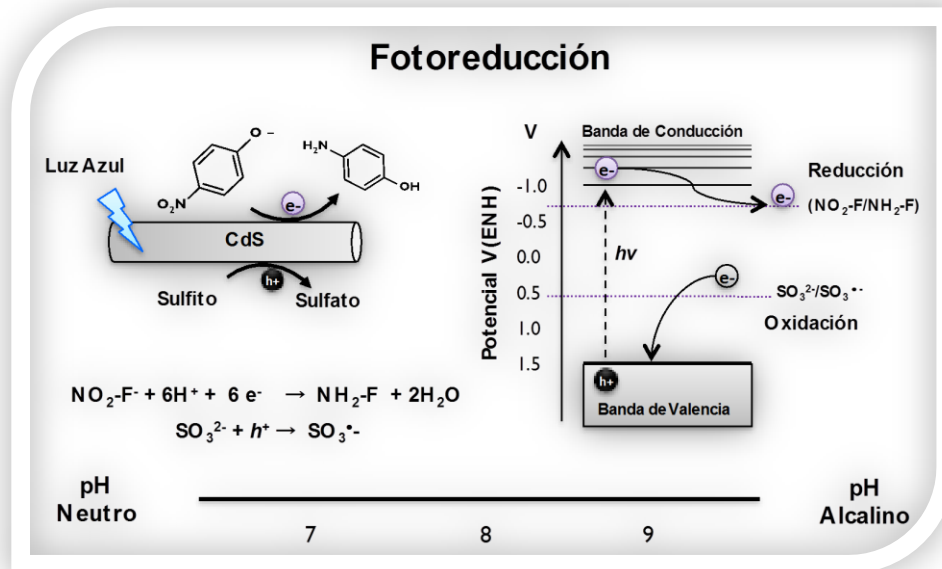
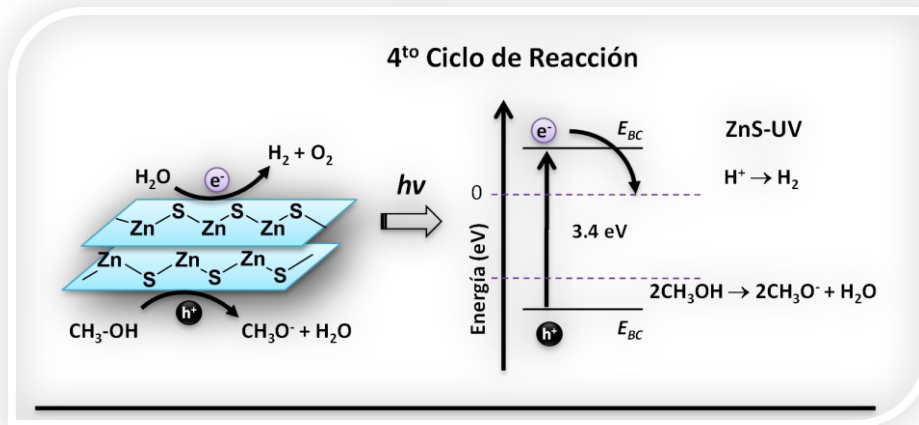


Figura 4.3 Diagrama de flujo y reactor de vidrio para la producción y cuantificación de H<sub>2</sub>.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN



UAM-IZTAPALAPA



AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO



## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Fotocatalizador híbrido de ZnS para Reducción de Cr(VI)

En esta sección se estudió la influencia de la etilendiamina en las propiedades fotocatalíticas del híbrido **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** comparadas con la del **ZnS** en la reducción del *Cr(VI)* a Cr(III) a diferentes condiciones de pH en presencia de ácido cítrico. Las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de los semiconductores fueron caracterizadas por DRX, FTIR, UV-Vis, TG-DTA, MET y EDS. El híbrido **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** presentó la más alta eficiencia en la reducción de *Cr(VI)* a condiciones de pH ácido. El mejoramiento en la actividad fotocatalítica fue atribuido al incremento del proceso de transferencia de electrones por la presencia de **EN** dentro de la capa estructural del **ZnS** (confinamiento cuántico). Los semiconductores preparados a diferentes condiciones de síntesis (que fueron evaluados en esta sección) se expresan en la siguiente Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Lista de semiconductores evaluados en esta sección.

Nombre	EN (% Vol.)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
<b>ZnS-HT</b>	20	180	12
<b>ZnS-20</b>	20	90	24
<b>ZnS-60</b>	60	110	24
Semiconductor que proviene de ZnS-60			
<b>ZnS-C400</b>		Calc. 400 °C	

#### I. Difracción de Rayos-X

En la Figura 5.1 se presentan los patrones de difracción de rayos-X para todos los semiconductores preparados. Se observa que el semiconductor **ZnS-60**, preparado con 60 % vol. de **EN**, exhibe picos de reflexión que son característicos de la estructura ortorrómbica del **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** con valores de parámetro de red de  $a=17.263$ ,  $b=6.393$ ,  $c=6.205$ . El intenso pico de reflexión a  $10.24\ 2\theta$  ( $d = 8.63\ \text{Å}$ ), indica la existencia del espaciamiento entre placas, el cual está formado por capas de **ZnS** intercalados con etilendiamina (**EN**), conectados a través del enlace covalente N-Zn [156-158]. Este tipo de compuesto es considerado como un material híbrido (inorgánico-orgánico), en donde después de la descomposición de la **EN** durante la calcinación a 400 °C, éste se re-estructura hacia la formación del **ZnS** con fase hexagonal (**ZnS-C400**), exhibiendo picos de reflexión de los planos principales (*100*), (*002*) y (*101*). Por otro lado, el semiconductor **ZnS-20**, preparado con 20 % en vol. de **EN**, presenta un patrón de difracción

característico del **ZnS** con fase hexagonal. Para ambos semiconductores de **ZnS**, los picos de reflexión son muy anchos y poco intensos, sugiriendo bajo grado de cristalización con valores de parámetros de red ( $a= 3.7 \text{ \AA}$  y  $c= 6.1 \text{ \AA}$ , ver Tabla 5.3), cercanos a lo reportado en la tarjeta JCPDS No. 36-1450. Finalmente, el semiconductor **ZnS-HT**, preparado por el método hidrotermal, exhibe picos de reflexión intensos y estrechos de los planos (111, 220 y 311), sugiriendo un alto grado de cristalización del **ZnS** con fase cúbica, donde el valor de parámetro de red ( $a= 5.4 \text{ \AA}$ ) es cercano a lo reportado en la tarjeta JCPDS No. 5-566 [159, 160]. Además, el pico de reflexión correspondiente al plano (200) confirma la formación de la fase cúbica.

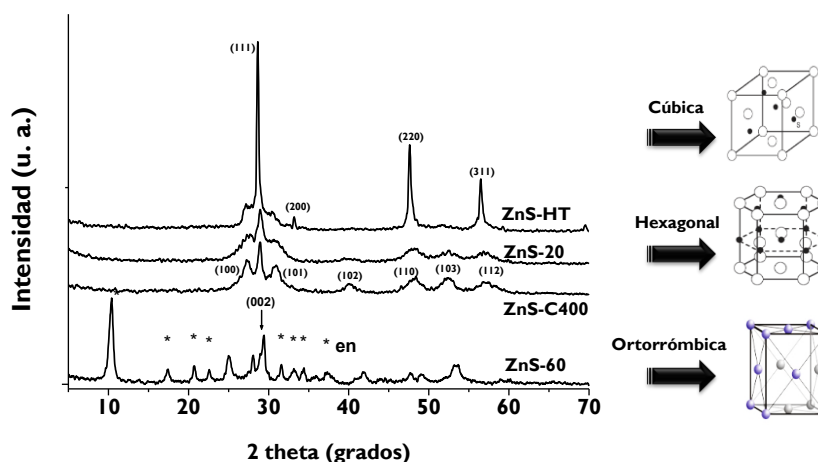


Figura 5.1. Patrones de difracción de rayos-X para todos los semiconductores preparados.

Adicionalmente, el tamaño de cristal promedio, calculado a partir de los patrones de difracción usando la ecuación de Debye-Scherrer, es de  $\sim 9 \text{ nm}$  en la dirección del plano (002) para **ZnS** hexagonal, y  $\sim 15 \text{ nm}$  para **ZnS** cúbica (Tabla 5.3), indicando mayor crecimiento de cristal a mayor temperatura.

## II. Espectroscopía IR

En la Figura 5.2 se presentan los espectros IR para los semiconductores preparados, así como para la **EN**. Para el caso de la **EN** en estado líquido puro, ésta exhibe bandas vibracionales anchas y fuertes que representa a la estructura espacial con conformación *trans* (Tabla 5.2). Pero cuando ésta forma un complejo con el ion metálico  $[\mathbf{M}(\mathbf{EN})_x]$ , las bandas vibracionales se tornan agudas y fuertes, debido a una interacción débil y a su arreglo ordenado dentro de la estructura del material [161, 162]. Por lo tanto, para el semiconductor **ZnS-60**, la banda de vibración a frecuencia de  $3270 \text{ cm}^{-1}$  asignada al enlace vibracional de N-H de la **EN**, cambia a menor frecuencia ( $3230 \text{ cm}^{-1}$ ) debido a la formación del enlace químico covalente Zn-N, lo que indica la

presencia del híbrido ( $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ ) con estructura laminar formada por capas de  $\text{ZnS}$  separados por la  $\text{EN}$  intercalada.

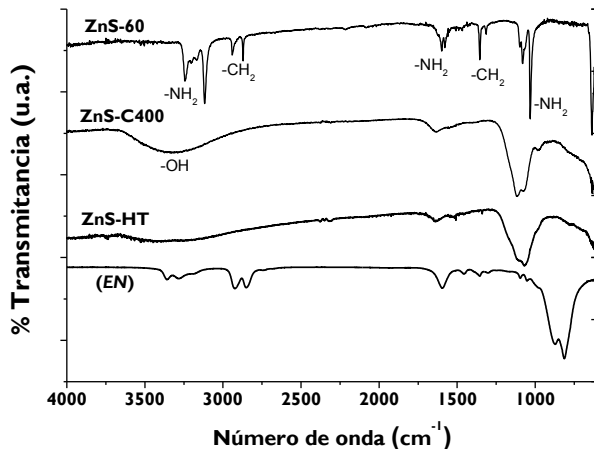


Tabla 5.2 Modos de vibración del  $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ .

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Modo Vibracional
3350	-OH
3230 - 3108	-NH <sub>2</sub>
2936 - 2870	-CH <sub>2</sub>
1600-1570	-OH, -NH <sub>2</sub>
1450 - 1356	-CH <sub>2</sub>
1080 - 1030	-NH <sub>2</sub> , C-N
877 - 817	CH <sub>2</sub> , NH <sub>2</sub>

Figura 5.2. Espectro IR de  $\text{EN}$ ,  $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ ,  $\text{ZnS}$  calcinado a 400 °C y  $\text{ZnS-HT}$ .

Tabla 5.2 Modos de vibración del  $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ .

Para el  $\text{ZnS-C400}$  y  $\text{ZnS-HT}$ , la ausencia de las bandas vibracionales de la  $\text{EN}$  intercalada en la estructura del  $\text{ZnS}$ , sugiere que el híbrido  $\text{ZnS(en)}_{0.5}$  se descompuso térmicamente durante la calcinación o durante tratamiento hidrotermal, respectivamente, eliminándose la  $\text{EN}$  para dar lugar a la obtención del  $\text{ZnS}$ . En el caso del  $\text{ZnS-C400}$  la banda vibracional a 3350 cm<sup>-1</sup> es más intensa que la del  $\text{ZnS-HT}$  indicando la presencia de mayor cantidad de grupos OH en la superficie, probablemente de una oxidación parcial del sulfuro metálico.

### III. Espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa

En la Figura 5.3-A se presentan los espectros UV-Vis de reflectancia difusa para todos los semiconductores preparados y su respectiva gráfica de K-M. Se ha reportado que la  $\text{EN}$  exhibe una banda de absorción centrada en 244 nm y cuando se encuentra confinada entre la capa estructural del  $\text{ZnS}$  formando el complejo  $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ , modifica la transición electrónica del  $\text{ZnS}$  (340 nm) debido a la formación del enlace Zn-N, exhibiendo una banda de absorción a 255nm que es característica de la transición electrónica del metal-ligando ( $\text{ZnS-60}$ ), aunque varios autores reportan que dicha modificación en las propiedades ópticas se debe al confinamiento cuántico causado por presentar tamaño de partículas pequeñas o por el espaciado de las placas del  $\text{ZnS}$  [163, 164]. Sin embargo, después de la eliminación de la  $\text{EN}$  por calcinación ( $\text{ZnS-C400}$ ), la banda de absorción a 255 nm desaparece y emerge a 340 nm, lo que corresponde a la transición electrónica del  $\text{ZnS}$  formado. Además, la banda de absorción en 370-560 nm sugiere la presencia de defectos del cristal debido a la baja cristalinidad y con distribución de



tamaño de partículas relativamente amplio [165]. Por otra parte, este mismo efecto también está relacionado con defectos en la superficie causados por impurezas, probablemente, por la presencia de grupos OH. Los semiconductores **ZnS-HT** y **ZnS-20**, preparados a 180 y 90 °C, respectivamente, exhiben banda de absorción a 330 y 340 nm, asociado a la transición electrónica del **ZnS** con fase cúbica y hexagonal, respectivamente. La banda de absorción uniforme para el **ZnS** cúbica sugiere la presencia de pocos defectos de cristal debido a su alto grado de cristalinidad y con distribución de tamaño de partículas uniforme.

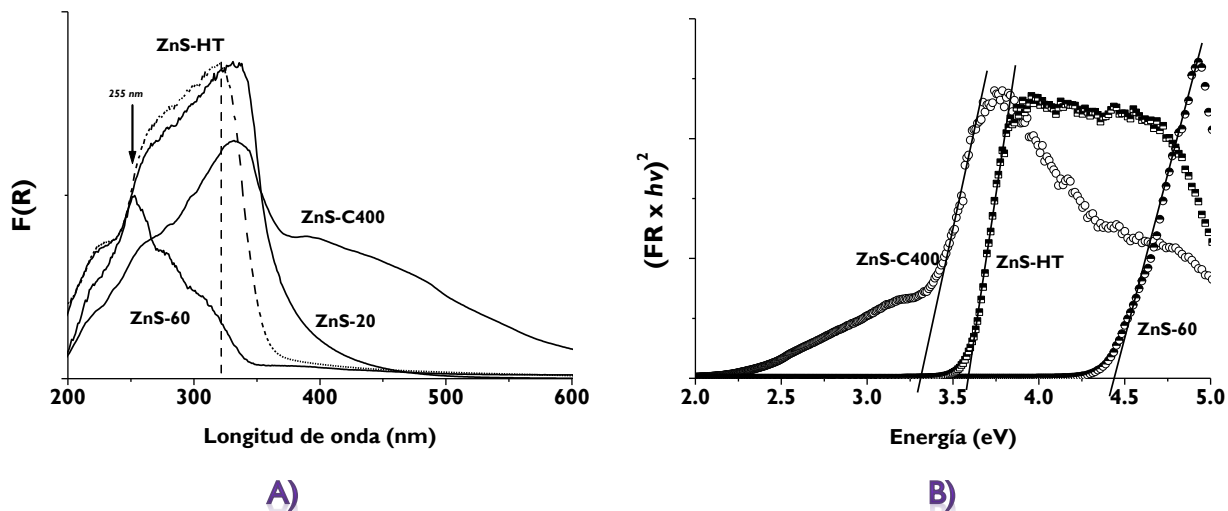


Figura 5.3. A) Espectro UV-Vis de reflectancia difusa para los semiconductores, y B) Gráfica de Kubelka-Munk.

Finalmente, en la Tabla 5.3 se muestran los valores de brechas de energía para todos los semiconductores, estimados mediante el método de Kubelka-Munk. En el caso del híbrido **ZnS(en)<sub>0.5</sub>**, el valor de la brecha de energía es de 4.3 eV, el cual es más alto que el del correspondiente **ZnS** (3.3 eV). Esta diferencia de 1 eV indica que las propiedades electrónicas del **ZnS** son fuertemente modificadas por la presencia de **EN**, donde la posición relativa de la banda de conducción se encuentra a valores más negativos que la del **ZnS**, probablemente, por efecto de confinamiento cuántico, lo que lo hace un semiconductor con mayor potencial de reducción [166]. Para el **ZnS-HT** el valor de la brecha de energía denota cambios en sus propiedades electrónicas debido al arreglo estructural (cúbica), diferente al semiconductor **ZnS-20** que es hexagonal.

Tabla 5.3 Parámetro de red y brechas de energías para los semiconductores preparados.

Material	Parámetro de red $a=b$ y $c$ (Å)		Tamaño de cristal (nm)	$E_g$ (eV)
ZnS-HT	5.4	----	15	3.6
ZnS-20	3.7	6.1	09	3.3
ZnS-C400	3.7	6.2	15	3.3
ZnS-60	17.2, 6.4	6.2	12	4.3

SD

#### IV. Análisis TG-DTA

En la Figura 5.4-A y 5.4-B se presenta el análisis térmico y termogravimétrico del semiconductor **ZnS-60** seco, respectivamente. De la Figura 5.4-B se observan pérdidas de peso que están distribuidas en tres etapas, los cuales se detallan en la Tabla 5.4. En la primera etapa (I) se observa una pérdida de peso muy drástica que va de 210 a 440 °C y asociado al pico exotérmico alrededor de 360°C (Figura 5.4-A), se atribuye al proceso de descomposición de la molécula orgánica (**EN**) dando lugar a la obtención del **ZnS**. La pérdida de peso parcial hasta los 540 °C es de ~15 %, el cual es menor al valor reportado (22 %), lo que sugiere que la cantidad de etilendiamina intercalada es menor.

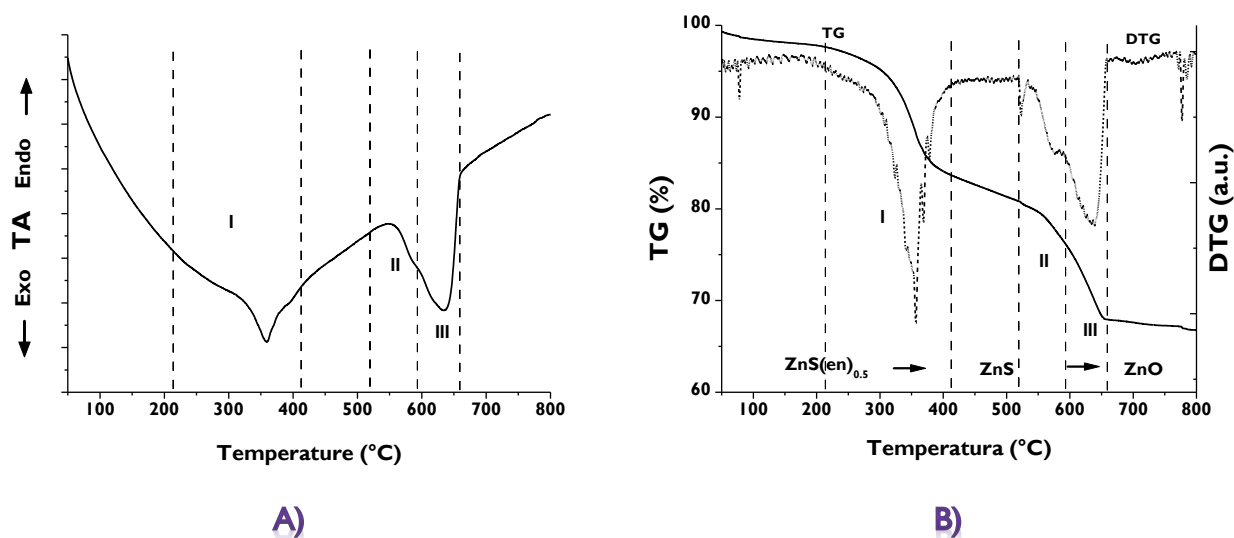


Figura 5.4. A) Análisis térmico, B) térmico gravimétrico y diferencial del ZnS-60.

Tabla 5.4 Pérdida de peso en las diferentes etapas del análisis TG-DTA.

Material	Pérdida de Peso (%)			Peso Total (%)
	I	II	III	
ZnS-60	14.55	4.09	9.00	27.64

En la segunda etapa (**II**), la pérdida de peso en 510 a 590°C está relacionada a la sustitución parcial del S por el O en el **ZnS** [165]. Por último, la pérdida de peso desde 590 hasta 660°C (etapa **III**), asociado al pico exotérmico a la misma temperatura (Figura 5.4-A), es atribuida a la transformación total del **ZnS** hacia su óxido correspondiente (ZnO). La pérdida de peso total que corresponde a la sustitución de S por el átomo de O en el **ZnS** es de 13.09 %, el cual es cercano al valor teórico reportado (12.6 %) [161, 167,168].

En base a todos los resultados de caracterización presentados, se puede establecer que las condiciones de síntesis en presencia de **EN** al 60 % en vol., son ideales para la formación del híbrido **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** y que después de la eliminación de la **EN** por la calcinación da lugar a la obtención del **ZnS** con fase hexagonal. Por el contrario, la formación directa de **ZnS** hexagonal se obtiene empleando menor cantidad de **EN** (20 % en vol.) a 110 °C; y **ZnS** cúbica, a 180 °C. Así, todos los semiconductores presentan propiedades ópticas y electrónicas apropiadas para ser usados como fotocatalizadores en la reacción de reducción del **Cr(VI)**.

### V. Evaluación fotocatalítica en la reducción de **Cr(VI)**

Antes de la evaluación de los semiconductores, la solución de **Cr(VI)** fue analizada por espectroscopía de absorción UV-Vis, el cual se presenta en la Figura 5.5. La solución que contiene 100 ppm de  $K_2Cr_2O_7$  exhibe variaciones en el espectro de absorción cuando se modificó el pH de la solución, indicando la formación de diferentes especies de **Cr(VI)** en equilibrio, como es inferido desde el diagrama de potencial [169, 170].

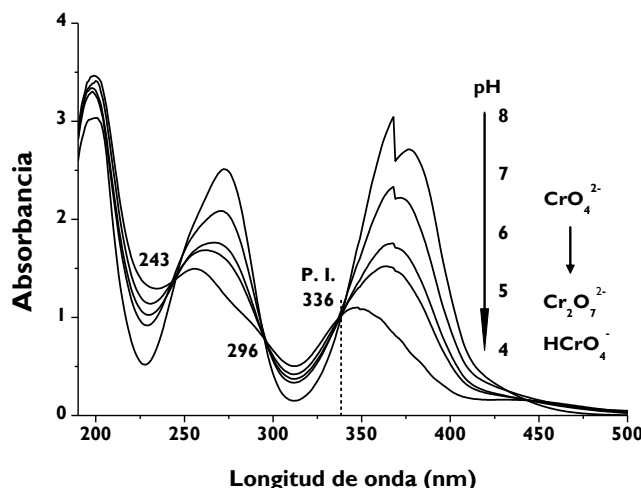


Figura 5.5. Espectro de absorción para la solución de 100ppm de  $K_2Cr_2O_7$  a diferente pH.

Sin embargo, se observa la aparición de tres puntos isobásticos (P. I.) a 243, 296 y 336 nm, donde los coeficiente de absorptividad de las especies no varían por el efecto del pH de la solución. Además, cuando se adiciona ácido cítrico a la solución del  $K_2Cr_2O_7$ , los puntos isobásticos a 296 y 336 nm siguen siendo visibles, pero la de 243 nm es enmascarada por la banda de absorción del ácido cítrico. Por lo tanto, el punto isobástico a 336 nm (línea vertical, Figura 5.5) fue empleado para determinar la concentración del  $Cr(VI)$  debido a su estabilidad en presencia del ácido cítrico.

En la Figura 5.6-A y 5.6-B se presenta el espectro UV-Vis de la reducción del  $Cr(VI)$  a condiciones de pH 3.6 y 2.8, respectivamente, en presencia de ácido cítrico usando como fotocatalizador **ZnS-60**. Durante la etapa de adsorción, se observa que la banda de absorción a 345 nm desaparece mientras que la banda a 370 nm se incrementa, indicando que la especie  $HCrO_4^-$  es preferentemente adsorbida sobre la superficie del fotocatalizador, mientras que la especie  $CrO_4^{2-}$  permanece en solución [171-173].

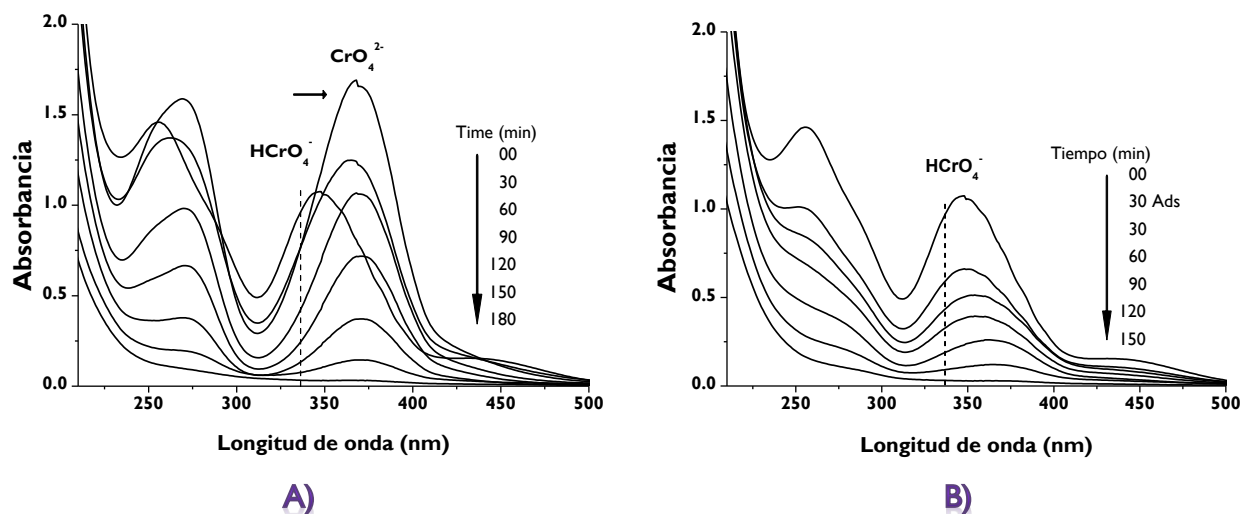


Figura 5.6. Espectro de absorción para la reducción de  $Cr(VI)$  con  $ZnS(en)_{0.5}$  a pH: A) 3.6 y B) 2.8.

Además, la adición del **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** genera condiciones neutras en la solución (pH ~6), desplazando el equilibrio hacia la formación del  $CrO_4^{2-}$ . Sin embargo, la existencia del punto isobástico a 336 nm, que corresponde a ambas especies, disminuye a medida que la reacción avanza con respecto al tiempo, indicando que la concentración de estas especies disminuye. Por otra parte, cuando la reacción se efectúa a pH=2.8, la especie predominante en solución es el  $HCrO_4^-$  (ver Figura 5.5) y, además, disminuye su concentración en solución, lo que sugiere

mayor cantidad adsorbida sobre la superficie del fotocatalizador. Adicionalmente, se aprecia un ligero desplazamiento de la banda de absorción hacia la formación de la especie  $\text{CrO}_4^{2-}$ , lo que sugiere un cambio de pH de la solución  $\sim 7$  (Ver Figura 3.8). Así, mayor cantidad de la especie  $\text{HCrO}_4^-$  adsorbida en el fotocatalizador, es mucho más favorable para efectuar su reducción. En ambos casos, la formación del complejo Citrato-Cr(III), sugerido por la presencia de una coloración verde en el fotocatalizador al final de la reacción, indica que el  $\text{Cr(VI)}$  es reducido a Cr(III) formando un complejo estable con el ácido cítrico.

En la Figura 5.7 se presenta el comportamiento cinético de la reacción de reducción de  $\text{Cr(VI)}$  a condiciones de pH 3.6 y 2.8. Se observa que la reacción de reducción de  $\text{Cr(VI)}$  se ajusta a una cinética de reacción de pseudo primero orden, donde la velocidad de desaparición es función de la concentración del reactante.

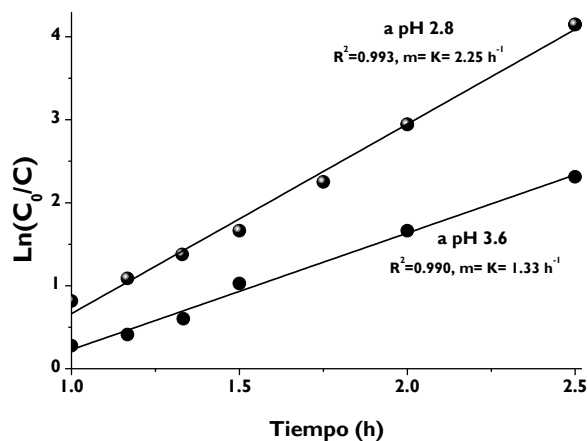


Figura 5.7. Comportamiento cinético de la reducción de  $\text{Cr(VI)}$  con  $\text{ZnS-60}$  a pH 3.6 y 2.8.

Adicionalmente, la constante cinética aparente de pseudo primer orden determinados para todos los semiconductores preparados y evaluados a condiciones de pH 3.6 y 2.8, se presentan en la Figura 5.8-A y 5.8-B, respectivamente, y para efectos de comparación también se reporta la  $K_{rxn}$  tanto para el semiconductor de  $\text{TiO}_2$  comercial (P25) así como para la reacción en ausencia de fotocatalizador (fotólisis). Se observa que el fotocatalizador **ZnS-60** presenta la más alta actividad fotocatalítica a ambas condiciones de pH, e inclusive es  $\sim 50$  y  $\sim 9$  veces más activo que el semiconductor  $\text{TiO}_2$  comercial a pH 3.6 y 2.8, respectivamente. La cantidad de  $\text{Cr(VI)}$  reducido durante la fotólisis es muy pequeña y para el **ZnS-C400**, después de la eliminación de la **EN**, la actividad fotocatalítica disminuye en un orden de 3 veces, con valor de  $K_{rxn}$  cercano al resto de los fotocatalizadores de **ZnS** (**ZnS-HT** y **ZnS-20**). Sin embargo, estos semiconductores siguen

siendo más activos que la P25 (~15 veces, a pH 3.6). Por otra parte, cuando la reacción se efectuó a pH de 2.8, la actividad de los **ZnS** se incrementó considerablemente (4.5 veces) para **ZnS-HT** y **ZnS-C400**. El incremento de la fotoactividad a pH 2.8 ha sido reportado para el  $\text{TiO}_2$  en presencia de ácido orgánico, donde el valor óptimo del pH de la solución para efectuar la transferencia de electrones es de alrededor de 3 [174]. Sin embargo, para el **ZnS-20** su actividad es muy baja debido a que este material no es muy estable y bajo las condiciones de pH se disuelve, causando así una disminución en la concentración del fotocatalizador en solución.

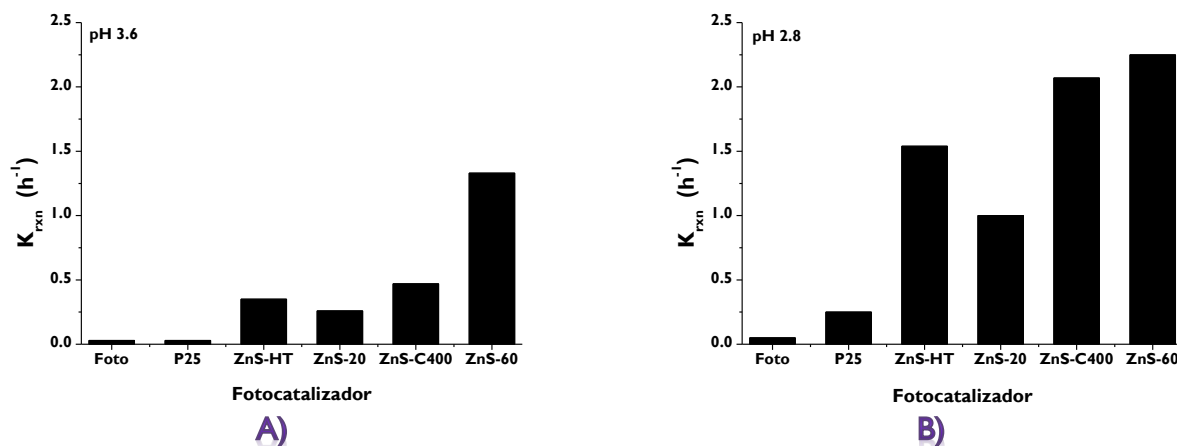


Figura 5.8. Valores de la constante cinética para los semiconductores evaluados a: A)  $\text{pH}=3.6$   
B)  $\text{pH}=2.8$ .

Los resultados de actividad sugieren que la gran capacidad reductora del **ZnS-60** puede ser atribuido a la formación del híbrido  $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ , donde la **EN** modifica las propiedades electrónicas y, por consecuencia, mejora el proceso de transferencia de electrones hacia las especies a reaccionar. El mejoramiento en la actividad reductora, también puede ser debido a la formación de un complejo entre el ácido cítrico y la superficie del semiconductor, modificando la carga superficial, de tal manera que permite la adsorción de la especie a reducir ( $\text{CrO}_4^{2-}$  o  $\text{HCrO}_4^-$ ) [167]. En este sentido, la carga superficial del **ZnS** a condiciones ácidas es negativa y, por consecuencia, tanto el ácido cítrico como los protones  $\text{H}^+$  pueden ser adsorbidos, generando así condiciones neutras en la solución. Además, para **ZnS-60** la presencia de **EN** dentro de la estructura del **ZnS** le imprime ciertas propiedades que lo hacen un semiconductor altamente resistente a la corrosión en medio ácido.

## VI. Híbrido $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ usado

Para completar el estudio, el semiconductor **ZnS-60** sometido a la reacción de reducción de  $\text{Cr(VI)}$  fue recuperado, secado y analizado por espectroscopía IR y UV-Vis, los cuales se presentan en la Figura 5.9-A y 5.9-B. Se puede observar que las bandas de vibración de la **EN** intercalada dentro de la estructura del **ZnS** a 1 h de reacción, aún se conservan, pero a 4 h de reacción han disminuido, lo que sugiere que, probablemente, parte de la **EN** ha sido eliminado durante el transcurso de la reacción. Por otro lado, los resultados de UV-Vis exhiben bandas de absorción que sugieren la presencia tanto del híbrido  $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$  como de la especie  $\text{Cr(III)}$  depositado sobre la superficie del fotocatalizador, probablemente, como Citrato- $\text{Cr(III)}$  [175]. Esto confirma que las especies  $\text{Cr(VI)}$  fueron reducidos a especies de  $\text{Cr(III)}$ .

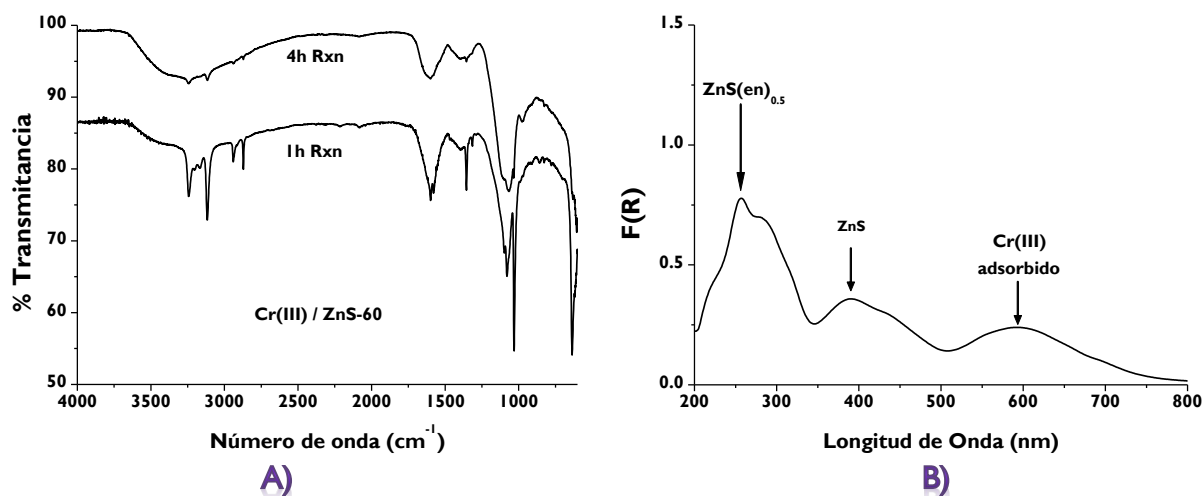


Figura 5.9. A) Espectro IR y B) UV-Vis de reflectancia difusa del  $\text{ZnS-60}$  con citrato- $\text{Cr(III)}$ .

En base a los resultados anteriores, en la Figura 5.10 se propone un mecanismo para la reducción fotocatalítica de  $\text{Cr(VI)}$  vía transferencia de  $e^-$  en presencia del semiconductor híbrido  $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$  como fotocatalizador. En este mecanismo, cuando el semiconductor es irradiado con una fuente de luz para su activación, los  $e^-$  que están en la banda de valencia son excitados y pasan a la banda de conducción, generando a su vez  $h^+$  en la banda de valencia. Estos  $e^-$  con gran fuerza reductora (posición negativa de la  $BC$ ), y considerando que los potenciales redox del par  $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$  y del A. cítrico es de 1.2 y 0.7 eV, respectivamente; entonces son transferidos a las especies de  $\text{Cr(VI)}$  efectuándose la reducción a  $\text{Cr(III)}$ , mientras tanto el ácido cítrico, que actúa como molécula donadora, modifica la carga superficial del semiconductor y estabiliza al  $\text{Cr(III)}$ , es oxidado por los  $h^+$  completándose el ciclo redox (oxidación-reducción).

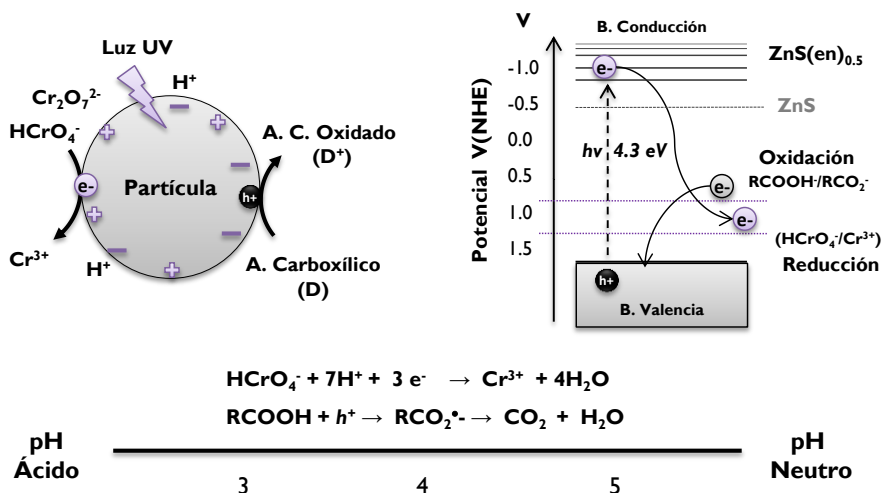


Figura 5.10. Mecanismo de reducción fotocatalítica de especies Cr(VI) sobre el semiconductor mediante el proceso de transferencia de electrones.

Por último, podemos concluir que el **ZnS** con o sin orgánico intercalado se obtuvo exitosamente usando una solución de H<sub>2</sub>O-etilendiamina (60 % vol.) bajo condiciones de reflujo a baja temperatura. La **EN** intercalada entre la capa estructural del **ZnS** conduce a la modificación de sus propiedades ópticas y electrónicas, donde el híbrido **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** puede ser usado como fotocatalizador en la reducción del **Cr(VI)**, resultando ser el más activo que el resto de los **ZnS** sin orgánico. El incremento en su actividad fotocatalítica es atribuido a un mejoramiento en el proceso de transferencia de electrones hacia las especies Cr(VI) a reducir debido al confinamiento cuántico.



## 5.2. ZnS (*in situ*) en la Producción de H<sub>2</sub>

En este apartado se estudió la influencia del tiempo de síntesis de los híbridos **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** sobre las propiedades fotocatalíticas. También se estudió el efecto de la eliminación de la **EN** sobre las propiedades fotocatalíticas del **ZnS**, obtenido *in situ* a partir del híbrido **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** durante la generación de H<sub>2</sub>, usando una solución de metanol-agua bajo radiación UV. El patrón de difracción de rayos-x y los espectros de UV-Vis para **ZnS-UV** y **ZnS-C400** muestran propiedades foto-físicas y estructurales muy similares; sin embargo, la eficiencia del semiconductor **ZnS-UV** fue 7 veces más alto (4825  $\mu\text{molh}^{-1}\text{g}^{-1}$ ) en comparación con el material **ZnS-C400**. La alta producción de H<sub>2</sub> fue obtenida empleando una lámpara UV de muy baja intensidad (2.2  $\text{mWcm}^{-1}$ ) y es atribuida, probablemente, a la presencia de sitios activos generados por la lixiviación controlada de la **EN** desde la capa estructural del **ZnS** durante la irradiación UV.

Tabla 5.5 Lista de semiconductores híbridos y de ZnS evaluados en esta sección.

Nombre	EN (% Vol.)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
<b>ZnS-60</b>	60	110	24
<b>ZnS-60-12h</b>	60	110	12
<b>ZnS-60-72h</b>	60	110	72
<b>ZnS-90-12h</b>	90	110	12
Semiconductores que provienen de <b>ZnS(60)-12h</b>			
	<b>ZnS-C400</b>	Calc. 400 °C	
	<b>ZnS-UV</b>	Radiación UV	

### I. Difracción de Rayos-X

En la Figura 5.11-A se presentan los patrones de difracción de rayos-X para semiconductores híbridos y **ZnS**. Se observa que los semiconductores preparados a 24 y 12h de maduración o añejamiento, exhiben picos de reflexión característicos del híbrido **ZnS(en)<sub>0.5</sub>**, donde la **EN** se encuentra intercalada entre capas de **ZnS** formando placas laminares, sugerida por el pico de reflexión a bajo ángulo (10.28). Las intensidades de los picos son muy similares, por lo que ambos semiconductores presentan alto grado de cristalinidad [157-160]. Mismo comportamiento se esperan para el obtenido a 72h y para el obtenido con mayor contenido de **EN**. En la Figura 5.11-B se presentan los patrones de difracción de los semiconductores de **ZnS** obtenidos por calcinación a 400 °C y por radiación UV después del tercer ciclo de reacción de producción de H<sub>2</sub> a partir del **ZnS-60-12h**. Sorprendentemente, el difractograma del **ZnS-UV** coincide

fuertemente con el del semiconductor **ZnS-C400**, obteniéndose para ambos casos **ZnS** con fase hexagonal. La baja intensidad y ensanchamiento de los picos de reflexión sugieren un bajo grado de cristalinidad. Sin embargo, los picos de reflexión en la dirección del plano (100) y (101) son ligeramente más intensos en el **ZnS-C400** que en el **ZnS-UV**, lo que sugiere mayor crecimiento de cristalización en esas direcciones y el tamaño de cristal promedio es 60 % mayor (~15 nm) que del **ZnS-UV** (~9 nm). Dicho crecimiento de cristal se debe al proceso de sinterización durante su calcinación a 400 °C. Estos resultados sugiere que la **EN** puede ser lixiviado durante el proceso de reacción de producción de H<sub>2</sub>, dando lugar a la obtención de **ZnS** con menor crecimiento de cristal en la dirección del plano (002) (ver Tabla 5.6).

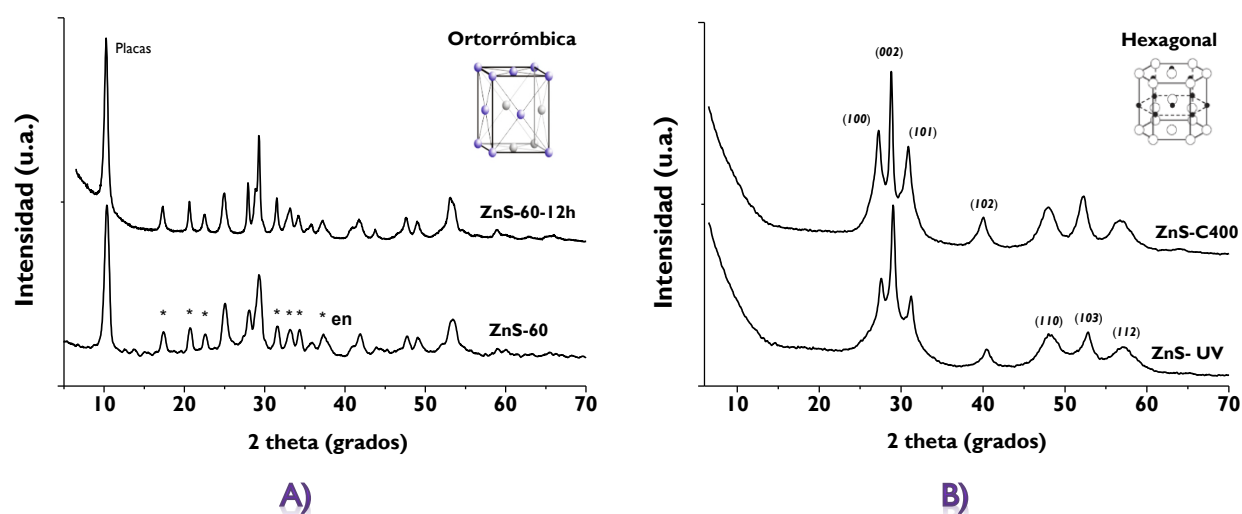


Figura 5.11. Patrón de difracción de rayos-X para: A) los híbrido  $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ , B)  $\text{ZnS-C400}$  y  $\text{ZnS-UV}$  obtenido después del tercer ciclo de reacción.

## II. Espectroscopía IR

En la Figura 5.12 se presentan los espectros IR para los semiconductores híbridos **ZnS(en)<sub>0.5</sub>**, para el **ZnS** recuperado después de varios ciclos de reacción y para el **ZnS** calcinado a 400°C. En los semiconductores híbridos, la presencia de la banda de vibración a frecuencia de 3230 cm<sup>-1</sup>, confirma la formación del híbrido **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** de estructura laminar. Sin embargo, para el semiconductor **ZnS-90-12h**, preparado con mayor cantidad de **EN** (90% vol.), los picos aparecen ser más anchos e intensos, sugiriendo probablemente mayor cantidad de **EN** dentro de la capa estructural del ZnS. Por el contrario, la ausencia de los picos vibracionales de la **EN** intercalada para el semiconductor recuperado después del segundo y tercer ciclo de reacción, confirman que la **EN** fue eliminada durante el proceso de reacción, dando lugar a la obtención de **ZnS-UV**. Por otro lado, las bandas vibracionales para el **ZnS-C400** son mucho más intensas que las del

**ZnS-UV**, probablemente, por la presencia de mayor cantidad de grupos OH<sup>-</sup> en la superficie del sulfuro metálico. Estos resultados sugieren que la interacción entre la **EN** y el **ZnS** es débil y que cuando es sometido a reacción en solución de metanol-agua con radiación UV, la **EN** es liberada lentamente durante este proceso.

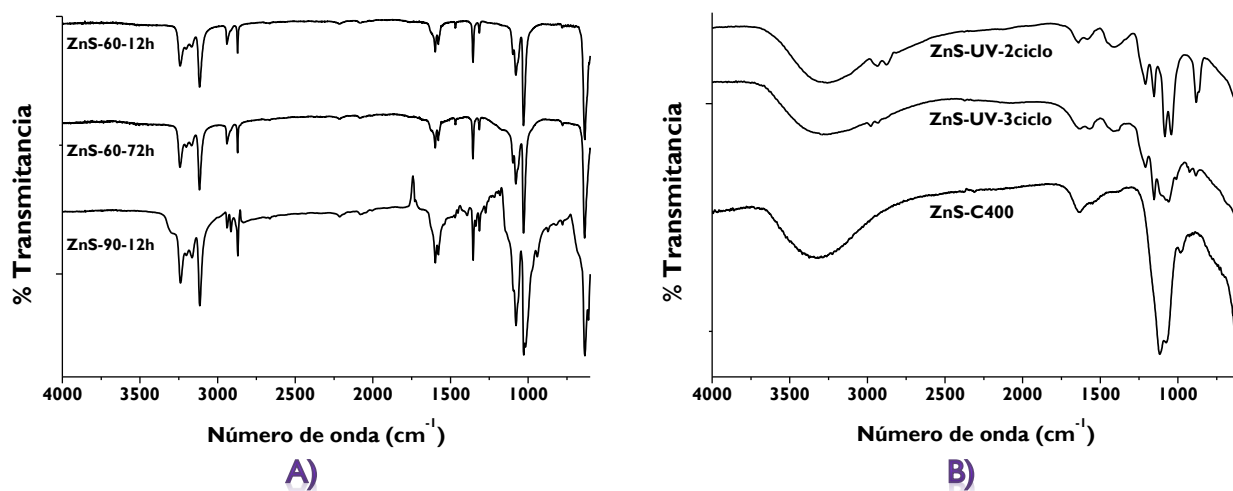


Figura 5.12. Espectro IR para: A) los híbridos  $ZnS(en)_{0.5}$  y B) los  $ZnS$  irradiado con UV y calcinado.

### III. Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa

En la Figura 5.13 se presentan los espectros UV-Vis de reflectancia difusa para los semiconductores híbridos preparados a diferente tiempo. La banda de absorción a 255 nm sugiere la presencia del híbrido **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** en todos los semiconductores, el cual es asociado a la transición electrónica del metal-ligando o al efecto de confinamiento cuántico [159-163]. Sin embargo, el semiconductor preparado a 72h (**ZnS-60-72h**) exhibe bandas de absorción a 290 nm y 360 nm, lo que sugiere la presencia de defectos del cristal.

En la Figura 5.14 se presentan los espectros UV-Vis de reflectancia difusa para los semiconductores **ZnS** obtenidos por radiación UV y por calcinación. El incremento en la banda de absorción a 320 nm (transición electrónica del **ZnS**), al aumentar el número de ciclos de reacción, confirma que el **ZnS** es re-estructurado durante el proceso de reacción como consecuencia de la lixiviación de la **EN**. La uniformidad en la banda de absorción, sugiere una distribución uniforme de tamaños de partículas con pocos OH<sup>-</sup> en la superficie. Por su parte, la banda de absorción del **ZnS-C400** que se extiende en la región visible, está asociada a los defectos del cristal [165].

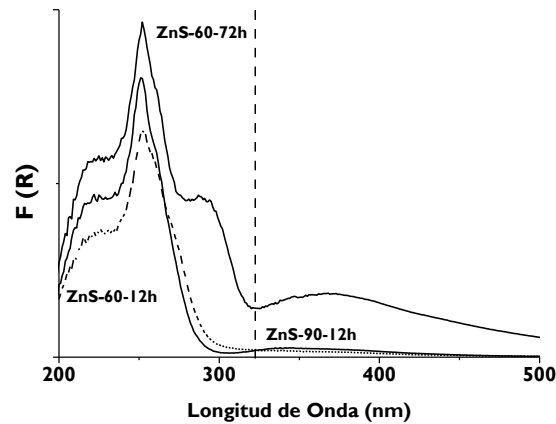


Figura 5.13. Espectro UV-Vis de reflectancia difusa para los híbridos  $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ .

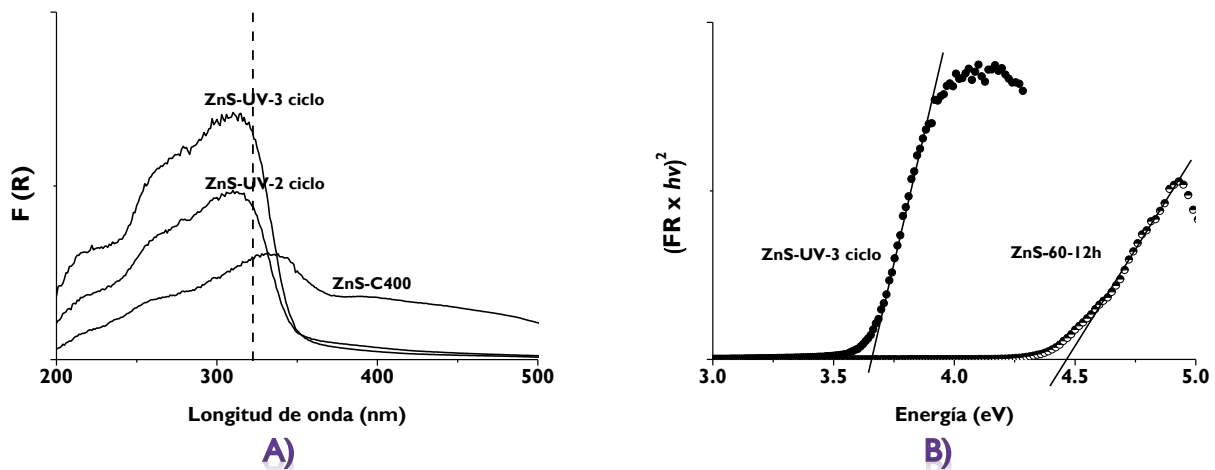


Figura 5.14. Espectro de reflectancia difusa para los  $\text{ZnS}$  y curva de  $K-M$  para el semiconductor híbrido y  $\text{ZnS-UV}$ .

Tabla 5.6 Parámetros de red y brechas de energías para los semiconductores preparados.

Material	Parámetro de red $a=b$ y $c$ (Å)		Tamaño de cristal (nm) (002) y (100)		$E_g$ (eV)	
ZnS-60-12h	17.2	6.4	6.2	---	4.4	
ZnS-C400	3.78		6.2	15	7	3.3
ZnS-UV	3.77		6.15	9	8	3.6

En la Tabla 5.6 se detallan las características de los semiconductores preparados. Así, los valores de la brecha de energía que corresponden a los semiconductores híbridos  $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$  son muy cercanos entre ellos mismos. Por otro lado, el valor de 3.6 eV para el  $\text{ZnS-UV}$  denota un ligero cambio en sus propiedades electrónicas que el del  $\text{ZnS-C400}$ , efecto esperado dado a su menor tamaño de cristal [163].

#### IV. Análisis TG

En la Figura 5.15 se presentan los análisis termogravimétricos para los semiconductores híbridos  $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ . Las pérdidas de peso distribuidas en las tres etapas del proceso, asociadas a la descomposición de la **EN**, sustitución parcial del S por el O y transformación total a ZnO, son muy cercanas entre ambos semiconductores híbridos (15, 4, 11% en peso, respectivamente), lo que sugiere la misma cantidad de **EN** dentro de la estructura del material.

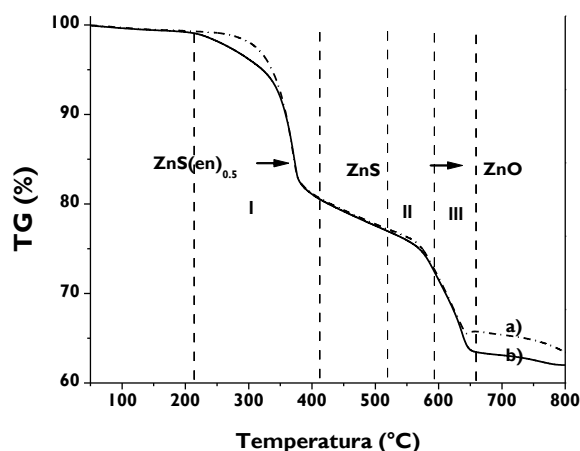


Figura 5.15. Análisis térmico gravimétrico para los híbridos  $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ : a) 12 h, b) 72 h.

#### V. Análisis de composición (EDS)

En la Figura 5.16 se presenta el análisis de composición determinada por espectroscopía de energía dispersiva para el semiconductor **ZnS-C400**. Se observa que este semiconductor está constituido de elementos de Zn, S y O. La relación atómica de S en el semiconductor es más bajo que la del Zn y O (S:Zn:O=18.04%:34.19%:47.17%). La alta relación atómica de O sugiere que parte del S superficial ha sido sustituido por átomos de O, lo que confirma la presencia de grupos  $\text{OH}^-$  en la superficie (ver IR Figura 5.14). Este evento puede ser la causa de la presencia de defectos en la superficie (centros de recombinación) o de la disminución de sitios activos.

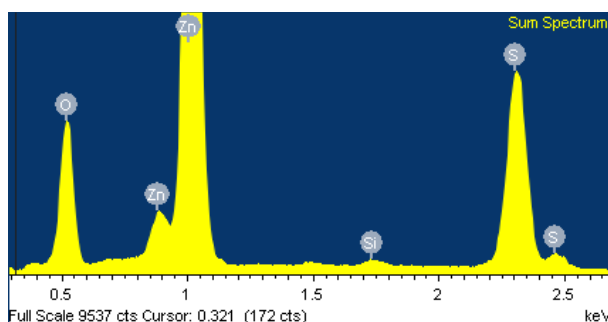


Figura 5.16. Espectro de análisis de composición EDS para  $\text{ZnS}$  calcinado a 400°C.

En base a los resultados obtenidos, se puede establecer que la formación del híbrido **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** a diferentes tiempos de reacción ocurre a partir de una concentración de **EN** del 60% en vol. a 12h de añejamiento, presentando propiedades ópticas y electrónicas que son adecuadas para su uso como fotocatalizador. Por otro lado, el **ZnS** también se puede obtener por irradiación UV en una solución metanol-agua (in situ), con características semejantes al del **ZnS** calcinado a 400°C.

## VI. Evaluación fotocatalítica en la producción de H<sub>2</sub>

Con el fin de determinar la cantidad de H<sub>2</sub> producido dentro del sistema de reacción, seguida por cromatografía de gases, en la Figura 5.17 se presenta la curva de calibración realizada a diferente presión de H<sub>2</sub> (0-100 mm Hg) en función del área bajo la curva del pico cromatográfico donde, a su vez, cierta presión está asociado a la cantidad de H<sub>2</sub> en unidades de micromol, dado que el volumen del sistema es constante. Se observa que la medición de la cantidad de H<sub>2</sub> es completamente lineal, donde cada área cromatográfica corresponde a 2.8 μmol del H<sub>2</sub>. Los tiempos de retención de los picos asociados a la presencia de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> son 1.5, 2.5 y 6 min, respectivamente.

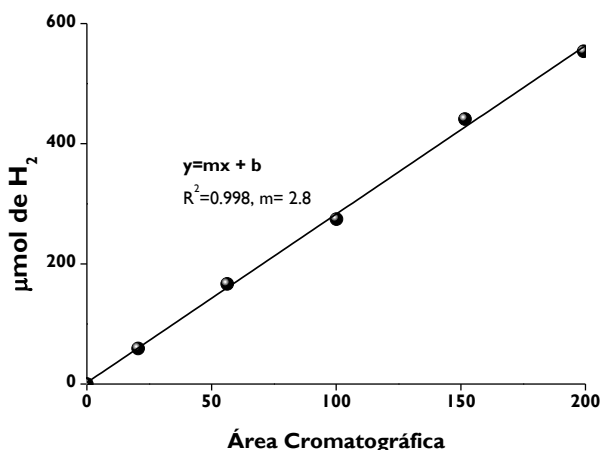


Figura 5.17. Curva de calibración de la cantidad de H<sub>2</sub> en función del área cromatográfica.

En la Figura 5.18 se muestra el comportamiento de la producción de H<sub>2</sub> para el híbrido **ZnS-60-12h** a diferente contenido de agua-metanol. Se observa que la cantidad de H<sub>2</sub> producido usando solamente agua es baja (280 μmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>), pero cuando se adiciona metanol la cantidad de H<sub>2</sub> generado se incrementa en función del contenido de metanol, alcanzando una cantidad de 3220 μmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> (~11 veces), siendo la concentración óptima de metanol, ya que a mayor concentración la cantidad de producción de H<sub>2</sub> disminuye. Estos resultados sugieren que la presencia de metanol mejora la eficiencia de separación de carga para generar H<sub>2</sub>, donde actúa

como donador de  $e^-$  (siendo oxidado por los  $h^+$ ), evitando así tanto el proceso de recombinación del par  $e^-h^+$  como el proceso de fotocorrosión del semiconductor [176].

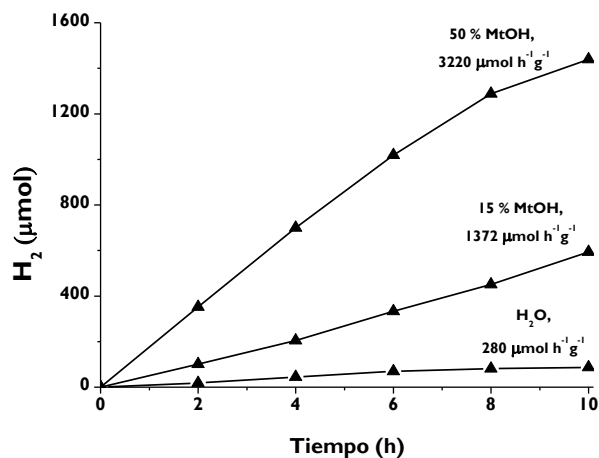


Figura 5.18. Perfiles de producción de  $H_2$  para el  $ZnS-60-12h$  a partir de una solución a diferente contenido de metanol ( $MtOH$ );  $H_2O$ , 15 % y 50 %.

Así mismo en la Figura 5.19 se presenta el cromatograma de  $H_2$  producido a 2 y 10 h de reacción a partir de la solución con 50 % Vol. de metanol usando **ZnS-60-12h**. Se observa que el área bajo la curva del pico cromatográfico asociado al  $H_2$  se incrementa en función del tiempo, indicando que la cantidad de  $H_2$  producido también se incrementa. Por otro lado, la ausencia de otros picos indica que no se formaron productos secundarios ( $CO_2$ ,  $O_2$ ).

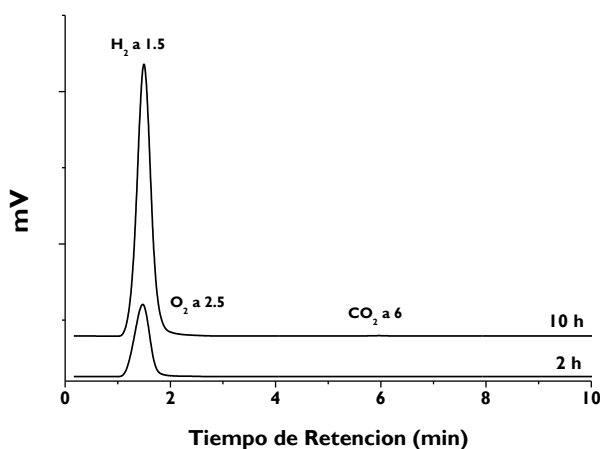


Figura 5.19. Cromatograma de  $H_2$  producido a 2 y 10 h de reacción a partir de una solución agua-metanol (50 % Vol.) con  $ZnS-60-12h$ .

Según lo ya establecido por el mecanismo de reacción, podemos sugerir que el  $O_2$  liberado durante el proceso reacciona con el metanol para formar aldehído o ácido fórmico, mientras que el  $e^-$  generado es transferido al protón  $H^+$  para formar el radical  $H^*$  y subsecuentemente a la formación del  $H_2$ . De esta manera se evita que el  $O_2$  liberado se vuelva a recombinar con el  $H_2$  para formar agua. Sin embargo, la cantidad de  $O_2$  producido no es suficiente para llevar a cabo la completa oxidación de los compuestos orgánicos hacia la formación de  $CO_2$ . Por tal motivo, la presencia de los ácidos orgánicos como compuestos intermediarios modifica el pH de la solución a condiciones ácidas, favoreciendo la liberación de  $H_2$  [177-179].

Con el fin de determinar la estabilidad del fotocatalizador bajo la condiciones de reacción, en la Figura 5.20 se presenta el comportamiento de producción de  $H_2$  para el **ZnS-60-12h** usando 50 % Vol. de metanol a varios ciclos de reacción. Se observa que el material mantiene su actividad fotocatalítica al generar  $H_2$  incluso en el tercer ciclo de reacción ( $2500 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ).

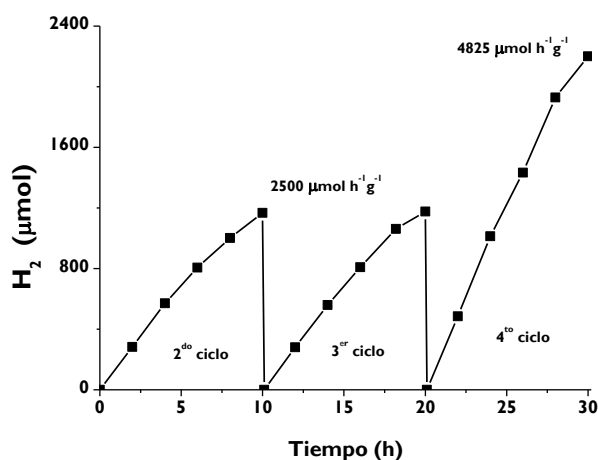


Figura 5.20. Perfiles de producción de  $H_2$  en función del tiempo para el  $ZnS(en)_{0.5}$  en presencia de 50 % Vol. de metanol a varios ciclos de reacción.

Después de este ciclo el semiconductor **ZnS-UV**, que ha sido obtenido por la liberación de la **EN**, fue recuperado, secado a temperatura ambiente y sometido nuevamente al proceso de reacción fotocatalítico, y la cantidad de  $H_2$  se incrementó a  $4825 \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (1.8 veces más que el **ZnS-60-12h**). Este resultado sugiere que el semiconductor **ZnS-UV** es más activo que cuando está presente la **EN** dentro de la estructura (**ZnS-60-12h**), probablemente, por la exposición de más sitios activos, además, no sufre de procesos de desactivación (fotocorrosión) bajo las condiciones de reacción, debido a que la presencia de metanol induce la separación de carga del par  $e^-h^+$ .



Una comparación entre los semiconductores híbridos preparados, muestran que las actividades fotocatalíticas para generar  $H_2$  son muy semejantes a 24 y 12 h de maduración, pero cuando la síntesis del material es llevado a mayor tiempo de maduración (**ZnS-60-72h**), la actividad fotocatalítica disminuye, probablemente, a un mayor ordenamiento de cristal y la creación de sitios de menor energía libre superficial. La disminución de los sitios de mayor energía (sitios activos), probablemente, sea la consecuencia de la disminución de la actividad en la producción de  $H_2$ , ya que disminuye los sitios donde los  $e^-$ , probablemente, sean transferidos al protón ( $H^+$ ) para efectuar su reducción.

Finalmente, en la Figura 5.21 se presenta el comportamiento de producción de  $H_2$  para la reacción sin fotocatalizador (fotólisis), y para los **ZnS**. Se observa que la fotólisis de reacción genera  $128 \mu\text{mol}$  de  $H_2$  en 10 h y cuando se adiciona el fotocatalizador **ZnS-C400**, la cantidad de  $H_2$  se incrementa a  $336 \mu\text{mol}$  ( $672 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ). Sin embargo, la actividad fotocatalítica de este material comparada con la de **ZnS-UV** resulta ser menor, probablemente, por la presencia de grupos  $\text{OH}^-$ , generados por el proceso de sinterización (crecimiento de cristal) durante su calcinación, el cual actúa como centros de recombinación. Así, la alta actividad del **ZnS-UV** en su cuarto ciclo de reacción es, probablemente, a que los sitios activos están libres de  $\text{OH}^-$  superficiales [180].

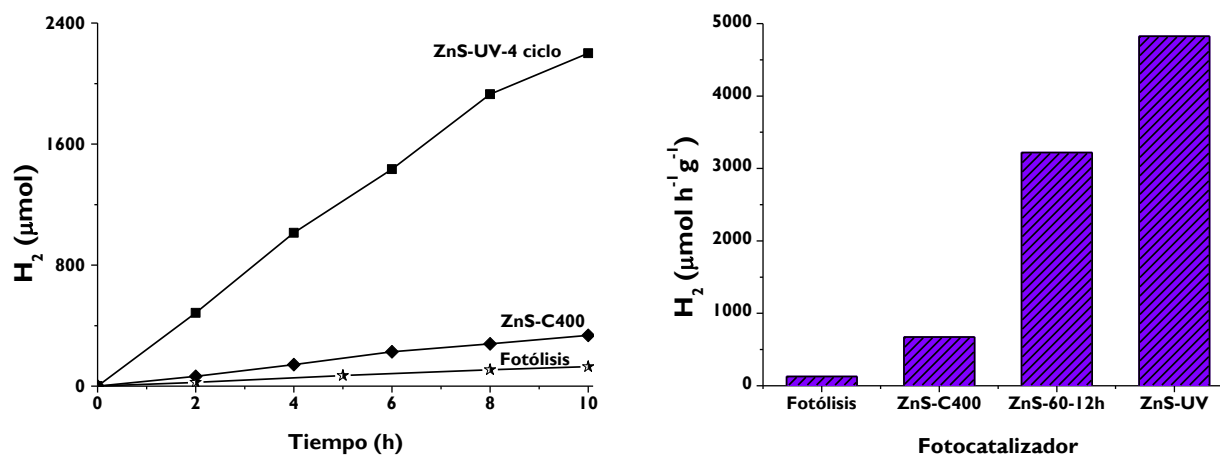


Figura 5.21. Perfiles de producción de  $H_2$  y comparación de la actividad fotocatalítica.

Es importante señalar que el  $H_2$  producido en estas condiciones de reacción se efectuó usando una lámpara UV de baja intensidad (cercana a la fracción de radiación UV de la energía solar) para la activación del fotocatalizador; por lo que el **ZnS-UV** es capaz de absorber luz UV para generar suficiente cantidad de  $H_2$ .

Una representación esquemática del semiconductor **ZnS-UV** para producir  $H_2$  desde una solución de metanol-agua en el primero y cuarto ciclo de reacción se presenta en la siguiente Figura 5.22.

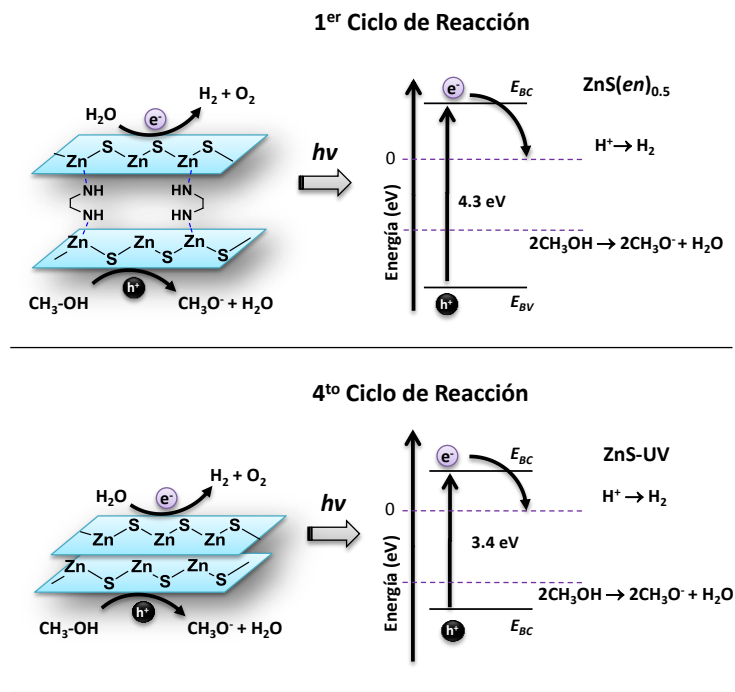


Figura 5.22. Representación esquemática del semiconductor eficiente de ZnS-UV para producir  $H_2$  desde la solución de metanol-agua.

En base a los resultados obtenidos podemos concluir que el **ZnS-UV**, obtenido *in situ* durante el proceso de reacción de producción de  $H_2$ , esta libre de  $OH^-$  superficiales y de menor tamaño de partícula y, por consecuencia, presenta alta actividad fotocatalítica que cuando es sometido a calcinación. Además, la presencia de metanol mejora la eficiencia de separación de cargas, ya que actúa como recolector de  $h^+$ . Adicionalmente, las actividades de los fotocatalizadores híbridos son muy similares entre sí.

### 5.3. CdS para reducción de 4-Nitrofenol.

En este apartado se estudió la influencia de la concentración de **EN** y el tiempo de maduración sobre las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores de **CdS** evaluados en la reducción de 4-Nitrofenol en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bajo radiación UV o visible (azul). Los semiconductores fueron sintetizados por precipitación en una solución de etilenediamina- $\text{H}_2\text{O}$  a diferente concentración de **EN** (% Vol.). Las propiedades estructurales y ópticas fueron caracterizadas por DRX, UV-Vis y fisisorción de  $\text{N}_2$ . El semiconductor **CdS** sintetizado con alto contenido de **EN** presentó la más alta actividad fotocatalítica en la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol. Su eficiencia mejorada fue atribuida a la generación de mayor sitios activos por la **EN**, que son expuestos al presentar menor tamaño de partícula (~16nm) con mayor área específica.

Tabla 5.7 Lista de semiconductores de CdS evaluados en esta sección.

Fotocatalizador	EN (% Vol.)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
CS3-HT	20	180	24
CS3-20	20	90	24
CS3-60	60	110	24
CS3-90	90	110	24
CSI-12h	90	110	12
CSI-2h	90	110	2

#### I. Difracción de Rayos-X

En la Figura 5.23 se presentan los patrones de difracción de rayos-X para los semiconductores **CdS** preparados y las intensidades relativas de los planos principales, respectivamente. Se observa que el semiconductor preparado por el método hidrotérmal (**CS3-HT**) exhibe picos de reflexiones intensas y amplias, lo que sugiere alto grado de cristalinidad, mientras que los sintetizados a 110 °C presentan baja cristalinidad. Para todos los semiconductores el pico de reflexión para los planos (100), (002) y (101) corresponden al **CdS** con estructura hexagonal, el cual presenta valores de parámetros de red ( $a=4.1$  y  $c=6.7$ , Tabla 5.8) cercanos a lo reportado en la tarjeta (JCPDS No. 36-1450) [181, 182].

La intensidad relativa del pico de reflexión (002) para los **CdS** preparados a 110°C es intensa, indicando un crecimiento preferencial a lo largo del eje  $c$  de la estructura hexagonal, que es característico de semiconductores nanoestructurados en forma de barras. De acuerdo a las intensidades relativas de los planos principales (obtenidos del DRX, Tabla 5.9), el ordenamiento cristalino de los planos  $x$ - $y$  [(100) y (101)] se mejora a medida que la cantidad de **EN** se

incrementa; además, las intensidades relativas de los planos (110), (103) y (112) también se incrementan, indicando un mejoramiento en la cristalinidad [183].

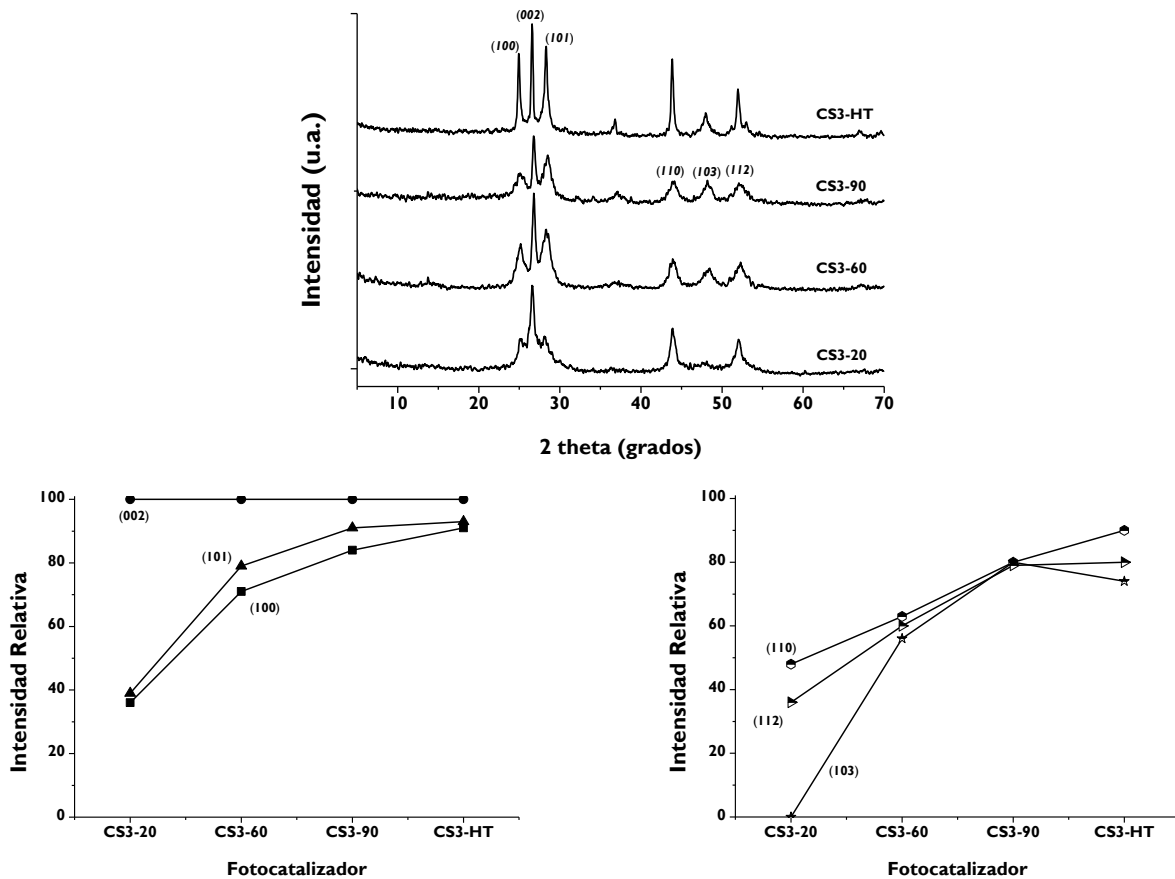


Figura 5.23. Patrones de difracción de rayos-X y sus intensidades relativas de los planos para los semiconductores CdS.

Por otro lado, los picos de reflexión de los planos principales son amplios, sugiriendo tamaños de cristales ( $D_C$ ) pequeños, los cuales fueron determinados mediante la ecuación de Debye-Scherrer a partir del pico de reflexión de los planos (002) y (100). Todos los **CdS** sintetizados a 110°C revelan tamaños de cristal similares en la dirección del plano (002), mientras que en la dirección del plano (100), el tamaño de cristal disminuye a medida que se incrementa la cantidad de **EN** (de 7.3 a 4.6 nm). Para el semiconductor **CS3-HT** el tamaño de cristal es mayor (25 nm) en ambas direcciones, que el del resto de los materiales. Estos resultados sugieren que la cristalización y el tamaño de cristal pueden ser modificados por la presencia de **EN**, ya que actúa como agente estabilizador de partículas [184].

Tabla 5.8 Parámetro de red, tamaño de cristal, área específica y brecha de energía para CdS.

Muestra	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$D_c$ (nm) (002 y 100)		$S_g$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$E_g$ (eV)
CS3-HT	4.109	6.79	26	25	11	2.37
CS3-20	4.106	6.70	11	7.3	3	2.29
CS3-60	4.080	6.66	15	6.4	37	2.38
CS3-90	4.078	6.66	16	4.6	48	2.46

CdS

Tabla 5.9 Proporción de intensidad de los planos principales para los semiconductores CdS.

Muestra	Planos (hkl)					
	100	002	101	110	103	112
CS3-HT	91	100	93	90	74	80
CS3-20	36	100	39	48	00	36
CS3-60	71	100	79	63	56	60
CS3-90	84	100	91	80	80	79

## II. Microscopía Electrónica de Transmisión

En la Figura 5.24 se presentan las imágenes de MET para los semiconductores seleccionados (**CdS** preparados en 60 y 90% Vol. de **EN**). El semiconductor **CS3-60** exhibe morfología uniforme del tipo nanobarras con diámetro ( $D$ ) de 40 nm y de longitud ( $L$ ) de ~150 nm. Además, este material se compone de muchas nanobarras, unidas unas a otras hacia los lados, adquiriendo la forma de placas.

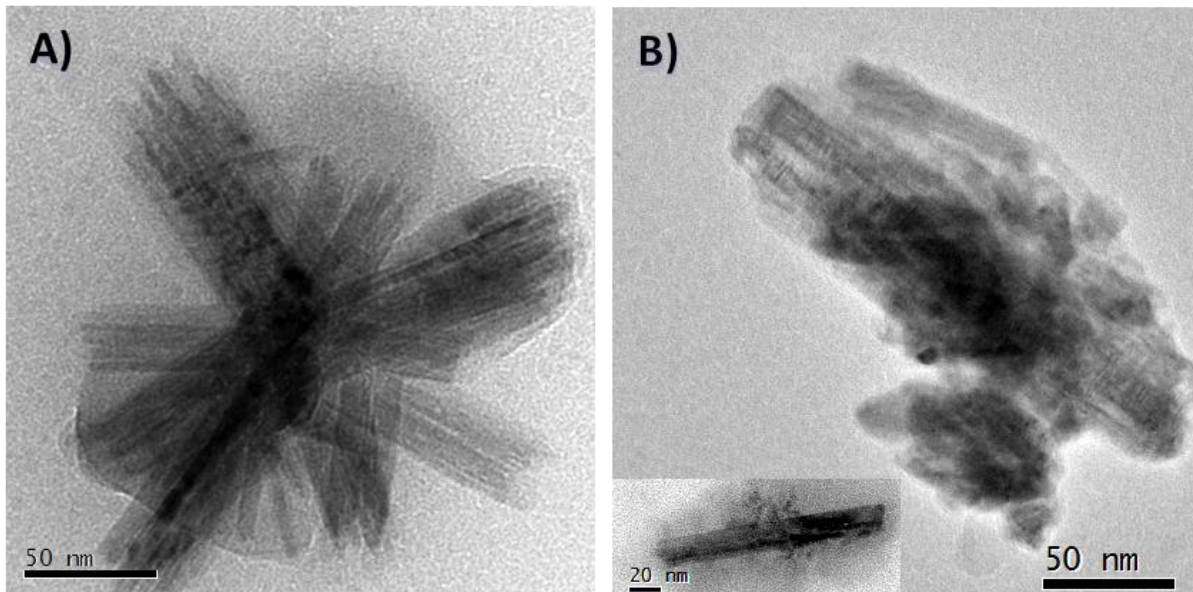


Figura 5.24. Imagen de MET para el semiconductor CdS sintetizado a baja temperatura con diferente contenido de EN: A) 60 % y B) 90 % Vol.

Por el contrario, el semiconductor sintetizado a mayor contenido de **EN** (**CS3-90**) exhibe morfología del tipo nanobarras con tamaño de partículas pequeñas ( $D=16$  nm y  $L=75$  nm). La forma obtenida de la partícula de **CdS** está relacionada al fuerte enlace entre el átomo de N de la **EN** y los iones de  $\text{Cd}^{2+}$  del **CdS** de los planos no polares. A alto contenido de **EN**, éste también actúa como templatado morfológico debido a la fuerte habilidad de coordinación con los iones  $\text{Cd}^{2+}$ , la cual conduce al crecimiento de la partícula en la dirección del plano basal dando lugar a la formación de nano-barras. Por el contrario, a bajo contenido de **EN** se espera que el **CdS** presente morfología en forma de placas [162, 185].

### III. Análisis texturales

En la Figura 5.25 se presenta la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para los semiconductores sintetizados a  $110^\circ\text{C}$  y para la obtenida por el método hidrotermal, que de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, exhiben isotermas del tipo II, las cuales son características de materiales donde las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles; aunque, varios autores mencionan que tal forma de la isoterma corresponde al tipo IV, característico de materiales mesoporosos [168, 186]. El volumen adsorbido para la **CS3-20** es muy bajo que para la **CS3-HT**; sin embargo, éste aumenta a medida que se incrementa la cantidad de **EN**; el área específica calculada por el método BET incrementa de 3 a  $48 \text{ m}^2/\text{g}$  para bajo y alto contenido de **EN**, respectivamente (Tabla 5.8).

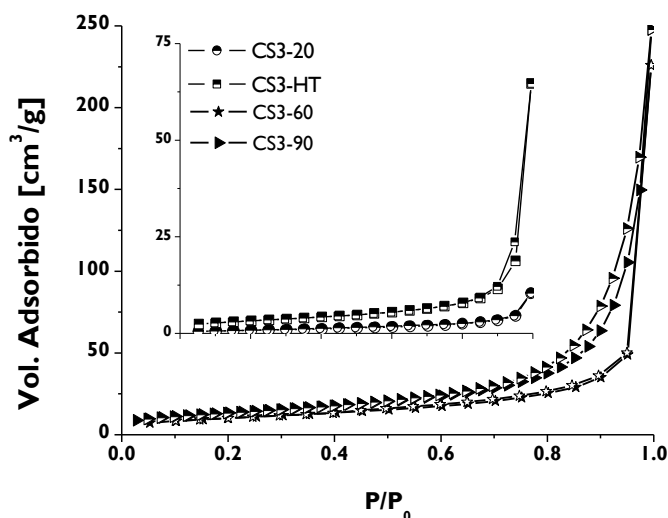


Figura 5.25. Isotherma de adsorción-desorción para los semiconductores CdS preparados.

#### IV. Espectroscopía UV-Vis con reflectancia difusa

En la Figura 5.26 A y 5.26-B se presentan los espectros UV-Vis de reflectancia difusa y la gráfica de K-M para los semiconductores de **CdS** preparados. Todos los semiconductores exhiben una banda de absorción cercana a 550 nm, con un máximo de absorción en 500 nm, atribuido a la transición electrónica intrínseca del electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción del **CdS** [187]. Estos resultados sugieren que los semiconductores son capaces de absorber radiación en la región visible, sin embargo, hay un desplazamiento de la banda de absorción a mayor energía para los semiconductores preparados en altos contenido de **EN**, probablemente, por el fenómeno conocido como confinamiento cuántico, el cual está asociado a un menor tamaño de cristal en la dirección del plano (100).

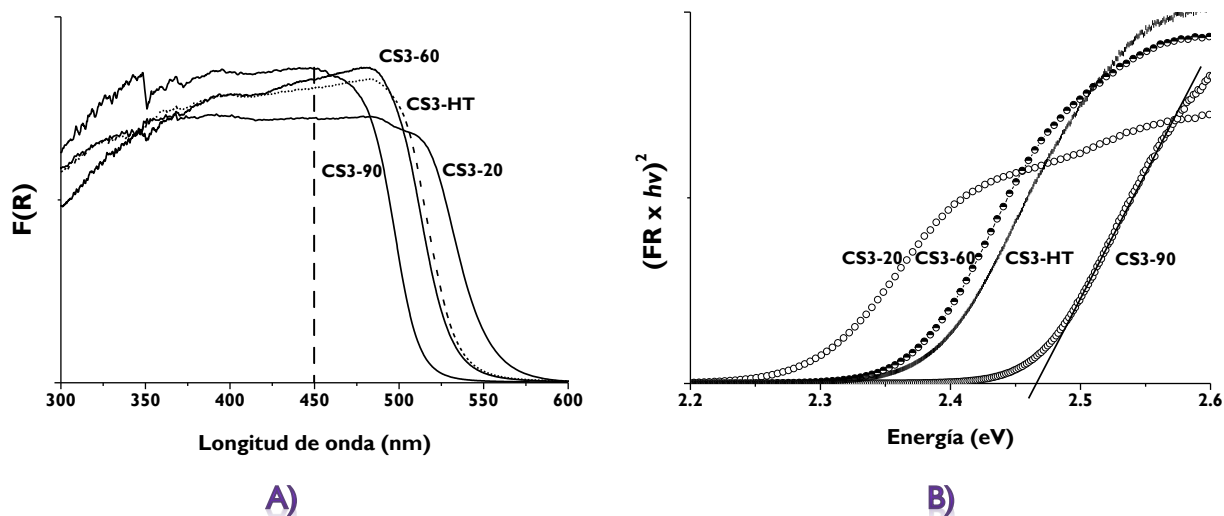


Figura 5.26. A) Espectro UV-Vis de reflectancia difusa para los semiconductores CdS y B) Espectro de brecha de energía estimado por el método de Kubelka-Munk.

Finalmente, en la Tabla 5.8 se muestran los valores de brechas de energía para todos los semiconductores preparados, estimados mediante el método de Kubelka-Munk. Se observa que a medida que disminuye el tamaño de cristal en la dirección (001), el valor de la brecha de energía varía entre 2.29 a 2.46 eV, debido al grado de confinamiento cuántico. Este desplazamiento de la energía está asociado a las propiedades electrónicas del semiconductor, indicando que la banda de conducción y la banda de valencia están posicionados a valores de energía más negativos y positivos, respectivamente [188]. Así, mayor grado de confinamiento cuántico es obtenido para semiconductores sintetizados en presencia de alto contenido de **EN**.

## V. Evaluación fotocatalítica en la reducción del 4-NF

Antes de la evaluación de los semiconductores en la reducción del 4-Nitrofenol, la solución de 4-NF fue analizada por espectroscopía de absorción UV-Vis con y sin presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . En la Figura 5.27 se presenta el espectro UV-Vis para la curva de calibración del 4-NF en función de la cantidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . La solución en ausencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  exhibe 2 bandas de absorción a 315 y 400 nm que corresponden a la especie 4-Nitrofenol (4-NF) y 4-Nitrofenolato (4-NFato) en equilibrio, respectivamente. La existencia de cada especie está influenciada por el efecto del pH de la solución, siendo estable el 4-NF en medio ácido y el 4-NFato en medio alcalino; sin embargo, su evolución como una función del tiempo puede ser determinada midiendo la banda de absorción en el punto isobéptico (P.I.) a 267 ó 345 nm, debido a que en este punto la absorptividad molar no cambia por el efecto del pH [189, 190]. Como la cantidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  incrementa la banda de absorción a 400 nm también se incrementa, indicando la formación de la especie 4-NFato debido a las condiciones alcalinas generadas por el  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Adicionalmente, una nueva banda de absorción emerge a 210-230 nm con el aumento en la cantidad del agente reductor, el cual está asociado a la presencia de iones sulfitos ( $\text{SO}_3^{2-}$ ).

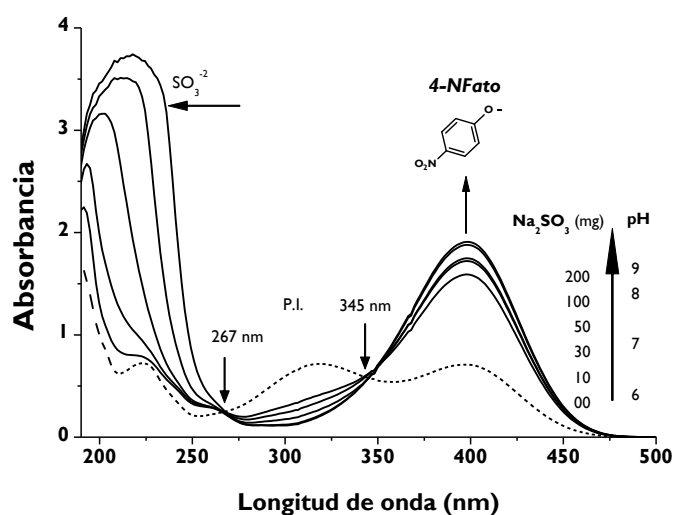


Figura 5.27. Espectro UV-Vis de la solución de 4-NFato a diferente contenido de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

La prueba de evaluación fotocatalítica indica que el  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  causa un fuerte efecto en la velocidad de reacción de reducción, mientras que en ausencia de este agente o a bajos contenidos, la reducción fotocatalítica es casi nula. En la Figura 5.28-A se presentan el espectro de absorción UV-Vis de la reducción del 4-NFato usando **CS3-90** como fotocatalizador bajo radiación de luz UV en presencia de 400 mg de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , y en la Figura 5.28-B la oxidación del 4-NF en



presencia de 50 mg (ambas reacciones en condiciones anaeróbicas). A alto contenido de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , la banda de absorción de la especie predominante (*4-NFato*) a 400 nm disminuye a medida que transcurre el tiempo de reacción, mientras que una nueva banda de absorción emerge a 300 nm, la cual es atribuida a la formación de 4-aminofenol (*4-AF*) [189, 190]. Adicionalmente a la banda de absorción de 300 nm, el *4-AF* presenta una banda de absorción a 230 nm asociado a las transiciones electrónicas del anillo aromático, la cual es enmascarada por la banda de absorción de los iones sulfitos (210-230 nm); sin embargo, esta banda de absorción (línea punteada, Figura 5.28-A) aparece cuando se adiciona el cloruro de bario a la solución final, eliminando los iones sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) mediante la precipitación de su correspondiente sal ( $\text{BaSO}_3$ ). Por el contrario, a bajo contenido de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (50-200 mg), la banda de absorción de la especie predominante (*4-NFato*) a 400 nm disminuye a medida que transcurre el tiempo de reacción, pero no se aprecia la banda de absorción característica del *4-AF*, lo que sugiere que el *4-NFato* fue eliminado mediante un proceso de oxidación. Además, las bandas residuales a ~200 nm sugieren la presencia de ácidos orgánicos, lo que confirma la formación de compuestos intermediarios que provienen de la oxidación del *4-NFato*. Por otra parte, la banda de absorción que corresponde a los iones sulfitos (210-230 nm) disminuye en los primeros tiempos (20min.), lo que sugiere la transformación a otra especie que conduce a una rápida oxidación del compuesto orgánico.

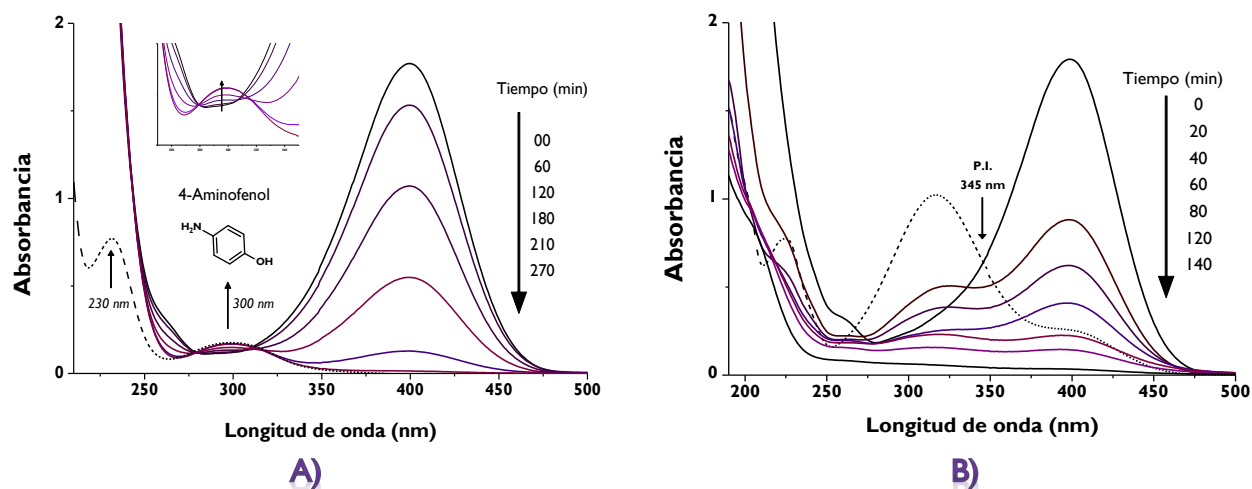


Figura 5.28. Espectro de absorción UV-Vis para la reducción del *4-NFato* con: A) 400 o B) 50 mg de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  usando CS3-90 bajo radiación UV.

La adición del  $\text{BaCl}_2$  a la solución final en un medio ácido, indica la formación de iones sulfato durante la reacción sugerida mediante la precipitación del  $\text{BaSO}_4$ , el cual es insoluble en este medio. La disminución en la concentración de los iones sulfito modifica el pH de la solución a

pH neutro y entonces se favorece la formación del *4-NF* (banda a 315 nm), por lo que la disminución de la concentración de este compuesto fue seguida mediante el P.I. a 345nm.

En la Figura 5.29-A y 5.29-B se presenta el comportamiento cinético y la constante de velocidad aparente de orden cero para la oxidación y reducción del *4-NFato* con **CS3-90** a diferente contenido de iones sulfito. Se observa que la velocidad de reacción tanto para la oxidación como para la reducción se ajusta a una cinética de orden cero, donde la velocidad de desaparición del compuesto orgánico se mantiene constante a medida que transcurre el tiempo, sugiriendo que la velocidad de reacción es independiente de la concentración del reactante (*4-NF*). La velocidad de reacción de oxidación en ausencia de iones sulfito es baja, y se incrementa 4 veces a un máximo de contenido de 50mg. Por el contrario, la velocidad de reacción de reducción varía muy ligeramente con el incremento en la cantidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , estableciéndose que a partir de los 200 mg se efectúa la reducción del compuesto orgánico.

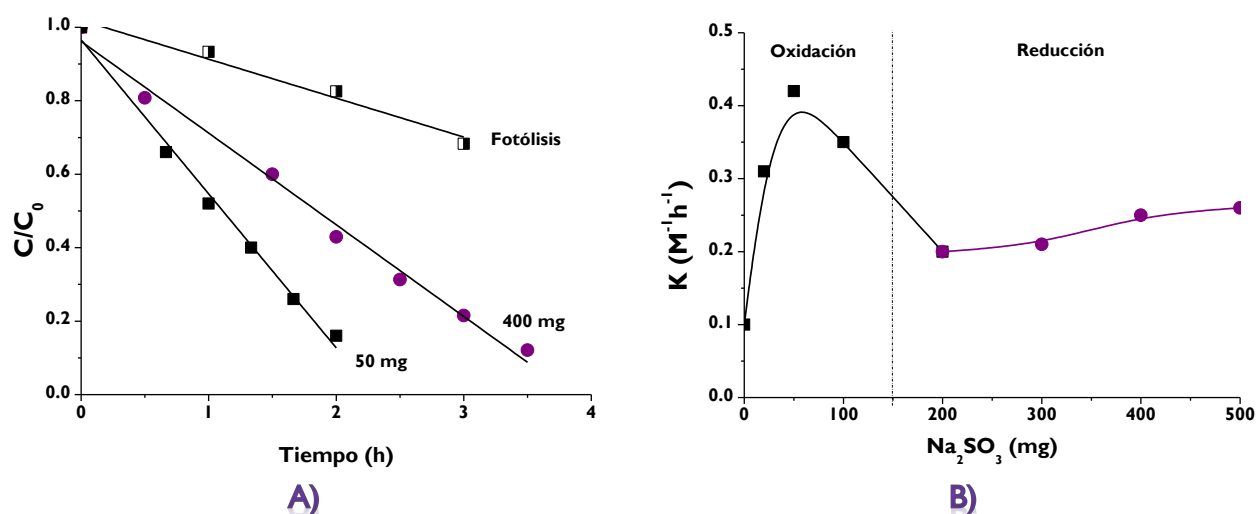


Figura 5.29. A) Comportamiento cinético y B) constante de velocidad aparente de orden cero de la oxidación y reducción del *4-NFato* a diferente contenido de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  con **CS3-90**.

Una vez establecida la cantidad óptima para efectuar la reducción del *4-NF*, en la Figura 5.30 se presenta el comportamiento cinético y la comparación de los valores de la constante cinética aparente de orden cero obtenidos para todos los semiconductores evaluados en la reducción del *4-NF* bajo radiación visible (azul) en presencia de 400mg de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . La mayor actividad del semiconductor **CdS** sintetizado a 20 % Vol. de **EN** a 110°C comparada con el **CS3-HT**, se debe a que el crecimiento del cristal del **CS3-20** es menor y de mayor energía libre superficial (sitios activos). Por otro lado, el aumento en la actividad fotocatalítica para **CS3-90** (10 veces más que

**CS3-20** y 2 veces más que **CS3-60**) puede ser atribuida al mejoramiento de la cristalinidad, denotada por el incremento en la intensidad de los picos de reflexión de los planos (110, 103, 112) y que al presentar mayor área específica, por consecuencia, exhibe mayor número de sitios activos. Tales resultados sugieren que apesar de que todos los materiales pueden ser activados mediante la radiación visible (azul, Figura 5.26), el crecimiento de cristal en la dirección del plano (110, 103 y 112), tamaños de cristales pequeños y morfología de partícula en forma de nano-barras son características importantes a tomar en cuenta para conducir la reacción de reducción. Tales propiedades de los semiconductores pueden ser modificados mediante la variación del contenido de **EN** durante la síntesis del sólido fotocatalizador.

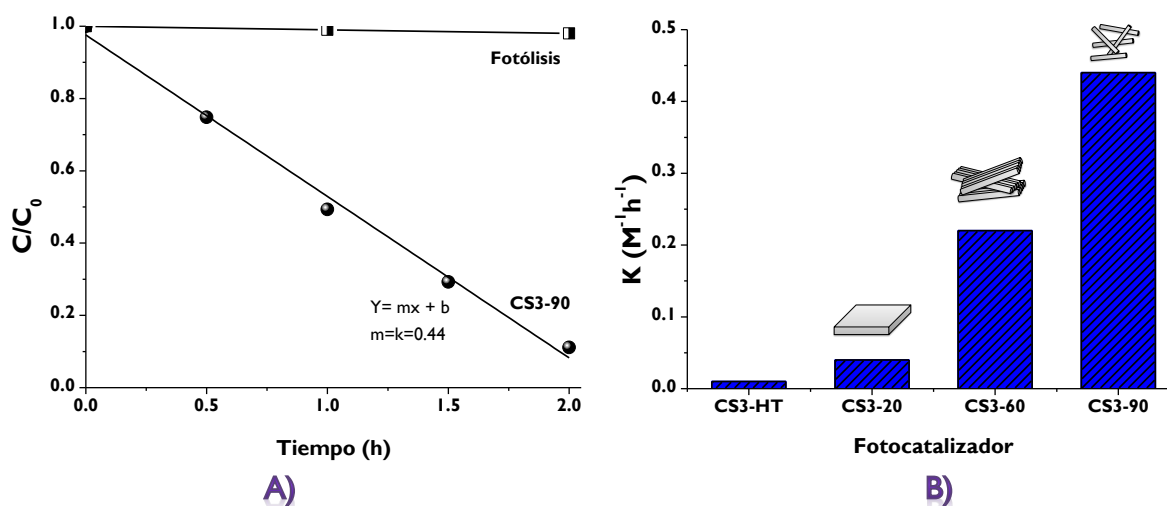


Figura 5.30. A) Comportamiento cinético y B) constante de velocidad aparente de orden cero para los semiconductores CdS evaluados en la reducción de 4-NFato con luz azul.

Las actividades fotocatalíticas del **CS3-90** bajo radiación UV o visible (Azul) no son comparables, puesto que la intensidad y la potencia de cada lámpara es completamente diferente. Así, en la Figura 5.31 se presenta la constante cinética aparente de orden cero para el fotocatalizador más activo en la reducción del 4-NFato usando varias lámparas LED azul de 3W (1, 3 y 5 lámparas) con el propósito de incrementar la intensidad de la luz (lumenes). La actividad fotocatalítica aumento de forma lineal con el incremento en la intensidad de la luz (lumenes) irradiando la solución reactante. En base a esto se puede sugerir que la reducción del 4-NF puede ser usado como una reacción modelo para evaluar la eficiencia de los semiconductores que sean capaces de absorber luz visible. Además, la actividad del semiconductor podría ser incrementada drásticamente si se emplean lámparas de alta potencia (100-300 W de 20,000 lumenes), 10 veces más que la intensidad de la lámpara usada en este trabajo (3W de 190 lumenes).

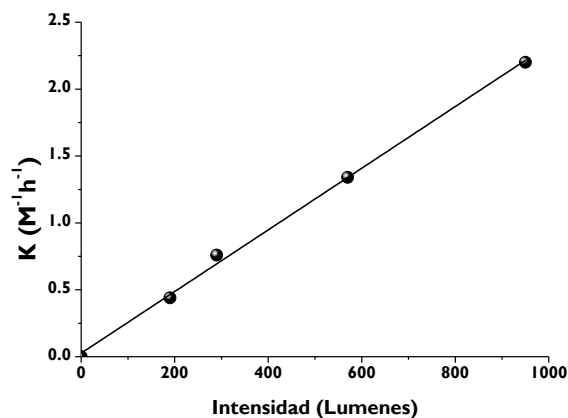


Figura 5.31. Comparación de la constante cinética aparente para el fotocatalizador CS3-90 evaluada en la reducción del 4-NF en función de la intensidad de la lámpara.

En base a estos resultados se sugiere que el 4-NF puede ser oxidado o reducido, dependiendo de la cantidad de sulfito empleada, siguiendo diferentes mecanismo de reacción. Para la oxidación, se propone que durante los primeros minutos de reacción los iones sulfitos son oxidados por la presencia de  $O_2$  disueltos a iones sulfatos, que al combinarse con los  $h^+$  forman radicales sulfatos ( $SO_4^*$ ) y como consecuencia ambas especies (4-NF y 4-NFato) son oxidados, ya que los radicales sulfatos presentan un potencial de oxidación de 2.5-3.5 V, lo que lo hace un poderoso agente oxidante, conduciendo la reacción hacia la formación de ácidos orgánicos como compuestos intermediarios o hacia su completa mineralización ( $CO_2$ ) [191]. Por el contrario, la reducción del 4-AF sigue un mecanismo similar a lo propuesto para la reducción del metilviológeno, Ni(II) o Zn(II), [192-194], donde los iones sulfitos ( $SO_3^{2-}$ ) se combinan con los huecos ( $h^+$ ) para formar el radical sulfito ( $SO_3^{*-}$ ), mientras que los electrones ( $e^-$ ) son transferidos a la molécula del 4-NF. Considerando que el potencial redox del par (4-NFato/4-AF) es de -0.75 V [195], el **CdS** no es capaz de conducir la reacción de reducción, sin embargo, en presencia de iones sulfito la *BC* del CdS se desplaza a valores favorablemente negativos (-0.8 a -1 eV) [192], y tomando en cuenta que el potencia del par ( $SO_3^{2-}/SO_3^{*-}$ ) es de 0.63 V [196], entonces la reacción de reducción procede vía transferencia de  $e^-$  desde la superficie del **CdS** al grupo nitro de la molécula, formando el radical nitrofenolato para después transformarse en hidroxilamino y, por último, en aminofenol. Sobre la base de estos resultados, podemos proponer el siguiente diagrama para el mecanismo de reducción fotocatalítica del 4-NF vía transferencia de  $e^-$ , empleando nanobarras de **CdS** con radiación visible (Figura 5.32).

## Fotoreducción

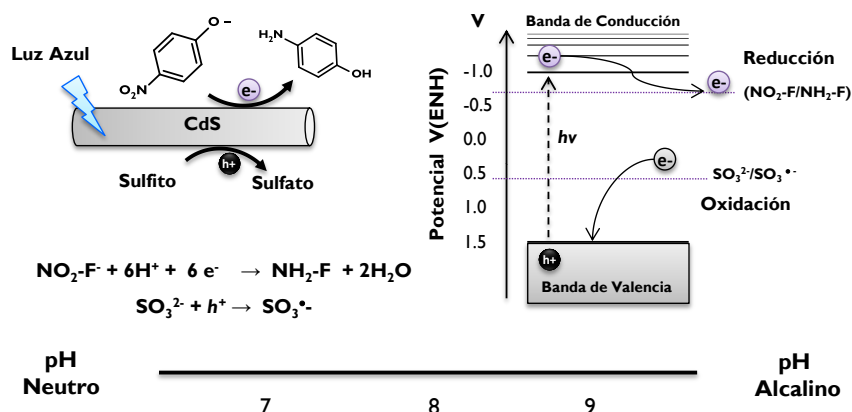


Figura 5.32. Mecanismo de reducción de 4-NFato con nanobarra de CdS en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Haciendo una comparación de la actividad de  $\text{TiO}_2$  comercial (P25) y del **ZnS** más activo en la producción de  $\text{H}_2$ , en la Figura 5.33 se presentan las constantes cinéticas para estos semiconductores evaluados en la reducción del 4-NFato en presencia de 200 mg de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bajo radiación UV. Dado que la radiación UV proporciona la energía suficiente para promover los  $e^-$  desde la BV a la BC para todos los fotocatalizadores, sorprendentemente el  $\text{TiO}_2$  comercial resultó ser el más activo que el resto de los fotocatalizadores (30% más que **ZnS-UV**). La actividad fotocatalítica de este último es comparable con la del **CS3-90**, debido a que, probablemente, ambos presentan propiedades estructurales y superficiales muy similares (ver Tabla 5.6 y Tabla 5.8).

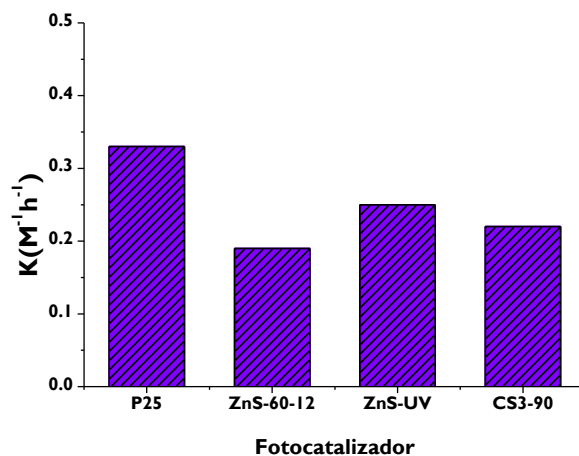


Figura 5.33. Constante cinética aparente de orden cero para los semiconductores evaluados en la reducción del 4-NF bajo radiación UV.

Sin embargo, el **CS3-90** resulta ser un fotocatalizador más conveniente ya puede absorber radiación visible con respecto al resto de los fotocatalizadores, por lo que se podría aprovechar eficientemente la radiación solar. A pesar de que se ha reportado que el  $\text{TiO}_2$  no presenta actividad alguna en la reacción de reducción de  $\text{H}^+$  hacia la formación de  $\text{H}_2$ , el mecanismo por el cual efectúa la reducción del *4-NF* aún se desconoce, sin embargo, los iones sulfitos podrían jugar un papel importante al modificar la carga superficial del  $\text{TiO}_2$  y de alguna manera llevar a cabo el proceso de transferencia de electrones.

## VI. Efecto del tiempo de maduración

En la Figura 5.34-A y B se presenta los patrones de difracción de rayos-X y el espectro UV-Vis de reflectancia difusa para los **CdS** preparados con **EN** al 90% en Vol. a diferente tiempo de maduración, respectivamente. Ambos semiconductores exhiben picos de reflexiones característicos del **CdS** con fase hexagonal (Tabla 5.10). Sin embargo, el semiconductor sometido a 2h de maduración (**CSI-2h**) presenta picos ligeramente menos intensos, lo que sugiere bajo grado de cristalización de la nanoestructura. Por otra parte, los valores de parámetro de red (*a*) son ligeramente menores a los reportados, probablemente, a la presencia de vacancias de azufre. Dado que el radio iónico del zufre ( $1.8\text{\AA}$ ) es más grande que el del cadmio ( $\sim 1\text{\AA}$ ), su ausencia causa cierta contracción en la red de la estructura del **CdS**. Dicha vacancia de azufre podría ser el sitio activo, el cual pueden actuar como trampas de  $e^-$  en donde posteriormente son transferidos a la molécula a reducir [194]. Adicionalmente, el tamaño de cristal promedio para ambos materiales es muy similar (4.3 nm para **CSI-2h** y 4.7 nm para **CSI-12h**).

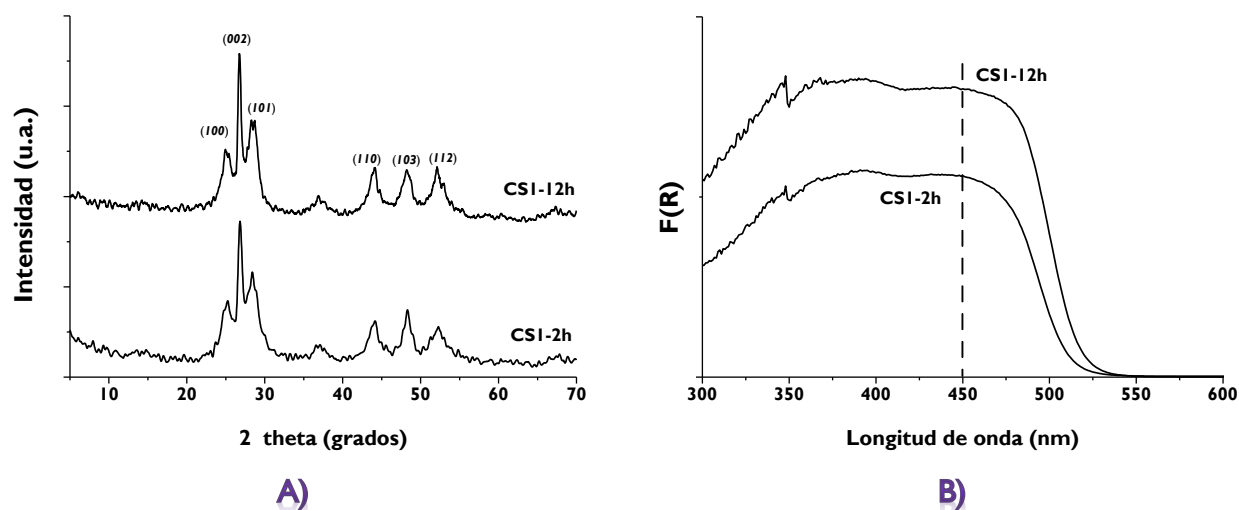


Figura 5.34. A) Patrones de difracción de rayos-X y B) espectro UV-Vis de reflectancia difusa para semiconductores de CdS preparados a diferente tiempo de maduración.

Por otra parte, el semiconductor **CSI-12h** exhibe una banda de absorción a 520 nm con un máximo de absorción en 480 nm, mientras que para el **CSI-2h**, se encuentra ligeramente desplazado a mayor energía (470-510 nm), indicando en ambos casos un cierto grado de confinamiento cuántico asociado al tamaño de cristal pequeño (~4 nm en la dirección 100). Los valores de la brecha de energía (~2.46 eV) confirman la modificación de las propiedades electrónicas del material. Otra característica importante es que el material **CSI-2h** presenta alta área específica (119 m<sup>2</sup>/g), lo que representa mayor área expuesta de sitios activos.

Tabla 5.10 Datos de parámetro de red, tamaño de cristal y brecha de energía para los CdS.

Muestra	a(Å) y c(Å)	D <sub>c</sub> (nm) (002 and 100)		D <sub>p</sub> (nm)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)	E <sub>g</sub> (eV)	
<b>CSI-12h</b>	4.089	6.67	9.6	4.7	----	2.45	
<b>CSI-2h</b>	4-075	6.65	10	4.3	D=11 y L=82	119	2.47

Adicionalmente, en la Figura 5.35-A se presenta la imagen de MET para **CSI-2h**. Se observa que el material presenta partículas muy pequeñas en forma de barras con *D* entre 3 y 11 nm, y de entre 58 y 82 nm de *L*. Finalmente, en la Figura 5.35-B se presenta la constante cinética aparente de orden cero para estos dos materiales evaluados en la reducción del 4-NF, dando como resultado que el sometido a menor tiempo de maduración (**CSI-2h**) es el que presentó mayor actividad fotocatalítica (2 veces más) que el sometido a mayor tiempo. Dado que tanto **CSI-2h** como el **CS3-90** presentan propiedades estructurales y electrónicas muy similares (ver Tabla 5.8), la diferencia en actividad puede ser debido a un menor tamaño de partícula, que por consecuencia exhibe mayor área específica, mayor número de sitios activos y mayor actividad.

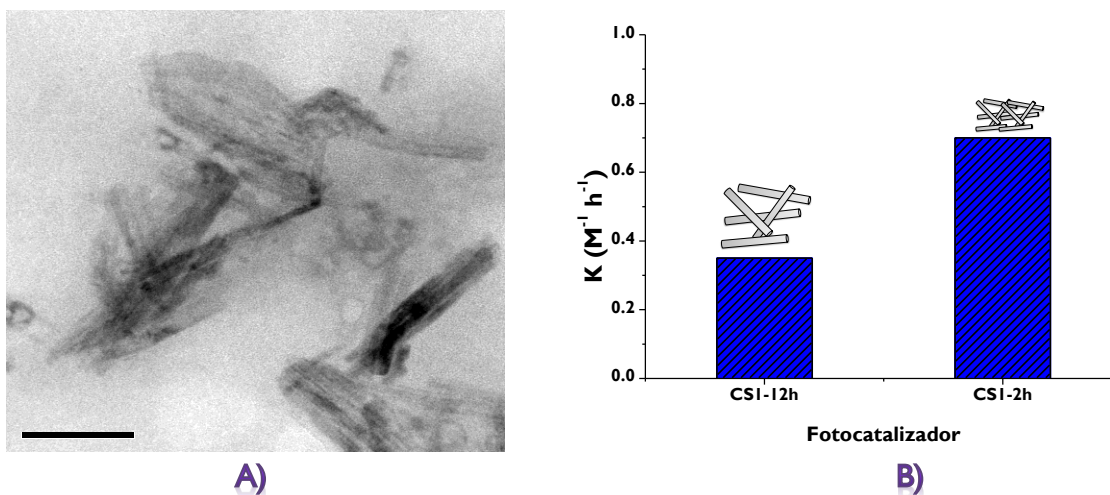







Figura 5.35. A) Imagen de MET para el semiconductor CSI-2h y B) Constante cinética aparente de orden cero de la reducción de 4-NF con luz azul.

#### 5.4. CdS nanoestructurados para producción de H<sub>2</sub>.

En este apartado se estudio la influencia del confinamiento cuántico de **CdS** nanoestructurados sobre sus propiedades fotocatalíticas evaluados en la reducción de *4-NF* y en la producción de H<sub>2</sub> bajo radiación UV o visible (Azul). Los semiconductores fueron sintetizados por precipitación en una solución de agua-etilendiamina o en medio acuoso con CS<sub>2</sub> a diferente temperatura y tiempo de reacción, garantizando en algunos casos la modificación de las propiedades electrónicas en base a su color verde-amarillo. Las propiedades estructurales, ópticas, electrónicas y morfológicas fueron caracterizadas por DRX, UV-Vis ERD y MET. El semiconductor **CdS** sintetizado en presencia de **EN** a 110°C y con 2h de maduración, es el que presentó la más alta actividad fotocatalítica tanto en la reducción de 4-Nitrofenol como en la producción de H<sub>2</sub> bajo radiación visible (azul). Su alta actividad fotocatalítica fue atribuida no sólo a la alta área específica de las nanopartículas, sino también, a la morfología nanoestructurada en forma de fibras al exponer mayor número de sitios activos (vacancias de azufre) en la superficie.

Tabla 5.11 Lista de semiconductores de CdS evaluados en esta sección.

Fotocatalizador	EN (% Vol.)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Color
<b>CSC-AC</b>	10	25	12	Verde 
<b>CSC-50</b>	90	50	6	Amarillo 
<b>CSC-2h</b>	90	110	2	Verde-Amarillo 
<b>CSC-8h</b>	90	110	8	Amarillo 
<b>CSC-HT</b>	90	150	12	Verde 

##### I. Difracción de Rayos-X

En la Figura 5.36 se presentan los patrones de difracción de rayos-X para los semiconductores **CdS** preparados. La mayoría de los semiconductores exhiben picos de reflexiones que son característicos del **CdS** con fase hexagonal (*a* y *c*, Tabla 5.12) [181], excepto para los semiconductores sometidos a baja temperatura (**CSC-AC** y **CSC-50**), donde el material **CSC-AC** exhibe picos de reflexión que son característicos de la fase cúbica [197] y para el **CSC-50** exhibe picos de reflexión adicionales a bajos ángulos (10.94, 14.30, 18.60 en  $2\theta$ ), que corresponden a la estructura ortorrómbica de un semiconductor híbrido [**CdS(en)**<sub>0.5</sub>], lo que sugiere la existencia del agente orgánico (**EN**) dentro de la nanoestructura del **CdS** [166]. Para el caso del semiconductor sometido a alta temperatura (**CSC-HT**) los picos de reflexiones son intensos y agudos, lo que sugiere un alto grado de cristalinidad. Por el contrario, para el resto de los semiconductores la cristalinidad es baja, sugerido por la anchura de los picos y la baja intensidad. Además, los



valores de parámetro de red ( $a$ ) tanto para la cúbica como para la hexagonal son menores a lo reportado (5.8Å y 4.1Å, respectivamente), debido a que la ausencia de azufre causa cierta contracción en la red de la estructura. La generación de estas vacancias de azufre, que actúan como trampa de  $e^-$ , son considerados centros de actividad o sitios activos [194].

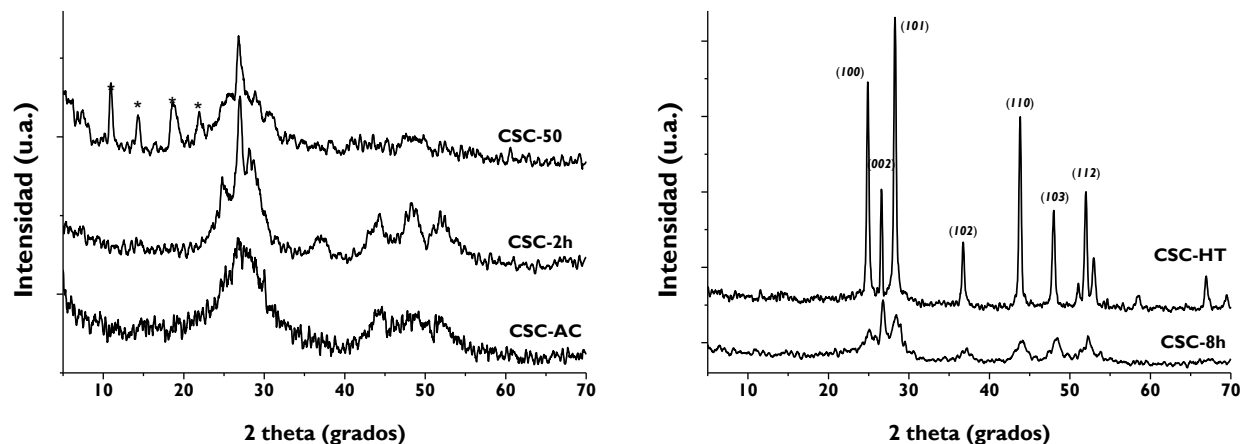


Figura 5.36. Patrones de difracción de rayos-X para los semiconductores de CdS nanoestructurados.

Para el semiconductor preparado en medio acuoso (con 10% vol. de **EN, CSC-AC**) el tamaño de cristal es menor a ~4nm (límite de detección) y para los semiconductores de **CdS** preparados a temperatura de síntesis moderada (100 °C) revelan tamaño de cristal promedio de ~10 nm en la dirección del plano (002) y de ~4 nm en la dirección (100), lo que confirma la naturaleza nanocristalina de estos materiales (Tabla 5.12) [184]. Por el contrario, para **CSC-HT** el tamaño de cristal es de ~24 nm en ambas direcciones, indicando mayor crecimiento de cristal al ser sometido a alta temperatura de síntesis.

Tabla 5.12 Parámetro de red, tamaño de cristal y brecha de energía para los CdS.

Muestra	$a$ (Å) y $c$ (Å)	$D_c$ (nm) (002 and 100)		$D_p$ (nm)	$S_g$ (m <sup>2</sup> /g)	$E_g$ (eV)	
<b>CSC-AC</b>	5.4	----	<4	100-180	13	2.63	
<b>CSC-50</b>	6.841, 6.548	16.659	----	----	----	2.73	
<b>CSC-2h</b>	4.059	6.63	9.6	<4	D=5 y L=25	139	2.59
<b>CSC-8h</b>	4.073	6.65	11	4.5	----	----	2.42
<b>CSC-HT</b>	4.120	6.86	23	25	D=38 y L=255	22	2.43

## II. Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

En la Figura 5.37-A y B se presentan los espectros UV-Vis de reflectancia difusa y la gráfica de K-M para los semiconductores de **CdS** preparados. Tanto para el semiconductor **CSC-8h** como para el sometido a alta temperatura (**CDS-HT**), la banda de absorción correspondiente a la transición intrínseca del **CdS** se encuentra posicionada a 470-520 nm. Por el contrario, para el resto de los materiales, la banda de absorción desplazada a menor longitud de onda (490-430 nm) sugiere un cambio en las propiedades electrónicas del material (confinamiento cuántico). Así, el **CSC-50** presenta el más alto grado de confinamiento cuántico, aunque con menor capacidad de absorción en la región azul (390-460 nm). Los valores correspondientes a la brecha de energía de estos semiconductores, varían entre 2.59 a 2.73 eV, que al ser más altos que el del correspondiente **CdS** (2.5 eV para cúbica y 2.4 eV para hexagonal), denotan el fuerte efecto de confinamiento cuántico asociado a tamaños de cristalitas pequeños [186-188].

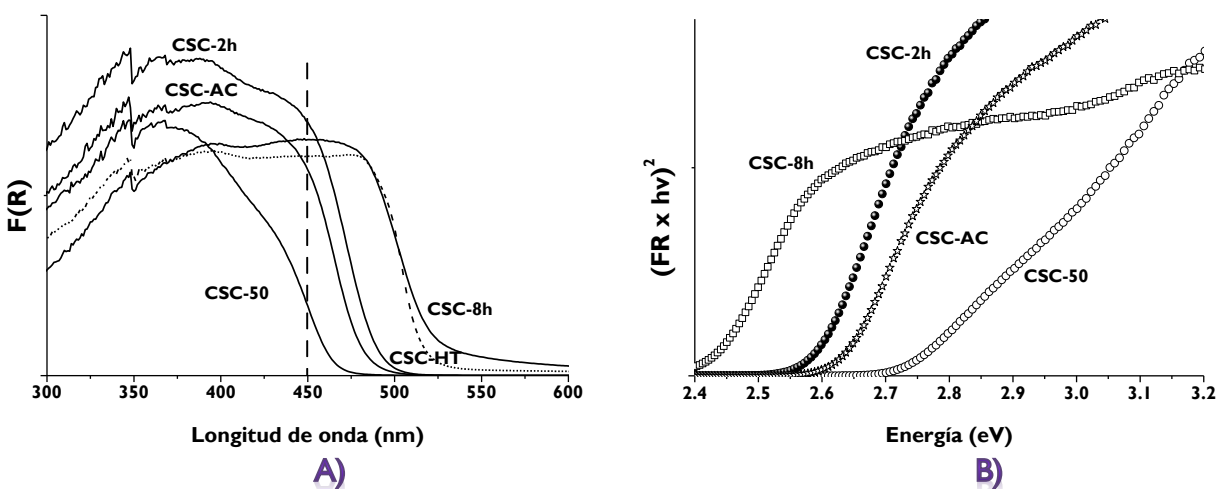


Figura 5.37. A) Espectro UV-Vis con reflectancia difusa y B) gráfica de K-M para los semiconductores de CdS nanoestructurados.

## III. Microscopía Electrónica de Transmisión

En la Figura 5.38 se presenta las imágenes de MET para los semiconductores de **CdS** nanoestructurados. Se observa que el material preparado en solución acuosa **CSC-AC** presenta partículas grandes con morfología esféricas de diámetro promedio de  $D = \sim 113$  nm. La forma obtenida de este material se debe a que el  $CS_2$  no se disuelve en medio acuoso y se mantiene de forma aislada y dispersa, que posteriormente reaccionan con los iones de  $Cd^{2+}$  disueltos en solución, dando lugar a la formación del **CdS**. Debido a que  $CS_2$  se descompone muy lentamente

para liberar los iones  $S^{2-}$ , las partículas crecen de manera uniforme. Por el contrario, para el material sintetizado a alto contenido de **EN** (90% Vol.), las partículas presentan morfología en forma de fibras de diámetro  $D=5$  nm y de 25 nm de longitud. Estas nanofibras, a su vez, están entrelazadas formando una partícula esférica que se asemeja a una bola de estambre de diámetro variable entre 100 y 180nm. Por último, para el material sometido a tratamiento hidrotérmal a alta temperatura la formación de barras era de esperarse, debido a que la presencia de **EN** induce dicha formación, aunque con tamaños de partículas más grandes ( $D=38$ nm y de  $L=255$  nm) que del **CSI-2h** (ver Figura 5.35) [198-199].

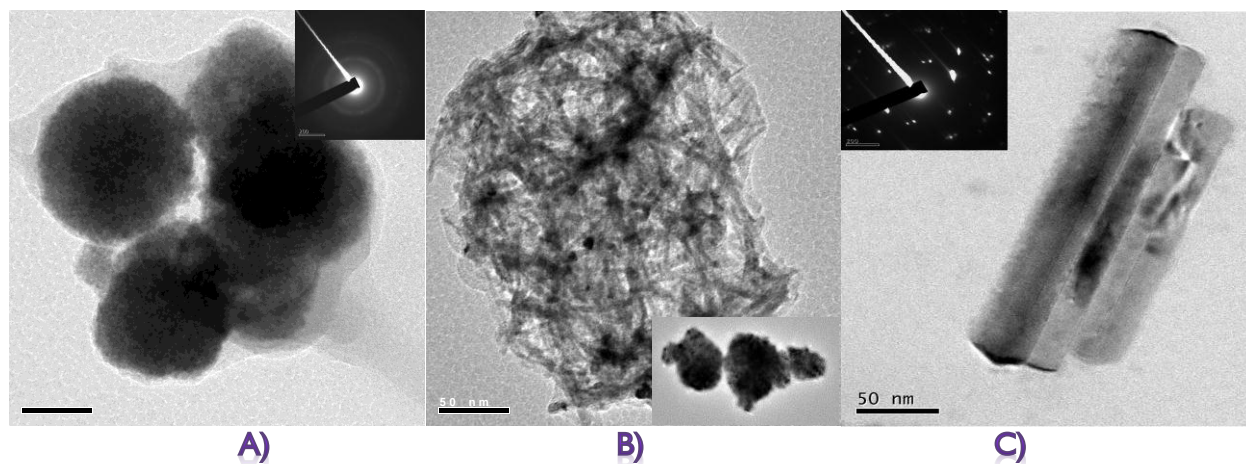


Figura 5.38. Imágenes de MET para semiconductores de CdS nanoestructurados: A) CSC-AC, B) CSC-2h y C) CSC-HT.

En base a los resultados obtenidos, los semiconductores de **CdS** nanoestructurados presentan propiedades ópticas y electrónicas que denotan confinamiento cuántico, y para algunos con diferentes morfología. Hay que destacar que el material **CSC-2h** presenta la más alta área específica ( $139$  m<sup>2</sup>/g), siendo comparable con la del **CSI-2h** ( $119$  m<sup>2</sup>/g). Así, estos materiales son candidatos ideales para ser usados como fotocatalizadores en reacciones fotocatalíticas bajo radiación visible.

#### IV. Evaluación fotocatalítica en la reducción de 4-NF

En la Figura 5.39 se muestran la comparación de los valores de la constante cinética aparente de orden cero obtenidos para todos los semiconductores evaluados en la reducción del 4-NF bajo radiación azul o UV. Cuando la reacción se llevó a cabo con radiación azul (visible), el material preparado con CS<sub>2</sub> a 2h de reacción (**CSC-2h**) es el que presentó el más alto valor de la constante cinética, sugiriendo que este material es más activo que el obtenido a mayor tiempo (**CSC-8h**).

Sin embargo, para el **CSC-AC**, el cual exhibe propiedades ópticas y electrónicas similares al del **CSC-2h**, presentó muy baja actividad fotocatalítica (3 veces menos). Esto se debe, probablemente, a que difieren en la estructura cristalina, en la morfología y en el área específica. Este resultado sugiere que la modificación de sus propiedades electrónicas (confinamiento cuántico) no determinan la actividad fotocatalítica, sino que depende de otros factores o de otras propiedades, como es la presencia de vacancias de azufre. Dado que **CSC-AC** fue preparado en medio acuoso con bajo contenido de **EN** (10% en Vol.), la baja actividad puede ser debido a la baja área específica y por lo tanto exhibe menor número de sitios activos. Este resultado sugiere que la **EN** actúa como un orientador y un estabilizador de partículas pequeñas y aunado a la presencia de  $\text{CS}_2$ , se tiene un fuerte efecto orientador hacia la formación de nanofibras (**CSC-2h**).

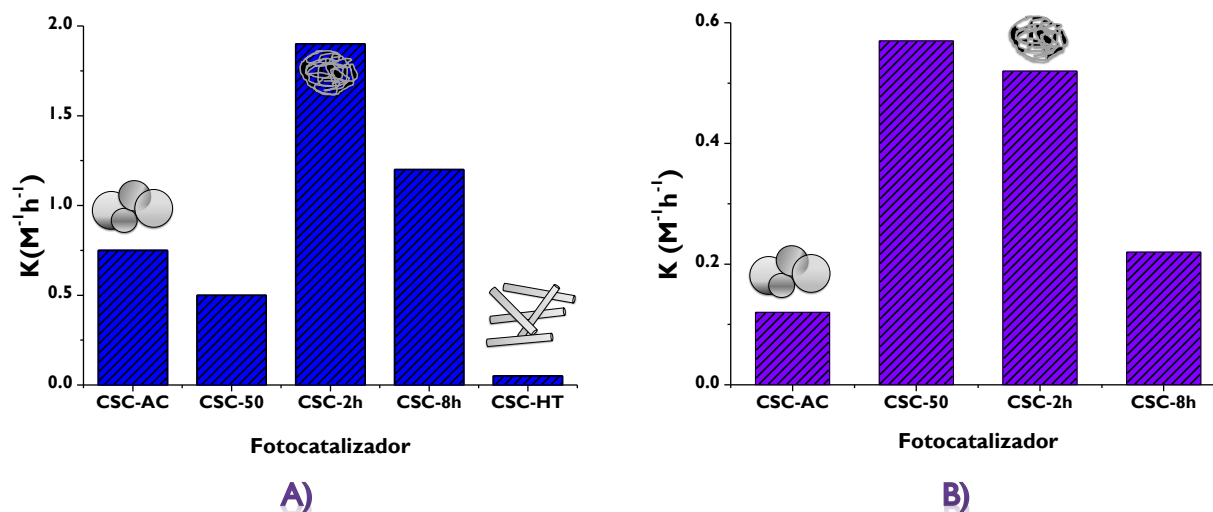


Figura 5.39. Constante cinética aparente de los semiconductores evaluados en la reducción del 4-NF bajo radiación: A) azul y B) UV.

En el caso del material **CSC-HT**, a pesar de formar nanobarras altamente cristalinas, ésta resulta ser la menos activa debido, probablemente, a que no presenta vacancias de azufre. Finalmente, para el material **CSC-50** (mayor grado de confinamiento cuántico), la actividad fotocatalítica resultó ser baja como era lo esperado, debido a que su banda de absorción se encuentra posicionada a menores longitudes de onda (460-390 nm) y, por lo tanto, no es capaz de absorber toda la radiación azul para su activación. Pero cuando la reacción se llevó a cabo con radiación UV, su actividad fotocatalítica fue la más alta (10% más que **CSC-2h**), incluso 1.5 veces más que la  $\text{TiO}_2$  comercial (P25, Figura 5.33), ya que la radiación UV proporciona la energía necesaria para activar el fotocatalizador, dando lugar al proceso de transferencia de  $e^-$ . Con estos resultados

podemos sugerir que para fotocatalizadores con fuerte grado de confinamiento cuántico es necesario tomar en cuenta no sólo la energía adecuada para poder llevar a cabo su completa activación, sino la morfología del material, que a su vez está relacionada con su área específica, y que de esta manera se puede aprovechar al máximo las propiedades reductoras en reacciones fotocatalíticas por la presencia de vacancias de azufre en la superficie (sitios activos).

### V. Evaluación fotocatalítica en la producción de $H_2$

Considerando que el material **CSC-2h** fue el que presentó mayor actividad fotocatalítica en la reducción del *4-NF* bajo radiación azul, en la Figura 5.40-A y 5.40-B se presentan los perfiles de producción de  $H_2$  a diferente intensidad de luz (Lumenes) en función del tiempo, así como su comportamiento lineal usando 10 mg del **CdS** en solución metanol-agua al 50 % en vol. Se observa que la cantidad de  $H_2$  generado se incrementa de forma lineal al aumentar la intensidad de luz de 190 a 760 Lumenes, con una cantidad de 1.9 a 9.54  $\mu\text{mol/h}$ , respectivamente. Este resultado confirma que la cantidad de  $H_2$  generado depende fuertemente de la intensidad de luz, por lo que por cada Lumen de radiación azul, el **CdS** genera 0.012  $\mu\text{mol}$  de  $H_2$  en 1h.

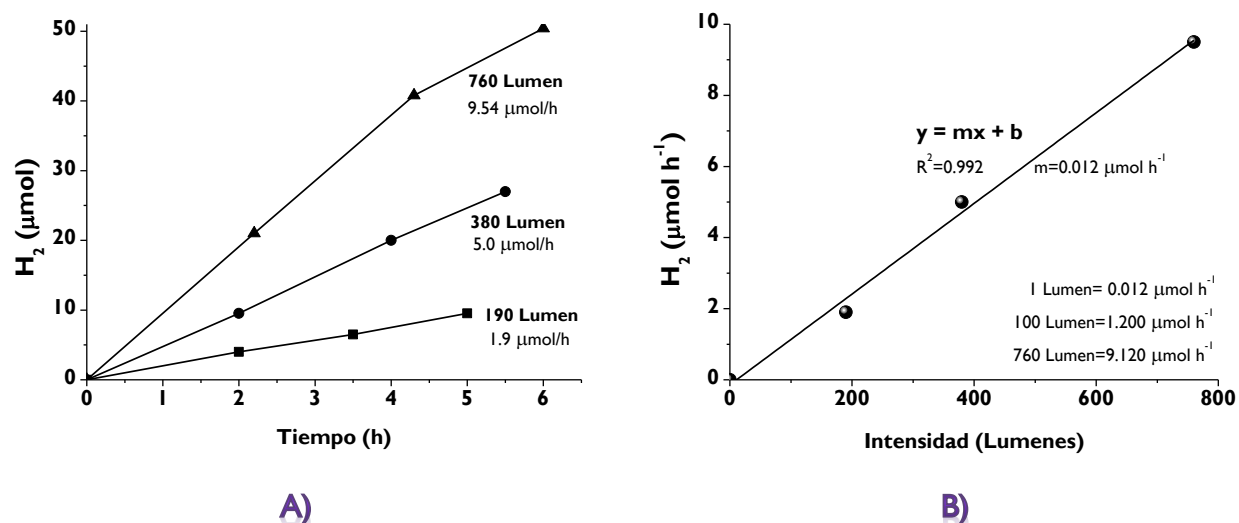


Figura 5.40. A) Perfiles de producción de  $H_2$  en función del tiempo a diferente intensidad de luz azul y B) comportamiento lineal con 10 mg de CSC-2h.

En la Figura 5.41 se presenta el comportamiento de producción de  $H_2$  en función de la cantidad de masa de **CSC-2h** usando 760 Lumenes de radiación azul. Se observa que a medida que se incrementa la cantidad de masa de **CdS**, la producción de  $H_2$  también se incrementa de forma lineal hasta un valor de 20mg, sugiriendo que la producción de  $H_2$  depende también de la cantidad de masa del fotocatalizador, que por cada miligramo de fotocatalizador se produce 9.12

$\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2$  en 1h, extrapolando que por cada gramo, éste produce  $91.2 \mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2$  en 1h. Sin embargo, a una cantidad de masa superior a los  $20 \text{ mg}$ , la producción de  $\text{H}_2$  disminuye, probablemente, a que la intensidad de la luz en este punto ya no es suficiente para iluminar mayor cantidad de masa de fotocatalizador por lo que se presenta el fenómeno conocido como turbidez.

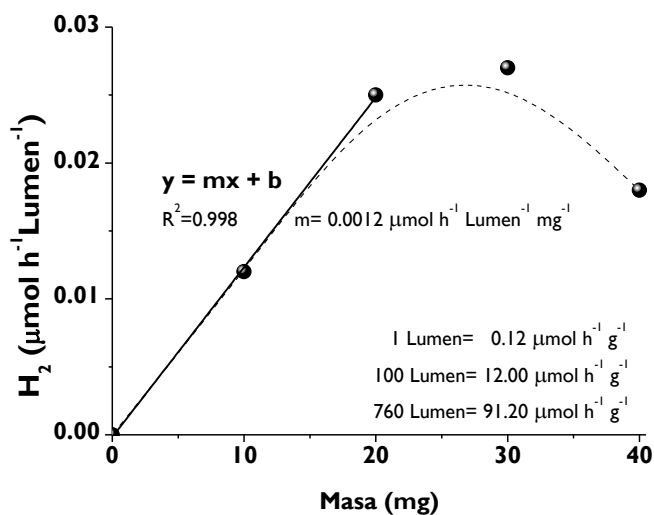


Figura 5.41. Comportamiento de producción de  $\text{H}_2$  en función de la cantidad de masa de CSC-2h (760 lúmenes).

En la Figura 5.42 se presentan los perfiles de producción de  $\text{H}_2$  para el **CSC-2h** a partir de una solución con y sin agentes de sacrificios. La cantidad de  $\text{H}_2$  producido en ausencia de agente de sacrificio prácticamente es muy baja y cuando se adiciona 50% en vol. de metanol o iones  $\text{S}^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ , la cantidad de  $\text{H}_2$  generado se incrementa considerablemente, debido a que ambos reactantes actúan como donadores de electrones, llevándose a cabo el proceso de separación de carga del par  $e^-h^+$ .

Finalmente, en la Figura 5.43-A se presentan la comparación de la cantidad de  $\text{H}_2$  producido con los diferentes semiconductores de **CdS** usando 760 lúmenes de radiación azul en presencia de metanol. Los valores de producción de  $\text{H}_2$  fueron estandarizados en base al tiempo y a la cantidad de masa del fotocatalizador ( $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ ). Así, los fotocatalizadores preparados en **EN** con  $\text{CS}_2$  presentaron las mayores actividades fotocatalíticas en la generación de  $\text{H}_2$  que el preparado con bajo contenido de **EN** (**CSC-AC**) y que el preparado con tiourea (**CSI-2h**), lo que sugiere que tanto la **EN** como el  $\text{CS}_2$  influyen sobre las propiedades fotocatalíticas del semiconductor.

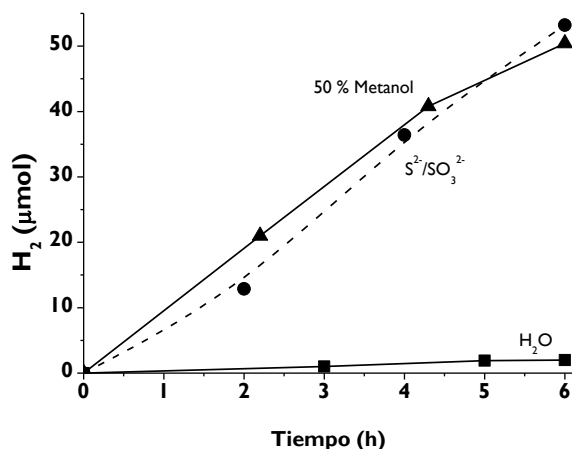


Figura 5.42. Perfiles de producción de H<sub>2</sub> para el CSC-2h a partir de una solución con y sin agentes de sacrificios bajo radiación azul.

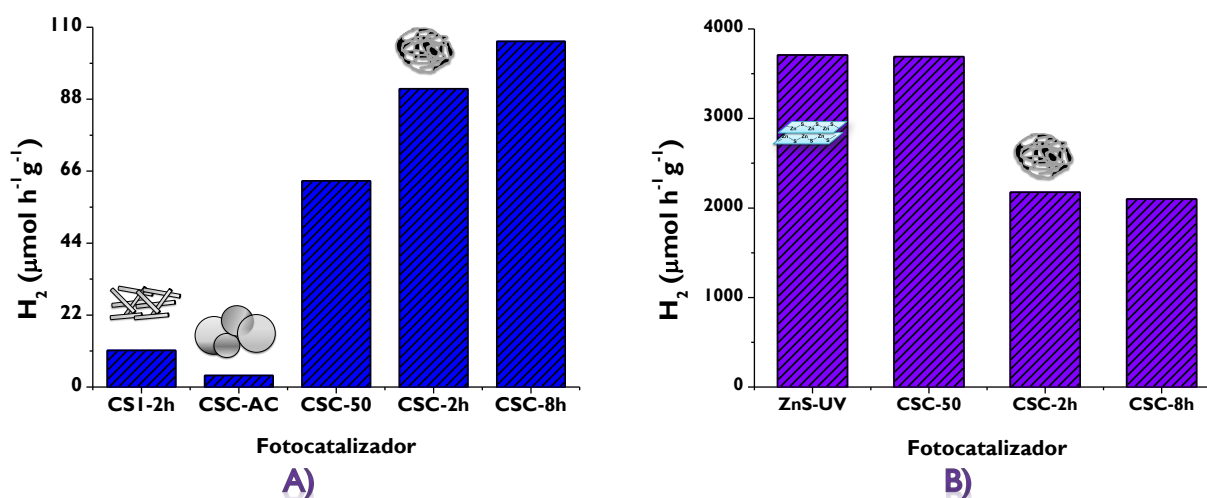


Figura 5.43. Comparación de la cantidad de H<sub>2</sub> producido con semiconductores de CdS bajo radiación: A) azul (760 Lumenes) y B) radiación UV.

Además, los materiales que presentaron actividad en la reducción de 4-NF bajo radiación azul, también lo presentaron en la producción de H<sub>2</sub>, aunque no existe una relación lineal, es decir, a pesar de que el material **CSC-8h** mostró menor actividad en la reducción de 4-NF, en la producción de H<sub>2</sub> fue la que presentó la mayor actividad. Sobre la base de estos resultados, podemos proponer el siguiente diagrama para el mecanismo de producción de H<sub>2</sub> vía transferencia de e<sup>-</sup>, empleando nanofibras de **CdS** mediante su activación con luz azul (Figura 5.44).

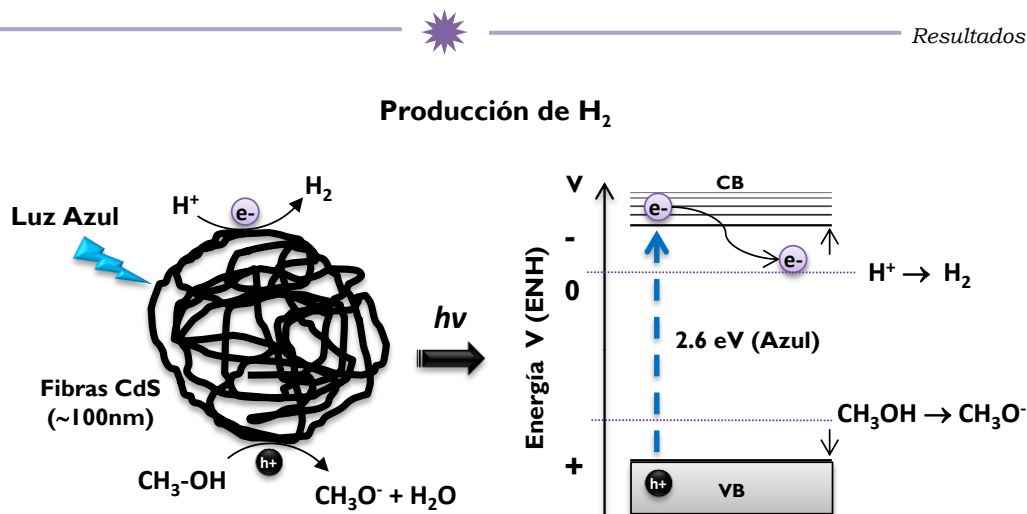


Figura 5.44. Mecanismo propuesto para la producción de H<sub>2</sub> con fibras de CdS en presencia de metanol bajo radiación azul.

Finalmente, en la Figura 5.43-B se presenta la comparación de la cantidad de H<sub>2</sub> producido de los semiconductores de **CdS** y del ZnS bajo radiación UV con metanol. Dado que la radiación UV puede activar a todos los fotocatalizadores, el **ZnS-UV** sigue siendo el material más activo para la producción de H<sub>2</sub>. Esto puede ser debido a que el **ZnS** presenta mejores propiedades electrónicas, y por lo tanto, efectúa de manera más eficientemente la transferencia de e<sup>-</sup>. Sin embargo los **CdS** son candidatos ideales para ser usados con radiación solar en la región visible.



## 5.5. REFERENCIAS

- 156 Ouyang X., Tsai T-Y., Chen D-H., Huang Q-J., Cheng W-H., Clearfield A., *Ab initio structure study from in-house powder diffraction of a novel ZnS(EN)<sub>0.5</sub> structure with layered wurtzite ZnS fragment*, Chem. Comm. 2003; 887: 886–887.
- 157 Huang X., Li J., *From Single to Multiple Atomic Layers: A Unique Approach to the Systematic Tuning of Structures and Properties of Inorganic-Organic Hybrid Nanostructured Semiconductors* J. Am. Chem. Soc. 2007: 129, 3157-3162.
- 158 Sperinck S. Becker T. Wright K., Richmond W., *Synthesis and characterisation of lamellar ZnS nanosheets containing intercalated diamines*, J Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2009; 65: 89–95.
- 159 Yu S-H., Yoshimura M., *Shape and Phase Control of ZnS Nanocrystals: Template Fabrication of Wurtzite ZnS Single-Crystal Nanosheets and ZnO Flake-like Dendrites from a Lamellar Molecular Precursor ZnS(NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub>*, Adv. Mater., 2002; 14: 296-299.
- 160 Jayalakshmi M., Rao M.M., *Synthesis of zinc sulphide nanoparticles by thiourea hydrolysis and their characterization for electrochemical capacitor applications*, J. Power Source 2006; 157: 624-629.
- 161 P. Paoletti, *Formation of metal complexes with ethylenediamine: a critical survey of equilibrium constants, enthalpy and entropy values*, Pure Appl. Chem., 56, 4, (1984) 491-522.
- 162 J. Yang, J-H Zeng, S-H Yu, L. Yang, G. Zhou, Y-T Qian, *Formation Process of CdS Nanorods via Solvothermal Route*, Chem. Mater. 12 (2000) 3259-3263.
- 163 Wang Q., Xu G., Han G., *Solvothermal synthesis and characterization of uniform CdS nanowires in high yield*, J. Sol. State Chem., 2005; 178: 2680-2685.
- 164 Zhao-Xiang Deng, C Wang, X. Sun y Y. Li, *Structure directing coordination template effect of ethylenediamine in formation of ZnS and ZnSe*”, Inorg. Chem. 41 (2002) pp869-873.
- 165 J. Jang, C. Yu, S. Choi, *et al.*, *“Topotactic synthesis of mesoporous ZnS and ZnO nanoplates and their photocatalytic activity”*, J. Cat. 254 (2008) pp144.
- 166 Zhao-Xiang Deng, L. Li y Y. Li, *“Novel inorganic-organic-layered structures: one-dimensional CdE (E=S, Se, Te) nanorods in ethylenediamine”*, Inorg. Chem. 42 (2003) pp2331-2341.
- 167 R. I. Dimitrov, B. S. Boyanov, *Oxidation of Metal Sulphides and Determination of Characteristic Temperatures by DTA and TG*, J. Therm. Anal. Calorim., 61, (2000) 181-189.

- 168 J. Liu, Z. Guo, F. Meng, T. Luo, M. Li, J. Liu, *Novel porous single-crystalline ZnO nanosheets fabricated by annealing ZnS(en)0.5 (en=ethylenediamine) precursor. Application in a gas sensor for indoor air contaminant detection*, Nanotechnology, 20 (2009) 1-8.
- 169 N. Unceta, F. Séby, J. Malherbe, O. F. X. Donard, *Chromium speciation in solid matrices and regulation: a review*, Anal. Bioanal. Chem., 397, (2010) 1097-1111.
- 170 X. Wang, S.O. Penkonen, A.K. Ray, *Removal of Aqueous Cr(VI) by a Combination of Photocatalytic Reduction and Coprecipitation*, Ind. Eng. Chem. Res., 43, (2004) 1665-1672.
- 171 A.-P. Davis, *Photo-oxidative dissolution of CdS(s): The effect of complexing agents*, Chemosphere, 31, 4, (1995) 3093-3104.
- 172 S. Hug, H-U. Laubscher, *Iron(III) Catalyzed Photochemical Reduction of Chromium(VI) by Oxalate and Citrate in Aqueous Solutions*, Environ. Sci. Technol., 31, (1997) 160-170.
- 173 N. Wang, L. Zhu, Y. Huang, Y. She, Y. Yu, H. Tang, *Drastically enhanced visible-light photocatalytic degradation of colorless aromatic pollutants over TiO<sub>2</sub> via a charge-transfer-complex path: A correlation between chemical structure and degradation rate of the pollutants*, J. Catal., 266, (2009) 199-206.
- 174 N. Wang, L. Zhu, K. Deng, Y. She, Y. Yu, H. Tang, *Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO<sub>2</sub> in situ modified with small molecular weight organic acids*, Appl. Catal. B: Environ., 95, (2010) 400-407.
- 175 J. M. Meichtry, M. Brusa, G. Mailhot, M. A. Grela, M. I. Litter, *Heterogeneous photocatalysis of Cr(VI) in the presence of citric acid over TiO<sub>2</sub> particles: Relevance of Cr(V)-citrate complexes*, App. Catal. B: Environ. 71 (2007) 101-107.
- 176 Reber J.-F., Meier K., *Photochemical Production of Hydrogen with Zinc Sulfide Suspensions*, J. Phys. Chem. 1984; 88: 5903-5913
- 177 Chiarello, G.L., Aguirre M.H., Selli E., *Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO<sub>2</sub>*, J. Catal. 2010; 273: 182-190.
- 178 Choia H-J., Kang M., *Hydrogen production from ethanol/water decomposition in a liquid photosystem using the anatase structure of Cu loaded TiO<sub>2</sub>*, Intern. J. Hydrogen Energy 2007; 32: 3841 – 3848
- 179 Gomes C., Juárez R., Marino T., Molinari R., García H., *Influence of Excitation Wavelength (UV or Visible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen from Water*, J. Am. Chem. Soc. 2011; 133: 595–602.

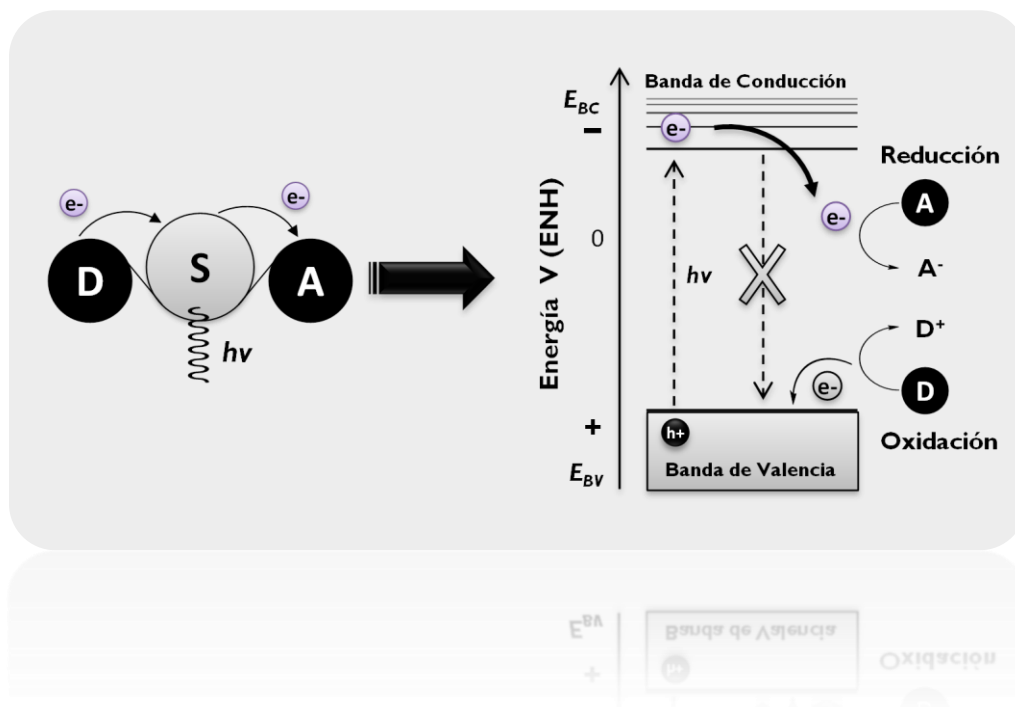
- 180 Mosca R., Ferro P., Calestani D., Nasi L., Besagni T., Licci F., *Solvothermal synthesis of ZnS[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>0.5</sub> nanosheets*, Cryst. Res. Technol. 2011; 46: 818-822.
- 181 S-H Yu, J. Yang, Z-H Han. Y. Zhou, R-Y. Yang, Y-T. Qian, Y-H. Zhang, *Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies and particle sizes by a novel solvothermal process*, J. Mater. Chem. 9 (1999) 1283-1287.
- 182 F. Li, W. bi, T. Kong, *et al.*, “*Effect of sulfur sources on the crystal structure, morphology and luminescence of CdS nanocrystals*”, J. All. Comp. 479 [2009] pp707-710.
- 183 J.S. Jang, Joshi, J.S. Lee, *Solvothermal Synthesis of CdS Nanowires for Photocatalytic Hydrogen and Electricity Production*, J. Phys. Chem. C 111, (2007) 13280-13287.
- 184 G. Pandey, S. Dixit, *Growth Mechanism and Optical Properties Determination of CdS Nanostructures*, J. Phys. Chem. C 115, (2011) 17633-17642.
- 185 H. Wang, P. Fang, Z. Chen, S. Wang, *Structural and optical characterization of CdS nanorods synthesized by a PVA-assisted solvothermal method*, J. Alloys Comp. 461 (2008) 418-422.
- 186 J.S. Jang, C-J.Yu, S.H. Choi, S.M. Ji, E.S. Kim, J.S. Lee, *Topotactic synthesis of mesoporous ZnS and ZnO nanoplates and their photocatalytic activity*, J. Catal. 254 (2008) 144-155.
- 187 Y. Li, Y. Hu, S. Peng, G. Lu, S. Li, *Synthesis of CdS Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution*, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 9352-9358.
- 188 T. Shiragami, *Semiconductor Photocatalyst: Visible Light Induced Photoreduction of Aromatic Ketones and Electron-deficient Alkenes catalysed by Quantised Cadmium Sulfide*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 88 (1992) 1055-1061.
- 189 K. Kuroda, T. Ishidaa, M. Haruta, *Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol over Au nanoparticles deposited on PMMA*, J. Mol. Catal. A: Chemical 298 (2009) 7–11.
- 190 Hirotaoka Koga, Takuya Kitaoka, Chemical Engineering Journal 168 (2011) 420–425
- 191 Oxidation pendiente
- 192 O. L. Stroyuk, O. Y. Rayevska, A. V. Kozytskiy, S. Y. Kuchmiy, *Electron energy factors in photocatalytic methylviologen reduction in the presence of semiconductor nanocrystals Kuchmiy*, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 210 (2010) 209-214.

- 193 L. Stroyuk, A.V. Korzhak, A.E. Raevskaya, S. Ya. Kuchmii, ***Photocatalysis of the release of molecular hydrogen from aqueous solutions of sodium sulfite by composite CdS/Ni nanoparticles***, Theor. Exper. Chem. 40 (2004) 1-6.
- 194 A.E. Raevskaya, A.V. Korzhak, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmii, ***Photocatalytic reduction of Zn(II) with participation of ZnS nanoparticles***, Theor. Exper. Chemistry, 41(2005) 241-246
- 195 S. K. Ghosh, M. Mandal, S. Kundu, S. Nath, T. Pal, ***Bimetallic Pt–Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution***, Applied Catalysis A: General 268 (2004) 61–66.
- 196 P. Neta, R. E. Huie, ***Free-radical chemistry of sulfite***, Environm. Health Persp. 64 (1985) 209-217.
- 197 N. Soltani, E. Gharibshahi, E. Saion, ***Band gap of cubic and hexagonal cds quantum dots - experimental and theoretical studies***, Chalcogenide Letters 9 (7) (2012) p.321-328.
- 198 H. Peng, Y. Haihu, D. Jinyang, J. Desheng, ***Formation and Characterization of CdS Hollow Structures***, J. Wuhan Univ. Techn.-Mater. Sci. (2008) 425-427.
- 199 J. Huang, Y. Xie, B. Li, Y. Liu, Y. Qian, S. Zhang, ***In-Situ Source Template Interface Reaction Route to Semiconductor CdS Submicrometer Hollow Spheres***, Adv. Mater. 12 (2000) 808-811.



# CONCLUSIONES

UAM-IZTAPALAPA



AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO





## VI. CONCLUSIONES

La obtención de un material híbrido como el **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** es más conveniente que el **ZnS**, debido a que presenta mejor eficiencia en la reducción de **Cr(VI)** a condiciones de pH ácido. Su mejoramiento en la actividad fotocatalítica se basa en el incremento del proceso de transferencia de electrones impuesta por la presencia de **EN** dentro de la capa estructural del **ZnS**.

La generación *in situ* del **ZnS-UV** con tamaños de cristalitas pequeños a partir del material híbrido de **ZnS(en)<sub>0.5</sub>** durante la producción de H<sub>2</sub> en una solución de metanol-agua bajo radiación UV, es más eficiente que cuando el híbrido es sometido a calcinación. Su alta eficiencia en la producción de H<sub>2</sub> (4825 μmolh<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>) es demostrada al emplearse una fuente radiación UV de muy baja intensidad (2.2 mWcm<sup>-1</sup>).

Semiconductores de **CdS** preparados en alto contenido de **EN** son más convenientes para la reacción de reducción del 4-nitrofenol a 4-aminofenol en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> bajo radiación visible (azul). La formación de la nanoestructura en forma de barras (tamaños de 15 nm) con efecto de confinamiento cuántico le confiere propiedades ópticas y electrónicas adecuadas para su aplicación como fotocatalizador.

Una alta área específica del **CdS** nanoestructurado en forma de fibras (nm), empleando CS<sub>2</sub> como precursor de azufre, eleva al máximo su capacidad fotocatalítica en la reacción de reducción del 4-nitrofenol y en la producción de H<sub>2</sub> (91.2 μmol de H<sub>2</sub> en 1h) bajo radiación visible.

De esta manera tanto el **ZnS** como el **CdS** resultan ser mucho más convenientes para estas aplicaciones que el material comercial de TiO<sub>2</sub> (P25). Además, el **CdS** es capaz de absorber radiación solar, específicamente en la región visible, convirtiéndola eficientemente en energía química.