



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Posgrado en Ciencias Química

**ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ZnS Y ZnS-ZnO
OBTENIDOS DE LA SULFURACIÓN TOTAL Y
PARCIAL DE HIDROCINCITA MEDIANTE EL
MÉTODO SOLVOTERMAL**

Presenta: M. en C. Octavio Aguilar Martínez
Para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Química)

Asesor: Dr. Francisco J. Tzompantzi Morales

Co-asesor: Dr. Raúl Pérez Hernández

11 de mayo de 2018

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a cada una de las personas e instrucciones que hicieron posible este trábalo.

- A la **Universidad Autónoma Metropolitana**
- Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** (Conacyt)
- A mi asesor de tesis, al Dr. Francisco J. Tzompantzi M.
- A mi co-asesor de tesis, al Dr. Raúl Hernández Pérez
- Al Dr. Ricardo Gómez Romero
- A los doctores que contribuyeron a enriquecer este trabajo
 - Dr. Rubén Arroyo Murillo
 - Dr. Agileo Hernández Gordillo
 - Dr. Próspero Acevedo Peña
- A mis sinodales de tesis
 - Dr. Ricardo Gómez Romero
 - Dra. Gloria Alica Del Ángel Montes
 - Dr. Arturo Barrera Rodríguez
 - Dra. Mirella Gutiérrez Arzaluz
 - Dr. Manuel Sánchez Cantú
- A mis amigos y compañeros del grupo ECOCATALISIS: Getsemani, Yanet, Socorro, Verónica, Gaby, Juanjo, Guadalupe, Oscar, Sandra, Ezequiel, y a todos los demás que me hacen falta mencionar. Gracias amigos, me agrado trabajar con cada uno de ustedes.

DEDICATORIAS

A mi hermano Efrain A.M.

Este trabajo te lo dedico a ti carnalito Chepa que siempre con esa simpatía y humildad que te caracterizaba nos hacías sentir bien sin importar las circunstancias.

A mi papá y mamá

Gracias por darme la vida y por apoyarme en cada momento.
Siempre son un ejemplo a seguir.

A mis hermanos y hermanas

Lara, Amalia, Carina, Fi, Fredo y Nancy. Los quiero mucho.

A mi novia Yanet. Siempre haciendo un buen equipo.

Índice

	Página
Resumen.....	1
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	3
1.1 Introducción	4
1.2 Marco teórico	6
1.2.1 Hidrógeno como fuente de energía	6
1.2.2 Producción de H ₂ mediante la disociación de agua a partir de fotocatalizadores	7
1.2.3 Producción de H ₂ a partir de fotocatalizadores empleando agentes de sacrificio	10
1.2.4 Mejoramiento de la actividad fotocatalítica mediante la formación de materiales compósitos	13
1.2.5 Hidrocincita: propiedades y aplicaciones	16
1.2.6 Óxido de zinc: propiedades y antecedentes en fotocátalisis	16
1.2.7 Sulfuro de zinc: propiedades y antecedentes en fotocátalisis	17
1.2.8 Composito ZnS-ZnO: propiedades y antecedentes en fotocátalisis	20
1.2.9 Métodos de síntesis	21
1.3 Objetivos	23
1.3.1 Objetivo general	23
1.3.2 Objetivos específicos.....	23
CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.1 Síntesis de los materiales	26
2.1.1 Síntesis de los precursores de iones Zn ²⁺ : hidrocincita y ZnO.....	26
2.1.2 Síntesis de ZnS mediante el método solvo e hidrotermal. Efecto del precursor de iones Zn ²⁺ : HZ, ZnO y Zn(NO ₃) ₂	27
2.1.3 Síntesis de compósitos ZnS-ZnO mediante la sulfuración parcial de HZ por el método solvotermal.....	28
2.2 Técnicas empleadas en la caracterización de los materiales.....	29
2.3 Evaluación fotocatalítica de los materiales	31

CAPÍTULO 3. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE HZ Y DE ZnO COMO PRECURSORES DE IONES Zn^{2+}	33
3.1 Difracción de RX	34
3.2 Análisis termogravimétrico	35
3.3 Espectroscopía infrarroja	35
3.4 Análisis de adsorción-desorción de N_2	37
CAPÍTULO 4. RESULTADOS DE ZnS SINTETIZADO POR EL MÉTODO SOLVO E HIDROTHERMAL. EFECTO DEL PRECURSOR DE Zn^{2+} : HZ , ZnO y $Zn(NO_3)_2$ 39	
4.1 Caracterización de los materiales	40
4.2 Evaluación fotocatalítica de los materiales	48
4.3 Reutilización del material S-HZ	49
4.4 Caracterización del material S-HZ después del 4º ciclo de reacción.....	50
CAPÍTULO 5. RESULTADOS DE LOS COMOPOSITOS ZnS-ZnO OBTENIDOS DE LA SULFURACIÓN DE HZ POR EL MÉTODO SOLVOTERMAL	53
5.1 Caracterización de los materiales	54
5.2 Evaluación fotocatalítica de los materiales ZS_x	63
5.3 Caracterización fotoelectroquímica.....	66
5.4 Mecanismo de reacción	69
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	71
CAPÍTULO 7. PERSPECTIVAS	75
BIBLIOGRAFÍA.....	77
Apéndice A. Técnicas de caracterización	85
Difracción de RX	85
Análisis termogravimétrico	86
Análisis de adsorción-desorción de N_2	87
Espectroscopía infrarroja	91
Espectroscopía UV-Vis de sólidos	93
Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersa	94
TRABAJOS PUBLICADOS	95

Resumen

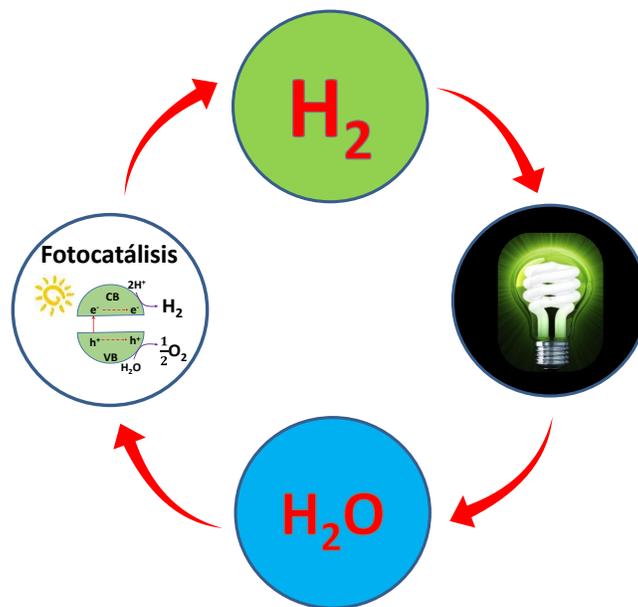
En este trabajo se propone la síntesis de ZnS y compositos ZnS-ZnO con aplicación en la producción de H₂ vía fotocatalítica empleando metanol como agente de sacrificio y luz UV (254 nm). Los materiales fueron sintetizados por el método solvo e hidrotermal usando el material hidrocincita (Zn₅(CO₃)₂(OH)₆) como precursor de iones Zn²⁺. Los materiales fueron caracterizados por DRX, FT-IR, UV-Vis de sólidos, TGA, fisisorción de N₂, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersa (EDS). Estudios adicionales de caracterización fototelectroquímica (OCP y EIS) fueron realizados para los materiales compositos ZnS-ZnO con el fin de explicar el comportamiento fotocatalítico.

El material hidrocincita (**HZ**) es ampliamente usado para la obtención de ZnO nanoestructurados. Este material no ha sido reportado en la literatura como precursor de iones Zn²⁺ para la obtención de ZnS. Es por ello que este trabajo se enfocó en determinar las condiciones óptimas de síntesis de ZnS a partir de **HZ**. El ZnS obtenido fue comparado con los sintetizados mediante otros precursores de iones Zn²⁺ como nitrato de zinc y ZnO. El ZnS sintetizado a partir del precursor **HZ** (**S-HZ**) y mediante el método solvotermal fue el que presentó la mejor actividad fotocatalítica produciendo 205 μmol g⁻¹ h⁻¹ de H₂. La actividad fotocatalítica del material **S-HZ** fue atribuido a una mayor área específica, así como a la presencia de moléculas de etilendiamina ligadas en la superficie del ZnS que actúa como centros activos para la generación de H₂. El material **S-HZ** fue evaluado en los primeros cuatro ciclos de reacción, donde la actividad fotocatalítica se mejoró con forme aumentaba el número de ciclos de reacción, produciendo H₂ hasta 3 veces más el cuarto ciclo de reacción con respecto al primero. El mejoramiento de la actividad fotocatalítica se debió a la generación de nuevos sitios activos y a la persistencia de la etilendiamina ligada en la superficie del material.

Con el fin de mejorar la actividad fotocatalítica del ZnS obtenido de **HZ** se acopló con ZnO para formar materiales composito ZnS-ZnO. La síntesis de los materiales ZnS-ZnO

se realizó mediante la sulfuración parcial del material **HZ** empleando el método solvotermal. Los materiales compositos fueron sintetizados variando la relación molar de $S^{2-}/Zn^{2+} = 0.2, 0.5, 0.7$ y 1.0 . El composito ZnS-ZnO sintetizado con una relación molar de $S^{2-}/Zn^{2+}=0.7$ fue el que presentó la mejor actividad fotocatalítica, produciendo $1134 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ de H_2 , que es 5 veces más que el material formado sólo por ZnS. La alta actividad fotocatalítica fue atribuida a una mayor acumulación de e^- en la BC del fotocatalizador cuando es iluminado, además de una menor resistencia a la transferencia de carga de la interface del semiconductor a la solución MetOH-agua. Este efecto se atribuyó a la formación de una heterounión en la interface de contacto entre ZnS y ZnO.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES



1.1 Introducción

El petróleo y el carbón se han utilizado desde hace mucho tiempo como fuente principal para la obtención de energía, ya sea eléctrica, mecánica, calorífica, etc. La quema de estos recursos naturales no renovables genera emisión de gases como CO_2 , CO , N_2O , etc., que son perjudiciales para salud humana, además de traer grandes problemas al medio ambiente ya que propician el calentamiento global [1].

Con el fin de disminuir las emisiones de gases que propician el efecto invernadero y de satisfacer las demandas energéticas, se han implementado diversos métodos para obtener energía de una forma eficiente, económica y sobre todo, que no afecte al medio ambiente. Entre estas se encuentra el uso de H_2 , ya que durante su proceso de combustión genera un alto contenido de energía [2], además de que sólo se obtiene vapor de agua como producto.

El H_2 se puede obtener mediante: 1) procesos biológicos (uso de biomásas), 2) disociación del agua a partir de procesos electroquímicos, 3) reformado de vapor y 4) a partir de fotocátalisis (usando la luz solar como energía motora) [2, 3].

La disociación del agua vía fotocatalítica empleando fotocatalizadores semiconductores es una alternativa en la que se puede convertir la energía solar en energía química. Sulfuro de zinc (ZnS) es un fotocatalizador que presenta actividad en la producción de H_2 empleando luz UV en presencia de iones SO_3^{2-} , CH_3OH , etc., como agentes de sacrificio [4]. El ZnS es activo incluso sin un cocatalizador, tal como el Pt, por lo que es un material atractivo para mejorar sus propiedades fotocatalíticas ya sea mediante su dopaje, formación de soluciones sólidas, adición de un cocatalizador, formación de compositos (ZnS-ZnO), etc.

La mayoría de las propiedades físicas y químicas de los materiales catalíticos están influenciadas principalmente por el método de síntesis. Recientemente, se ha reportado la obtención de sulfuros metálicos a partir de sus óxidos metálicos. Entre ellas se encuentra la síntesis de ZnS a partir de la sulfuración de ZnO con aplicaciones fotocatalítica. Las reacciones de sulfuración pueden llevarse a temperaturas altas (≥ 295 °C) [5-7] o a temperaturas bajas (< 80 °C) [8-10], dependiendo del método empleado. La inconveniencia de la síntesis de ZnS a partir de ZnO a altas temperaturas (295 °C) es que se obtiene un sulfuro de zinc con baja área específica, $< 56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [6].

La fase cristalina, el tamaño promedio de cristal, el área específica, la energía de banda prohibida, entre otros parámetros, son determinantes para mejorar la actividad fotocatalítica en la producción de H_2 . Para lograr modificar alguno de estos parámetros el método de síntesis, así como, los precursores empleados son muy importantes. La hidrocincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) es un material que no ha sido investigado como precursor de iones Zn^{2+} para la obtención de ZnS, es por ello que en este trabajo se ha planteado el estudio de los materiales ZnS y composito ZnS-ZnO obtenidos a partir de la sulfuración total y parcial de hidrocincita por el método hidrotermal o solvotermal. Los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, fisisorción de nitrógeno, espectroscopía infrarroja, UV-Vis de reflectancia difusa, etc. Por último, los materiales fueron evaluados en la producción de H_2 vía fotocatalítica empleando metanol (MetOH) como agente de sacrificio y luz UV (254 nm).

1.2 Marco teórico

1.2.1 Hidrógeno como fuente de energía

El H₂ es una fuente de energía ideal por varias razones: 1) es el elemento más abundante y se encuentra tanto en el agua como en la biomasa. 2) Tiene un alto rendimiento energético de 122 kJ/g comparado con otros combustibles, tal como la gasolina que contiene un rendimiento energético de 40 kJ/g. 3) Es amigable con el medio ambiente ya que no produce contaminantes durante su combustión, y por último, el H₂ puede ser almacenado y, por consiguiente, puede ser distribuido mediante tuberías o en tanques [2].

Existen varias formas de obtener H₂ a partir de diferentes fuentes, tales como gas natural, nafta, aceites, metano, biomasa, desechos orgánicos y carbón. Por ejemplo, el proceso de reformado de vapor [3, 11] es el más utilizado comúnmente y consiste en mezclar metano con vapor de agua para posteriormente pasarlo por un catalizador a temperaturas altas (700-900 °C) y presiones altas (1.5-3 MPa) para formar una mezcla de H₂ y monóxido de carbono (CO), finalmente, el CO reacciona con vapor de agua adicional para formar CO₂ más H₂, ec. 1.1 y 1.2.



Una estimación indica que el proceso produce estequiométricamente 5.5 kg de CO₂ por 1 kg de H₂ [11], por lo que se genera CO₂ al producir H₂. Debido a que el proceso de reformado de vapor u otro proceso que involucre en su etapa la generación de algunos gases contaminantes no son el camino viable para obtener H₂, por lo que en este trabajo se

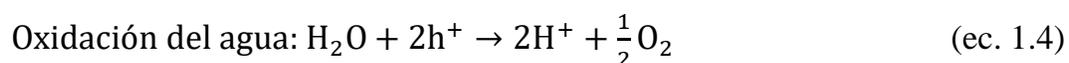
propone el proceso fotocatalítico para la obtención de H₂ mediante la disociación de agua usando luz (UV) como energía.

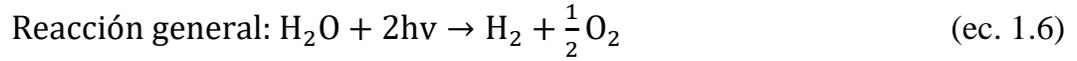
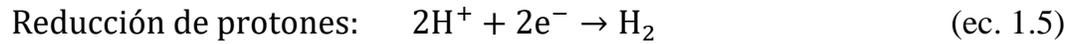
1.2.2 Producción de H₂ mediante la disociación de agua a partir de fotocatalizadores

La disociación del agua es una reacción no espontánea, con un cambio de energía libre de Gibbs estándar (ΔG^0) de 237 kJ/mol (ec.1.3), por lo tanto, la reacción no es termodinámicamente favorable bajo condiciones ambientales. Sin embargo, el equilibrio termodinámico de la reacción puede ser cambiado hacia la dirección deseable bajo ciertas circunstancias, llegando a la disociación del agua [12]. Mediante el proceso hidrotermal se necesita altas temperaturas (>2500 K) para obtener un rendimiento cerca del 5% [3, 13], por lo que el uso de fotocatalizadores es una buena alternativa para la producción de H₂ ya que con luz (visible o ultravioleta) sería capaz de llevar a cabo el proceso de disociación del agua.



De forma general, el proceso fotocatalítico para la disociación del agua se inicia por la absorción de fotones mediante materiales semiconductores provocando que los electrones presentes en la banda de valencia (BV) sean promovidos a la banda de conducción (BC) y por consiguiente se genere el par electrón-hueco (e⁻-h⁺). Los e⁻ y los h⁺ reducen y oxidan la molécula de agua, respectivamente (ec. 1.4-1.6), produciendo una mezcla de H₂ y O₂ con una relación molar de 2:1, de acuerdo a las siguientes ecuaciones [14]:





Donde $h\nu$ es la energía de un fotón que debe ser mayor a la energía de banda prohibida (E_g) del semiconductor. La reacción general consiste en la transferencia de dos electrones por molécula de H_2 formada. Esta reacción toma lugar cuando la energía de los fotones es mayor o igual a la energía de iniciación (E_i), ec. 1.7 [14].

$$E_i = \frac{\Delta G_{(\text{H}_2\text{O})}}{2N_A} \quad (\text{ec. 1.7})$$

Donde $\Delta G_{(\text{H}_2\text{O})}$ es la energía libre de Gibbs de la disociación del agua y N_A es el número de Avogadro. El número 2 corresponde al número de fotones requeridos para disociar una molécula de agua. Sustituyendo el valor de $\Delta G_{(\text{H}_2\text{O})}$ y N_A , y realizando las conversiones necesarias se obtiene que la $E_i=1.23$ eV. Este valor también corresponde a la E_g mínima teórica que debe tener un semiconductor para llevar a cabo el proceso de disociación del agua, que corresponde a una longitud de onda de 1100 nm [14, 15]. Sin embargo, esta reacción fotoquímica tiene que sobrepasar una alta energía de activación. Sin fotocatalizador la disociación es solamente significativa mediante radiación electromagnética con longitudes de onda menores a 190 nm (6.5 eV) y consecuentemente no es viable bajo luz visible [3, 13]. El uso de fotocatalizadores reduce apreciablemente la barrera energética y es viable debido a la absorción de fotones del espectro solar (<3.0 eV) [3].

Por definición water splitting mediante fotocatálisis significa la disociación del agua en H_2 y O_2 empleando un material semiconductor en presencia de radiación solar. El proceso fotocatalítico para la disociación del agua empleando fotocatalizadores se esquematiza en la Figura 1.1. El proceso presenta diferentes etapas [12, 13], la primera etapa consiste en

la absorción de luz mediante el fotocatalizador para posteriormente llevar a cabo reacciones fotoquímicas. La segunda etapa corresponde a la separación de las cargas (e^- y h^+) y su respectiva migración hacia la interface semiconductor-electrolito, durante la migración de las cargas fotogeneradas se pueden llevar a cabo su recombinación en el bulk o en la superficie del fotocatalizador. Este proceso disminuye la cantidad de e^- y h^+ fotogenerados por lo que perjudica severamente el rendimiento fotocatalítico de los semiconductores. Las dos etapas descritas anteriormente dependen de la estructura y las propiedades electrónicas del fotocatalizador. En la tercera etapa, las especies adsorbidas son reducidas y oxidadas por los e^- y h^+ fotogenerados para producir H_2 y O_2 . En esta etapa, la producción de H_2 se incrementa con la presencia de un cocatalizador. El cocatalizador es típicamente un metal noble (ej. Pt, Rh) u óxido metálico de transición (ej. NiO_x , RuO_2) en la que se coloca en la superficie del fotocatalizador como una dispersión de nanopartículas para producir sitios activos, Figura 1.1 [11].

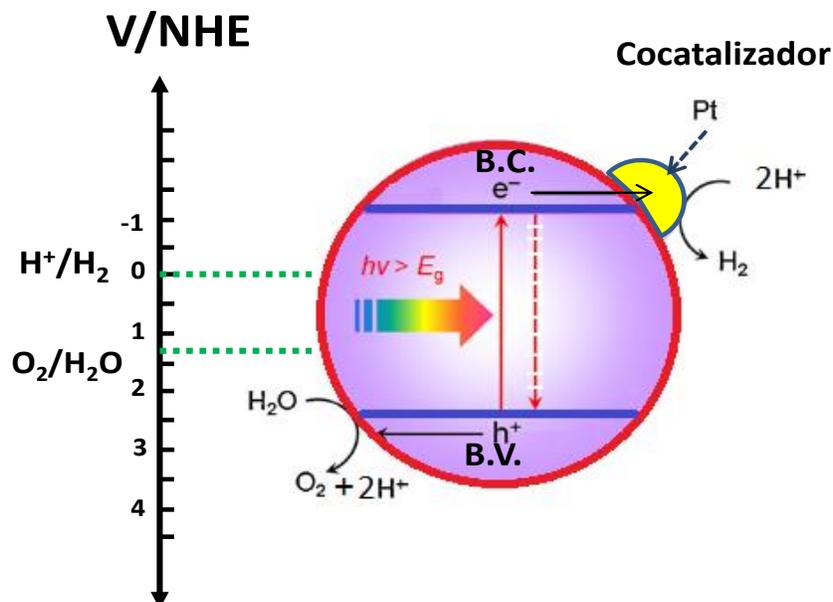


Figura 1.1. Esquema de una partícula fotocatalítica durante el proceso de water splitting [16].

Para lograr la disociación del agua es necesario que las posiciones de la BV y la BC cumplan con ciertas condiciones: el límite inferior de la BC debe ser más negativo que el potencial de reducción del H^+ a H_2 (0 V vs electrodo normal de hidrógeno (NHE), pH=0), mientras que el límite superior de la BV debe ser más positivo que el potencial de oxidación del H_2O a O_2 (1.23 V vs NHE, a pH=0), ver Figura 1.1.

1.2.3 Producción de H_2 a partir de fotocatalizadores empleando agentes de sacrificio

La disociación del agua requiere una alta energía de activación, por lo que al emplear reactivos de sacrificio son a menudo usados para superar esta barrera energética. Como se muestra en la Tabla 1.1, los valores de la energía libre de Gibbs estándar de las reacciones listadas son mucho más pequeños que la disociación del agua [12]. Por lo tanto, en principio, la reacción de water splitting con la ayuda de reactivos de sacrificio es más favorable comparado con las reacciones sin uso de agentes de sacrificio [17]. Hay dos tipos de agentes o reactivos de sacrificio. Uno es llamado donador de electrones, mientras que el otro es llamado aceptor de electrones [12]. Estos reactivos de sacrificio son usados para consumir los e^- o h^+ fotogenerados durante la reacción fotocatalítica.

La Figura 1.2 muestra el proceso de reducción y oxidación del agua en presencia de agentes de sacrificio. Como se muestra en la Tabla 1.2 los potenciales de oxidación para las reacciones listadas en presencia de diferentes reactivos de sacrificio son más bajos comparados con la oxidación del agua, demostrando así una barrera energética más baja de las reacciones.

Tabla 1.1 Cambio de energía libre de Gibbs a 298 K para las reacciones de producción de H₂ [12].

No.	Reacción química	ΔG^0_{298K} (kJ mol ⁻¹)
1	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	114
2	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	-4
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	65
4	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$	30
5	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}) + \text{H}_2$	-13
6	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$	-71
7	$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	229
8	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	237

Tabla 1.2 Reacciones electroquímicas con sus potenciales de oxidación (pH=0) [12].

No.	Reacción química	E^0_{ox}/V vs NHE
1	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+$	-0.12
2	$\text{H}_2 + 2\text{h}^+ \rightarrow 2\text{H}^+$	0.00
3	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{h}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+$	0.03
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	0.08
5	$2\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	0.12
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{h}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+$	0.19
7	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	1.23

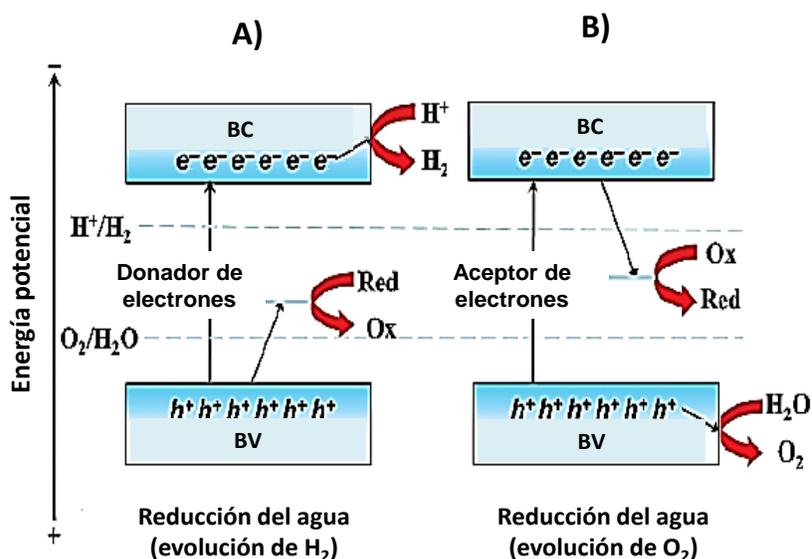
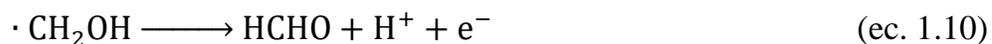
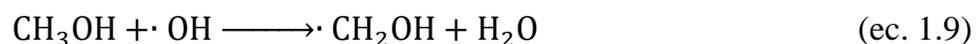


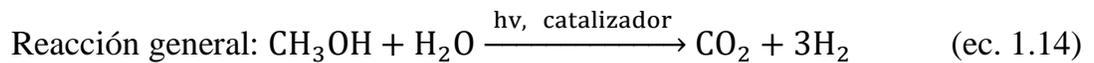
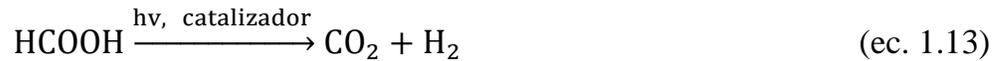
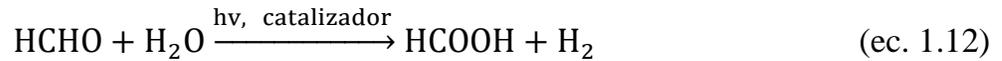
Figura 1.2. Esquema de reducción y oxidación del agua en presencia de agentes de sacrificio [12]. A) Donador de electrones y B) aceptor de electrones.

Cuando la reacción fotocatalítica es llevada a cabo en presencia de un donador de electrones (como metanol), los huecos fotogenerados en la BV oxidarán irreversiblemente al metanol en lugar del H_2O , así, los electrones fotogenerados reducirán a los protones para producir H_2 , ver Figura 1.2A. Las siguientes reacciones describen el mecanismo de producción de H_2 empleando metanol como agente de sacrificio [15]:



Durante el proceso fotocatalítico hay formación de intermediarios tales como metoxi ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) y formaldehído (HCHO), ec. 1.9 y ec. 1.10, respectivamente. El formaldehído

puede ser además oxidado a ácido metanoico (HCOOH) y subsecuentemente a CO₂ junto con la generación de H₂ (ec. 1.12 y 1.13). Por lo tanto, el H₂ producido durante el proceso fotocatalítico proviene tanto del agua como del MetOH, donde un tercio del H₂ lo proporciona el agua y dos tercios el metanol, ver ec.1.14 [15].



Por otro lado, en la presencia de un aceptor de electrones (por ejemplo el catión Ag⁺), los electrones fotogenerados en la BC reducirán al aceptor de electrones, en lugar del H⁺, promoviendo la oxidación del agua mediante los huecos fotogenerados en la BV [16], ver Figura 1.2B. La producción de H₂ empleando agente de sacrificio es una reacción muy atractiva si contaminantes tales como H₂S del gas natural o compuestos orgánicos presentes en el agua residual son usados como agentes de sacrificio [18, 19].

1.2.4 Mejoramiento de la actividad fotocatalítica mediante la formación de materiales compósitos

Existen diferentes estrategias para mejora el rendimiento fotocatalítico, entre las tres más empleadas son las siguientes [12]. La primera estrategia (tipo A) consiste en la formación de una heterounión formada por dos fotocatalizadores con valores de E_g y posiciones de niveles de BC y/o BV adecuados, el resultado es la formación de materiales compósito, ver Figura 1.3. La segunda estrategia (tipo B) consiste en dopar al material con impurezas en la red cristalina del fotocatalizador para formar niveles energéticos donadores o aceptores debajo de la BC o encima de la BV, respectivamente. Finalmente,

la última estrategia (tipo C) es la formación de materiales de tipo solución sólida entre fotocatalizadores con banda prohibida estrecha y banda prohibida amplia. El resultado es la obtención de un fotocatalizador con niveles de energías adecuados.

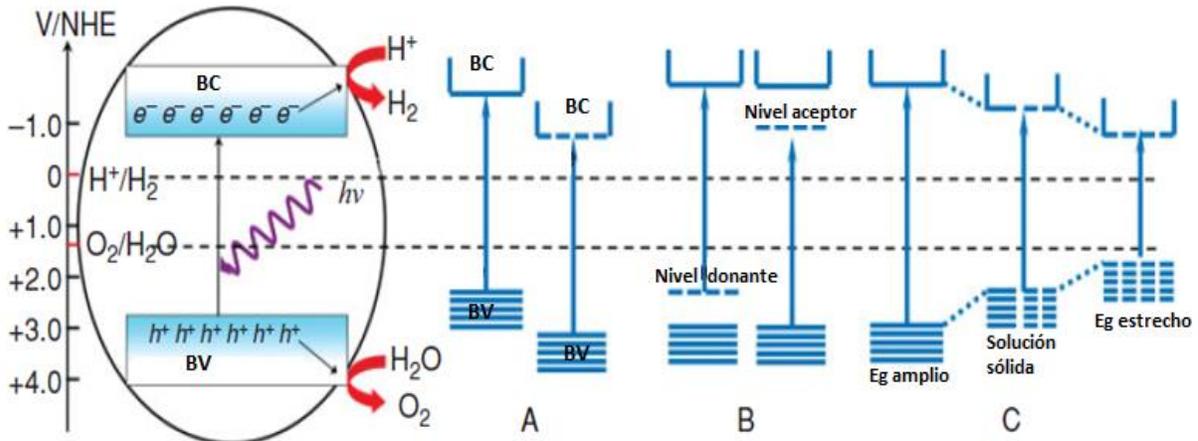


Figura 1.3. Estrategias para el mejoramiento de materiales fotocatalíticos [12]. Tipo A: formación de materiales de tipo composito. Tipo B: formación de materiales dopados.

Tipo C: formación de materiales de solución sólida.

A continuación se describe con más detalle el proceso de mejoramiento de la actividad fotocatalítica en materiales composito [20, 21]. El principio básico de materiales composito es el contacto directo ente dos o más semiconductores. Para el caso de la unión de dos materiales, la heterounión puede ser clasificada en tres tipos dependiendo de las posiciones de la BV y BC de sus formadores, como se representan en la Figura 1.4.

En la heterounión tipo 1, la posición de la BV del semiconductor 1 está por debajo del semiconductor 2, y la BC del semiconductor 1 está por arriba de la BC del semiconductor 2. Cuando los e^- y h^+ son fotogenerados, los e^- pueden ser transferidos desde la BC del semiconductor 1 hacia la BC del semiconductor 2, y los h^+ pueden ser transferidos de la BV del semiconductor 1 hacia la BV del semiconductor 2 (ver Figura 1.4). Así, los portadores de carga son acumulados sobre el semiconductor 2, quien no produce mejoramiento en la separación de portadores de carga, y así no mejora en la actividad

fotocatalítica. Sin embargo, este tipo de heterouniones es bastante común, por ejemplo en el sistema GaAs-AlGaAs [22].

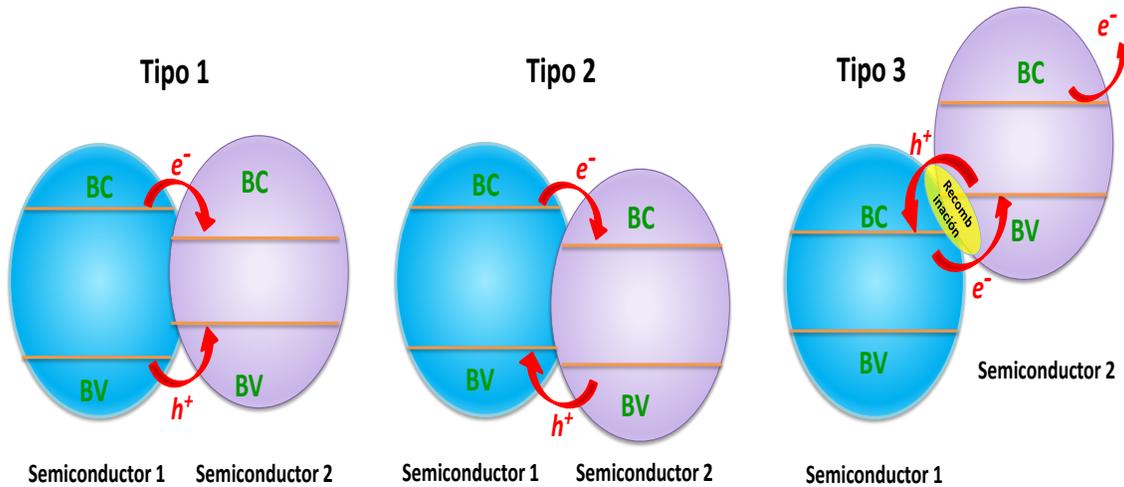


Figura 1.4. Tipos de heterouniones en semiconductores.

En la heterounión tipo 2 proporciona las posiciones óptimas de las bandas de valencia y de conducción para la eficiente separación de los portadores de carga conduciendo al mejoramiento de la actividad fotocatalítica. La BC del semiconductor 2 es inferior a la del semiconductor 1, sin embargo, la BV del semiconductor 1 tiene un valor superior al del semiconductor 2, ver Figura 1.4. Como resultado, los electrones fotogenerados pueden moverse de la BC de semiconductor 1 a la BC del semiconductor 2, y los huecos fotogenerados migran inversamente, produciendo así una separación de cargas eficiente durante la iluminación, en consecuencia los portadores de carga tienen una vida útil más larga, lo que da como resultado una mayor actividad fotocatalítica. El valor de la E_g del semiconductor 1 debe ser menor que la del semiconductor 2, esto con el fin de que el material absorba más cerca en la región visible o con menor energía electromagnética.

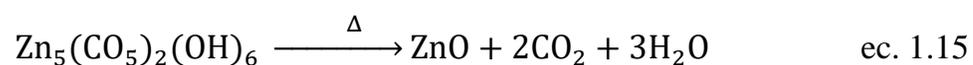
Finalmente, en la heterounión tipo 3 las posiciones de la BV y BC es igual que la heterounión del tipo 2, sólo que la de un semiconductor son más bajas que la otra, como

se puede ver en la Figura 1.4. En este caso, los e^+ y h^+ fotogenerados se recombinan fácilmente debido a la heterounión formada, por lo que la actividad fotocatalítica no es mejorada.

1.2.5 Hidrocincita: propiedades y aplicaciones

La hidrocincita es un hidroxicarbonato de zinc ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$). En la industria minera es una fuente importante para la obtención de zinc. Las características cristalográficas de la hidrocincita son las siguientes [23, 24]: presenta estructura monoclinica con parámetros de red $a= 13.62$, $b= 6.30$ y $c= 5.42$ Å; $\alpha=\gamma=90.0$ y $\beta = 95.8^\circ$.

La hidrocincita es ampliamente usada como precursor de Zn^{2+} y como plantilla para la obtención de ZnO con diferentes morfologías [25-28]. El ZnO es obtenido de hidrocincita cuando es calcinada a temperaturas mayores a 250 °C, ec. 1.15 [26, 28, 29].



Generalmente, el área específica del ZnO obtenido de la calcinación de la hidrocincita es mayor que un ZnO estándar [25]. En este trabajo, se empleó el material hidrocincita (obtenido mediante el método de precipitación) como precursor de iones Zn^{2+} para la obtención de ZnO y ZnS.

1.2.6 Óxido de zinc: propiedades y antecedentes en fotocatalisis

La estructura cristalina más estable del óxido de zinc (ZnO) es wurtzita-hexagonal y la menos estables es la blenda de zinc-cúbica. La Figura 1.5B representa tres celdas unitarias de wurzita, donde los iones S^{2-} son reemplazados por iones O^{2-} [30, 31]. La coordinación

tanto del O^{2-} como del Zn^{2+} es tetraédrica. La Tabla 1.3 resume las características estructurales del ZnO wurtzita.

El ZnO es un material semiconductor con energía de banda prohibida de 3.2 eV [32]. Debido a sus propiedades es ampliamente estudiado como catalizador, fotocatalizador, celdas solares, sensores biológicos y bioquímicos, etc. [27, 33]. Las posiciones de la BC y BV con respecto a los potenciales de reducción de H^+ y oxidación del agua hace de este material un buen candidato para emplearlo como fotocatalizador en procesos de oxidación, ver Figura 1.6. En fotocatálisis el ZnO es usado tanto para la eliminación de compuestos orgánicos [34-36] como para la producción de H_2 [33]. El ZnO puede ser obtenido a partir de una gran variedad de métodos, tales como electrodeposición, sol-gel, hidrotermal, microondas, etc. [33, 37].

1.2.7 Sulfuro de zinc: propiedades y antecedentes en fotocatálisis

El ZnS es un material que presenta dos estructuras cristalinas: cúbica o blenda de zinc (esfalerita) y hexagonal (wurtzita) [38], sus energías de banda prohibida son 3.72 y 3.77 eV, respectivamente [39]. El polimorfo blenda de zinc (Figura 1.5A), tiene una estructura cúbica cuya celda unidad los iones S^{2-} forma una red cúbica centrada en la caras (c.c.ca.) [30, 31]. La mitad de los intersticios tetraédricos de un empaquetamiento c.c.ca. de átomos de azufre están ocupados por zinc. El número de coordinación (n.c.) del azufre es igual al del zinc (n.c.=4).

La wurtzita es el segundo polimorfo del ZnS, en contraste con la simetría cúbica de blenda de zinc, la wurtzita presenta empaquetamiento hexagonal compacto (e.h.c) [30, 31]. En las tres celdas unitarias que se muestran en la Figura 1.5B, los 12 iones localizados en los sitios de las esquinas conforman un prisma hexagonal. La geometría

tanto del zinc como del azufre es tetraédrica, y una celda unitaria en la que Zn^{2+} y S^{2-} son intercambiadas, con respecto a la Figura 1.5B, es igualmente válida. La Tabla 1.3 resume las características estructurales de los dos polimorfos del ZnS.

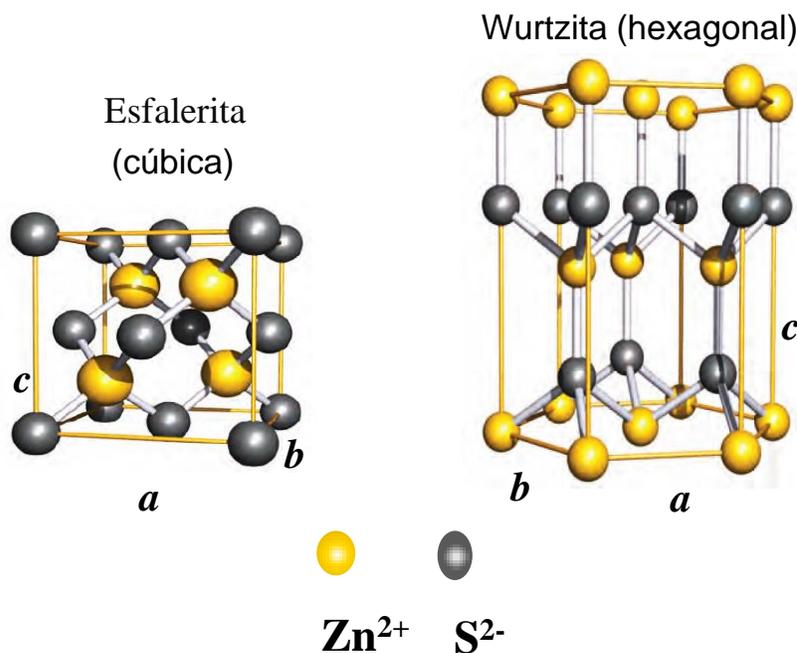


Figura 1.5. A) Celda unitaria de esfalerita y B) tres celdas unitarias de wurtzita conforman un prisma hexagonal [31].

Tabla 1.3 Características estructurales del ZnS (esfalerita y wurtzita) y ZnO (wurtzita).

Compuesto	Estructura	Empaquetamiento	Parámetros de red				
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)
ZnS	esfalerita	c.c.ca.	5.41	5.41	5.41	90	90
ZnS	wurtzita	e.h.c.	3.88	3.88	6.33	90	120
ZnO	wurtzita	e.h.c.	3.25	3.25	5.21	90	120

La estructura esfalerita es la fase que presenta la menor estabilidad térmica (hasta 400 °C) mientras que la estructura wurtzita es el polimorfo el que tiene la mayor estabilidad térmica (>1000 °C) [40]. La descomposición térmica de ZnS a ZnO se muestra en la siguiente ecuación química.



El ZnS es ampliamente estudiado debido a sus múltiples aplicaciones tales como: diodos de emisión de luz (LED's), sensor de gases, fotocatalisis, celdas solares, etc. [39]. ZnS es sintetizado mediante una gran variedad de métodos, como: solvotermal, hidrotermal, microondas, evaporación termal, coprecipitación, etc. Entre los precursores de iones Zn^{2+} para la obtención de ZnS se han usado sal de zinc [41], ZnO [6, 9], entre otros [42], obteniendo una gran variedad de formas tales como alambres, barras, tubos, cintas, en forma de hoja, flor, etc., a escala nanométrica [39, 42], cada una de ellas con propiedades físicas y químicas propias.

El ZnS es un material con una energía de banda prohibida relativamente grande (3.7 eV), las posiciones de la BC y BV con respecto a los potenciales de reducción del H^+ y oxidación del agua hace de este un buen candidato tanto para reducir y oxidar la molécula del agua, ver Figura 1.6 [43]. Es por ello que el ZnS es usado tanto para la generación de H_2 como para la oxidación de especies orgánicas en medio acuoso vía fotocatalítica [44, 45].

Entre los primeros trabajos donde emplearon al ZnS como fotocatalizador para la producción de H_2 vía fotocatalítica fueron realizados por Shozo Yanagida [46] y Jean-Francois Reber [4] a principios de los años 80's. Concluyeron que el ZnS es capaz de producir H_2 vía fotocatalítica empleando luz UV (sin el uso de un cocatalizador) y empleando agentes de sacrificio tales como MetOH, EtOH, soluciones electrolitos como S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y H_2PO_2^- . El uso de soluciones electrolitos se usa con el fin de atrapar

los huecos generados durante el proceso de reacción provocando así que disminuya la recombinación del par e^-h^+ fotogenerados. Por otro lado, los sulfuros metálicos, como es el caso del ZnS, tiende a fotocorroerse durante la reacción fotocatalítica [47, 48], reduciendo su eficiencia en la producción de H_2 . Algunas estrategias para mantener o mejorar la actividad fotocatalítica del ZnS han sido empleadas, como el dopaje con cobalto y nitrógeno [47, 49], formación de compositos (ZnS-ZnO, ZnS-CdS) [50-52], adición de un cocatalizador [4], etc.

1.2.8 Composito ZnS-ZnO: propiedades y antecedentes en fotocatalisis

La formación del composito ZnS-ZnO ha mostrado tener mejores propiedades fotocatalíticas en la eliminación de compuestos orgánicos (como rojo básico 2 ($C_{20}H_{19}ClN_4$), 4-clorocatecol ($C_6H_5ClO_2$), fucsina ácida ($C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$), 4-clorofenol (C_6H_5ClO), etc.) comparados con ZnS y ZnO [53-56]. De igual manera, la actividad fotocatalítica se ve mejorada en la producción de H_2 mediante la disociación de H_2O empleando diferentes agentes de sacrificio ya sea mediante luz UV [47, 53] o con luz visible [51]. La Figura 1.6 muestra el diagrama del posicionamiento de las BV y BC, y la representación del proceso de separación del par e^-h^+ en el composito ZnS-ZnO. La heterounión formada entre ZnS y ZnO es de tipo 2, como se describe en la sección 1.2.4.

La actividad fotocatalítica de los materiales se ve fuertemente influenciada por el método de síntesis y sus precursores. Como se mencionó anteriormente, la hidrocincita puede ser empleada como precursor de iones Zn^{2+} para obtener el ZnO. Realizando una revisión bibliográfica no se encontró en la literatura la obtención de ZnS y materiales compositos ZnS-ZnO partiendo del precursor hidrocincita, lo que hace de esta investigación novedosa.

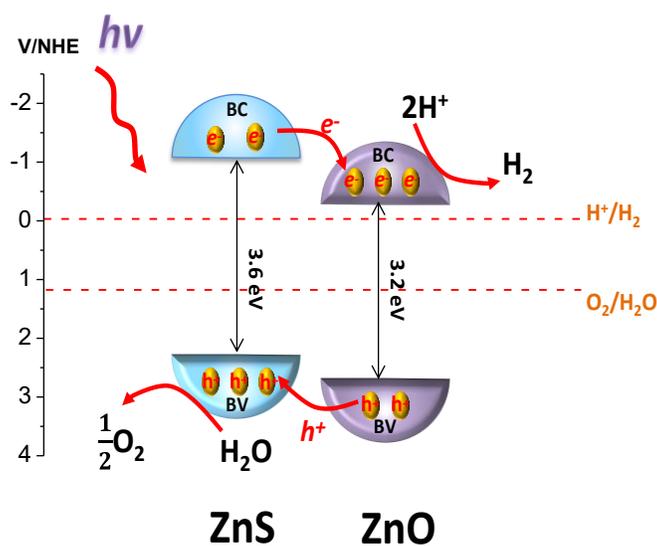


Figura 1.6. Esquema de la representación del proceso de separación de cargas en el compuesto ZnS-ZnO [57].

1.2.9 Métodos de síntesis

1.2.9.1 Precipitación y coprecipitación

Mediante estos métodos de síntesis el componente deseado se precipita de la solución. La formación del precipitante a partir de una fase líquida homogénea puede ocurrir como resultado de transformaciones físicas (cambio de temperatura o de solvente, evaporación de solvente), pero más a menudo es determinado mediante procesos químicos (adición de ácidos o bases, uso de agentes para la formación de complejos). En la mayoría de los casos, la formación de una nueva fase sólida en un medio líquido resulta a partir de dos procesos elementales que ocurren simultáneamente [58]. (1) Nucleación: formación de partículas elementales más pequeñas que son estables bajo las condiciones de precipitación, y (2) crecimiento y aglomeración de las partículas. La saturación, el pH, la

temperatura de los reactivos, presencia de impurezas y método de precipitación determina la morfología, la textura y la estructura de los precipitantes. Cuando un óxido metálico de un sólo componente (como ZnO) es obtenido de la descomposición térmica de su hidróxido metálico es llamado precipitación, mientras que un óxido metálico de dos o más componentes (como ZnO-Al₂O₃) es obtenido del mismo procedimiento descrito anteriormente es llamado coprecipitación [58, 59]. Los catalizadores basados en más de un componente se pueden preparar fácilmente mediante este método.

Ventajas:

- El método consiste de pasos simples.
- El tamaño de partícula y composición son fáciles de controlar.
- Hay varias posibilidades para modificar los estados superficiales y homogeneidad de las partículas.
- Se obtiene alto rendimiento.
- No se requiere de equipos costosos y de difícil operación.

Todos estos hechos hacen de este método accesible para la obtención de catalizadores con un bajo costo de producción.

1.2.9.2 Síntesis hidrotérmal y solvotérmal

El proceso hidrotérmal es una técnica en la que un material se recristaliza o se sintetiza químicamente a partir de sus precursores disueltos en agua y es colocado en un recipiente cerrado para ser calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica [60, 61]. Cuando se emplea otro solvente (diferente al agua) como amoníaco, metanol, hidracina, etc., se le llama proceso solvotérmal.

Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Obtener ZnS y compositos ZnS-ZnO con actividad fotocatalítica sintetizados mediante la sulfuración total y parcial de hidrocincita por el método hidrotermal o solvotermal, y explicar su comportamiento fotocatalítico en la producción de H₂ mediante las diferentes técnicas de caracterización.

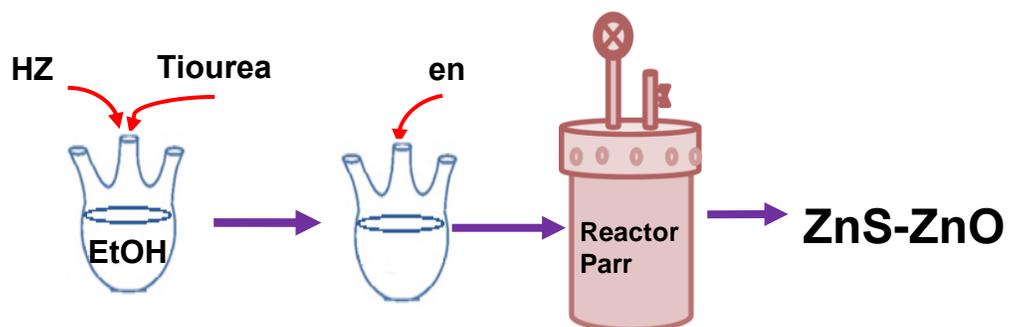
1.3.2 Objetivos específicos

- Estudiar si existe alguna diferencia del ZnS obtenido mediante la sulfuración de hidrocincita con respecto al ZnS obtenido de ZnO y Zn(NO₃)₂, por el método hidrotermal y solvotermal.
- Estudiar el efecto de la sulfuración parcial de hidrocincita para la obtención de materiales composito ZnS-ZnO.
- Explicar el comportamiento fotocatalítico de los materiales con ayuda de las diferentes técnicas de caracterización: DRX, FT-IR, UV-Vis de sólidos, TGA, fisisorción de N₂,

SEM, EDS, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y potencial de circuito abierto (OCP).

- Realizar los primeros ciclos de reacción de producción de H_2 para los mejores materiales con el fin de determinar su estabilidad fotocatalítica.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL



2.1 Síntesis de los materiales

La Tabla 2.1 resume las características de los solventes y reactivos empleados en la síntesis de los materiales estudiados.

Tabla 2.1 Solventes y reactivos empleados en la síntesis de los diferentes materiales.

Nombre de los reactivos	Formula química	Marca	% Pureza
Agua destilada	H ₂ O	--	--
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Meyer	96.0
Nitrato de zinc	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	J.T.Baker	96.6
Urea	NH ₂ CONH ₂	Reasol	99
Tiourea	CH ₄ N ₂ S	Reasol	99
Etilendiamina	C ₂ H ₈ N ₂	Aldrich	>99

2.1.1 Síntesis de los precursores de iones Zn²⁺: hidrocincita y ZnO

A continuación se describe el procedimiento de síntesis de hidrocincita (HZ) y ZnO, que fueron empleados como precursores de iones Zn²⁺ para la obtención de ZnS.

El material hidrocincita se sintetizó mediante el siguiente procedimiento. A temperatura ambiente, en un matraz de vidrio se disolvió 0.34 mol de nitrato de zinc en 600 mL de agua destilada. Subsecuentemente, se adicionó urea para la formación de carbonatos (relación molar de Zn:urea=1:3). Posteriormente, la solución homogénea transparente se calentó hasta su punto de ebullición (92 ± 2 °C) con agitación vigorosa y se mantuvo a reflujo por 72 h. El precipitado obtenido se lavó con agua caliente (90 °C) y

posteriormente se secó a 90 °C por 48 h; el material obtenido se pulverizó con un mortero de ágata y se le nombró como **HZ**. El **ZnO** se obtuvo a partir de la calcinación del material **HZ** a 400 °C, esta temperatura de calcinación se eligió con base en su análisis termogravimétrico (TGA), ver Figura 3.2.

2.1.2 Síntesis de ZnS mediante el método solvo e hidrotermal. Efecto del precursor de iones Zn^{2+} : **HZ**, **ZnO** y **Zn(NO₃)₂**

La síntesis de los materiales cuyos resultados se muestran en el Capítulo 4 se detalla a continuación. Para una síntesis típica de ZnS se siguió el siguiente procedimiento. En un matraz de vidrio se colocó 1.0 g de **HZ** (1.9×10^{-3} mol de hidrocincita) junto con 100 mL de EtOH, posteriormente se adicionó tiourea (9.5×10^{-3} mol) como fuente de azufre, a una relación molar de $S^{2-}/Zn^{2+} = 1.0$. La mezcla se sonicó por 3 h, se ajustó el pH entre 11.5-12.0 con etilendiamina (≈ 0.5 mL) y se colocó en un reactor Parr a una temperatura de 140 °C por 10 h con agitación de 350 rpm. Pasado las 10 h el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente y finalmente se filtró y se lavó con 300 mL de EtOH y 300 mL de agua. El material obtenido se secó a 90 °C por 24 h y se pulverizó en un mortero de ágata. A este material se le nombró **S-HZ**. Mediante el mismo procedimiento descrito anteriormente se sintetizaron otros ZnS usando **ZnO** y nitrato de zinc como fuente de iones Zn^{2+} , a estos materiales se les etiquetaron como **S-ZO** y **S-NZ**, respectivamente. Por último, se sintetizaron otros dos materiales de ZnS por el mismo procedimiento empleando los materiales **HZ** y **ZnO**, y cambiando el solvente EtOH por agua desionizada, a estos materiales se les nombraron **H-HZ** y **H-ZO**, respectivamente. La Tabla 2.2 resume las características de los ZnS sintetizados a partir de los diferentes precursores y solventes.

Tabla 2.2 ZnS sintetizado a partir de diferentes precursores de iones Zn^{2+} .

Precursor de iones Zn^{2+}	Relación molar teórica $\text{S}^{2-}/\text{Zn}^{2+}$	Solvente	Nombre del material
HZ	1/1	EtOH	S-HZ
ZnO	1/1	EtOH	S-ZO
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1/1	EtOH	S-NZ
HZ	1/1	H_2O	H-HZ
ZnO	1/1	H_2O	H-ZO

2.1.3 Síntesis de compositos ZnS-ZnO mediante la sulfuración parcial de HZ por el método solvotermal

La síntesis de los materiales cuyos resultados se muestran en el Capítulo 5 se describe a continuación. Los compositos ZnS-ZnO se sintetizaron mediante la sulfuración parcial de la hidrocincita (**HZ**) a partir del procedimiento descrito en la sección 2.1.2 usando EtOH como solvente a una temperatura de síntesis de 140 °C y 10 h de reacción. Para la obtención de los materiales compositos ZnS-ZnO se varió la relación molar de iones $\text{S}^{2-}/\text{Zn}^{2+}=\text{X}$, donde X es igual a 0.2, 0.5, 0.7 y 1.0. Estos materiales fueron nombrados como **ZS_X**, donde el subíndice X representa la relación molar de $\text{S}^{2-}/\text{Zn}^{2+}$. La Tabla 2.3 resume los compositos ZnS-ZnO sintetizados.

Tabla 2.3. Compositos ZnS-ZnO obtenidos a partir de la sulfuración parcial de HZ.

Precursor de Zn ²⁺	Relación molar teórica de S ²⁻ /Zn ²⁺	Nombre del material
HZ	0.2	ZS _{0.2}
HZ	0.5	ZS _{0.5}
HZ	0.7	ZS _{0.7}
HZ	1.0	ZS

2.2 Técnicas empleadas en la caracterización de los materiales

Los materiales se caracterizaron mediante diferentes técnicas empleando los diferentes equipos que se mencionan a continuación, con el fin de poder explicar y entender el comportamiento fotocatalítico en la producción de H₂.

Difracción de RX

La caracterización de DRX de los materiales se llevó a cabo en un difractómetro marca Bruker D2 con radiación Cu-K α . Los patrones de DRX se realizaron en un intervalo de 2 theta de 10 a 80°, usando un paso de 0.01° y un tiempo de 0.6 s por paso.

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los materiales se realizaron de 25 a 700 °C (10 °C/min) en atmósfera de aire empleando un analizador térmico simultaneo (STA-1000).

Análisis de adsorción-desorción de N₂

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se realizaron en un equipo Quantachrome Autosorb-3B. Previo a la adsorción de nitrógeno a 77 K (-196 °C) las muestras fueron desgasificadas en vacío a una temperatura de 120 °C. Para determinar el área específica se utilizó el método BET (ec. A.2).

Espectroscopía infrarroja

El equipo utilizado para esta técnica de caracterización fue un espectrómetro de IR Shimadzu IR-400 FTIR equipado con un modulador ATR; los espectros infrarrojos fueron realizados en número de onda de 4000-550 cm⁻¹.

Espectroscopía UV-Vis de sólidos

Los espectros de los materiales se obtuvieron con un espectrofotómetro Varian Cary-100 equipado con una esfera de integración. El intervalo de medición se realizó de 200 a 600 nm a temperatura ambiente usando BaSO₄ como blanco.

Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersa

La caracterización morfológica de los materiales se llevaron a cabo usando un microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-7600F con un voltaje de operación de 20 kV equipado con un espectrómetro dispersor de energía de rayos X (Oxford X-Max) para el análisis elemental de las muestras.

Caracterización foto-electroquímica

Con el fin de explicar el comportamiento de la actividad fotocatalítica de los materiales ZS_x obtenidos de la sulfuración parcial de hidrocincita, algunas pruebas fotoelectroquímicas se realizaron: espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en ingles), potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en ingles) y curvas Mott-Schottky.

Las caracterizaciones electroquímicas (EIS y OCP) se realizaron en una celda convencional de tres electrodos. Para preparar las películas de las muestras fotocatalíticas se siguió el siguiente procedimiento. 100 μL de una suspensión de catalizador ZS_x (30 mg mL^{-1}) en EtOH fue depositado sobre un substrato cubierto de ITO “*Indium Thin Oxide*” (Aldrich, $R_s=15\text{-}25 \Omega \text{ cm}^{-2}$) de 2.5 X 2.5 cm, que fue colocado en un sistema rotatorio a 1000 rpm durante 30 s. Las películas fotocatalíticas se secaron a 80 °C durante 2 h para evaporar el solvente. Por último, un área cuadrada de 0.5 X 0.5 cm se delimitó para realizar las mediciones fotoelectroquímicas en una solución electrolito de 0.03 M de KClO_4 (empleando agua-MetOH, 1:1 vol.). Previo a las mediciones, se burbujeó N_2 por 15 min. La iluminación se realizó usando una lámpara de mercurio (100 W).

Las propiedades semiconductoras se estimaron a partir de las gráficas Mott-Schottky. Las mediciones se realizaron en un potencióstato/galvanostato E&GG-PAR modelo 283.

2.3 Evaluación fotocatalítica de los materiales

La evaluación fotocatalítica de los materiales se llevó a cabo en un reactor de vidrio en la que se colocó 200 mL de una solución MetOH-agua (1:1 en vol.) y 0.1 g de fotocatalizador. Dentro del reactor se encuentra un tubo de cuarzo donde se colocó una lámpara UV que emite una longitud de 254 nm, ver Figura 2.1. La intensidad de la lámpara empleada fue 6.0 mW cm^{-2} (medida con un radiómetro a una longitud de onda de 254 nm) con una área efectiva de 19.76 cm^2 . La reacción se llevó a cabo durante 5 h (durante este tiempo se mantuvo en agitación a 350 rpm) y entre cada hora se recirculó el gas producido mediante una bomba. Para cuantificar el H_2 producido se empleó un cromatógrafo de gases Shimadzu. Antes de cada reacción el sistema se purgó con N_2 . Una reacción de fotólisis (sin catalizador) fue realizada con el fin de compararla con los materiales sintetizados.

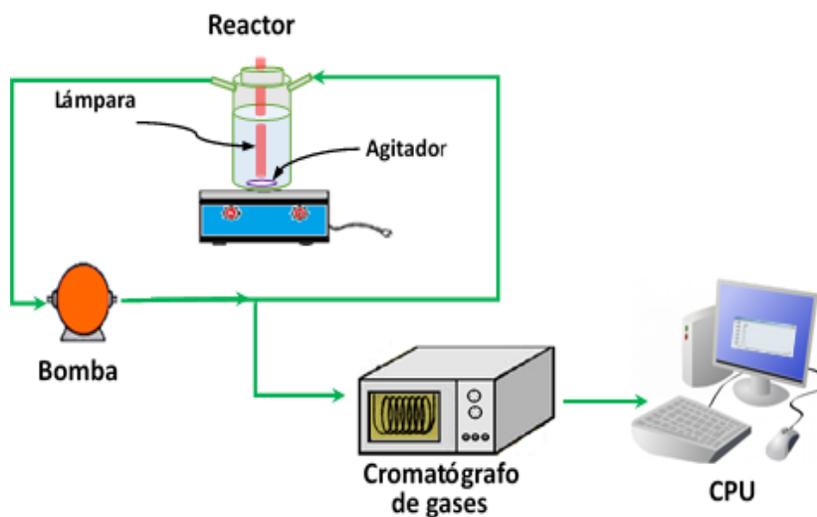


Figura 2.1. Representación del sistema empleado para la producción de H_2 vía fotocatalítica.

Con el fin de conocer la estabilidad fotocatalítica de los materiales más activos se reutilizo el material cuatro veces utilizando la misma solución MetOH-Agua. Entre cada ciclo de reacción, el sistema se purgo con N_2 por 10 minutos con el fin eliminar el H_2 producido. En todas las reacciones el reactor se colocó en baño maría a una temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$.

**CAPÍTULO 3. RESULTADOS DE
CARACTERIZACIÓN DE HZ Y DE ZnO COMO
PRECURSORES DE IONES Zn²⁺**

3.1 Difracción de RX

El hidroxicarbonato de zinc ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) sintetizado mediante el método de precipitación y secado a 90 °C fue caracterizado por DRX. El espectro de DRX del material **HZ** fue característico al de un material cristalino con planos de difracción correspondientes a la hidrocincita monocíclica (JCPDS No. 540047), ver Figura 3.1. Cuando **HZ** es calcinado a 400 °C (temperatura elegida a partir del TGA, sección 3.2), el material presentó una descomposición térmica formando ZnO (ec. 1.15), como lo demuestra el DRX (Figura 3.1), con estructura hexagonal correspondiente a la fase cincita (JCPDS No. 361451). Es claro que los picos de DRX asociados con la **HZ** no fueron observados, esto indica que el material **HZ** se transformó totalmente a ZnO. Estos resultados concuerdan con lo reportado en otros trabajos [29, 62].

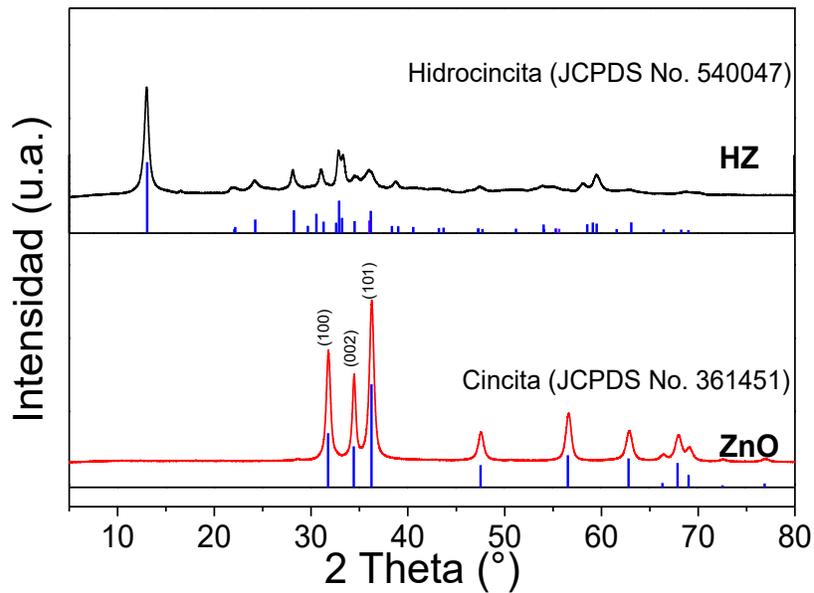


Figura 3.1. Difractogramas de RX de los materiales **HZ** y **ZnO**.

3.2 Análisis termogravimétrico

El $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ se descompone térmicamente generalmente entre 200-290 °C [62], en nuestro caso el material **HZ** presentó descomposición entre 150 a 270 °C con una pérdida de masa 22.4 %, Figura 3.2. A temperaturas mayores de 270 °C presentó una pequeña pérdida de masa (1.3 %) que es debido a la eliminación de CO_3^{2-} residuales aun presente en el material [63]. La pérdida total de masa fue de 23.7 % que es muy similar a otros trabajos reportados [62] y a lo calculado teóricamente.

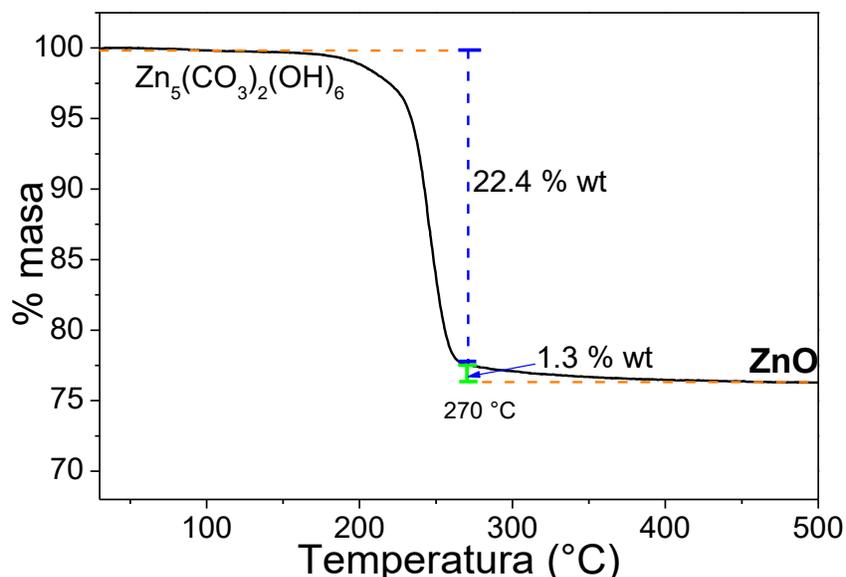


Figura 3.2. Termograma del material **HZ**.

3.3 Espectroscopía infrarroja

La Figura 3.3A muestra los espectros FT-IR de **HZ** y de **ZnO**, la banda centrada a 3325 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo. Bandas muy intensas se presentan entre $1550\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los diferentes modos vibracionales del grupo carbonato [64]. Las bandas centradas en 1550 , 1496 y 1384 cm^{-1}

corresponden a las vibraciones de C=O, C-O y CO_3^{2-} , respectivamente. La banda centrada en 1041, 829 y 701 cm^{-1} corresponden a los diferentes modos vibraciones del grupo carbonato. Cuando **HZ** es calcinado a 400 °C, las bandas vibracionales correspondientes a las vibraciones del grupo carbonato e hidroxilo (O-H) son prácticamente eliminados, y en su lugar aparece una banda bien definida en 548 cm^{-1} , correspondiente al modo vibracional de estiramiento de Zn-O [63], indicando la presencia de ZnO, como se comprobó por DRX, Figura 3.1.

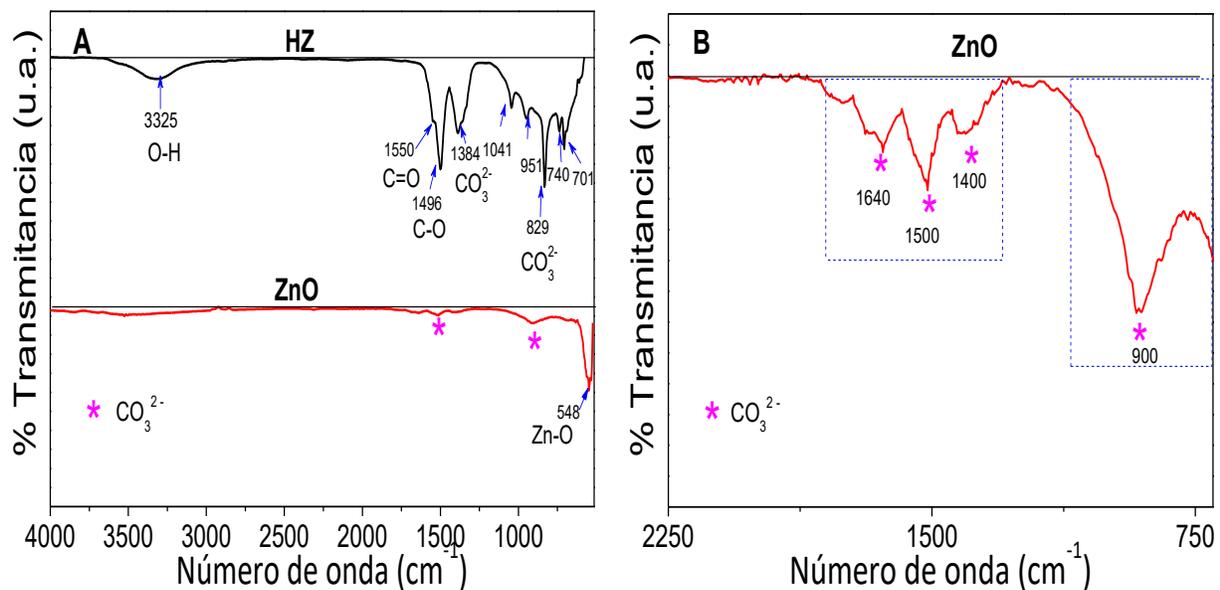


Figura 3.3. A) Espectros FT-IR los materiales **HZ** y **ZnO**. B) Acercamiento del espectro FT-IR del material **ZnO**.

La Figura 3.3B muestra el acercamiento del espectro FT-IR del material **ZnO** entre 2250 a 750 cm^{-1} . Entre 1800-1300 cm^{-1} y 1100-750 cm^{-1} se pueden observar diferentes bandas vibraciones. Estas bandas corresponden a los grupos CO_3^{2-} residuales después de la calcinación del material **HZ**, lo que quiere decir que pequeñas cantidades de iones carbonatos se encuentran fuertemente enlazados en la superficie del material **ZnO**, aun cuando el material se calcinó a 400 °C, como lo demuestra los resultados de TGA, ver

sección 3.2. En otros trabajos similares indican que estos carbonatos residuales aún pueden ser observados por FT-IR aun cuando el material es calcinado a 500 °C [63].

3.4 Análisis de adsorción-desorción de N_2

La Figura 3.4 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Los materiales presentaron isotermas tipo IV(a) correspondientes a materiales mesoporosos con ciclo de histéresis tipo H3 que corresponden a materiales en forma de placas pero con tamaños no uniformes [65]. El área específica de **HZ** y de **ZnO** fue de 28 y 44 m^2g^{-1} , respectivamente. El proceso de transición de fase de **HZ** a **ZnO** incrementa el área específica, posiblemente debido a la formación de nuevos poros.

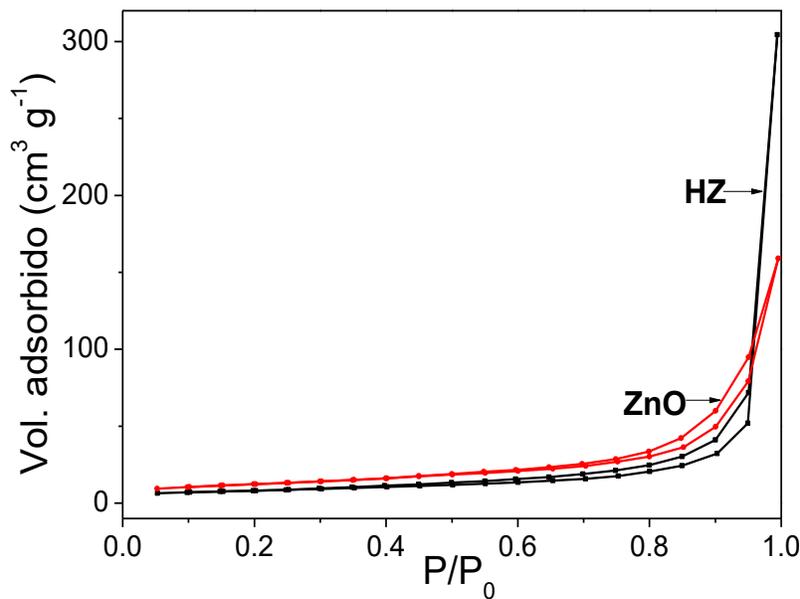
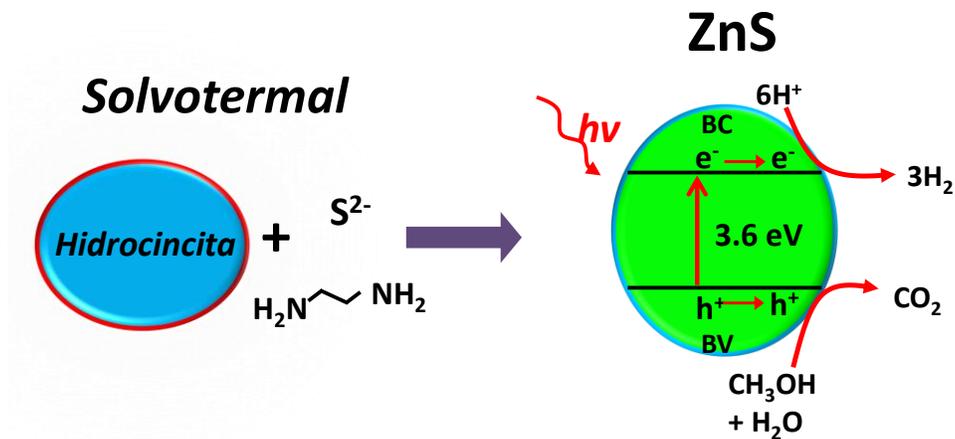


Figura 3.4. Isotermas de fisorción de N_2 de los materiales **HZ** y **ZnO**.

**CAPÍTULO 4. RESULTADOS DE ZnS
SINTETIZADO POR EL MÉTODO SOLVO E
HIDROTHERMAL. EFECTO DEL PRECURSOR DE
Zn²⁺: HZ, ZnO y Zn(NO₃)₂**



4.1 Caracterización de los materiales

Difracción de rayos X

La Figura 4.1A muestra los difractogramas de RX de los ZnS sintetizados por el método solvo e hidrotermal variando el precursor de iones Zn^{2+} (sección 2.1.2). Los patrones de DRX de los materiales **S-HZ** y **S-ZO**, que fueron preparados por el método solvotermal a partir de **HZ** y **ZnO**, mostraron sólo picos correspondientes a la fase esfalerita cúbica de ZnS (JCPDS No. 05-0566). Por otro lado, los materiales **H-HZ** y **H-ZO**, preparados a partir del método hidrotermal empleando como precursores **HZ** y **ZnO**, mostraron picos de difracción correspondientes a ZnS con fase cúbica (JCPDS No. 05-0566), y pequeños picos de ZnS con fase wurtzita hexagonal (database_code_amcsd 0015413), como lo demuestra la deconvolución en la región más intensa del DRX del material **S-ZN**, ver Figura 4.1B. Este mismo hecho sucede cuando ZnS es obtenido por el método solvotermal empleando nitrato de zinc como precursor. La formación de la fase cúbica es comúnmente obtenida cuando EtOH es usado como solvente, como ha sido reportado previamente en otros trabajos [66], y la formación de una mezcla de fases, cúbica y hexagonal, es comúnmente obtenida cuando agua o etilendiamina son usados como solventes [66, 67]. La posible explicación a esto es que cuando se emplean solventes no polares o ligeramente polares, como es el caso de EtOH o benceno, inducen la fase cúbica, mientras que el uso de solventes polares, como agua o etilendiamina, inducen a la formación de una mezcla de fase, hexagonal y cúbica [66]. Para nuestro caso la cantidad de etilendiamina empleada en la síntesis de los materiales fue sólo de ≈ 0.5 mL (0.24 % del volumen del solvente), por lo que, la formación de la mezcla de fases, cúbica y hexagonal, es atribuido principalmente al agua empleado como solvente. Con base a estos resultados el solvente y el precursor de Zn^{2+} juega un papel muy importante para la obtención de una fase deseada del ZnS.

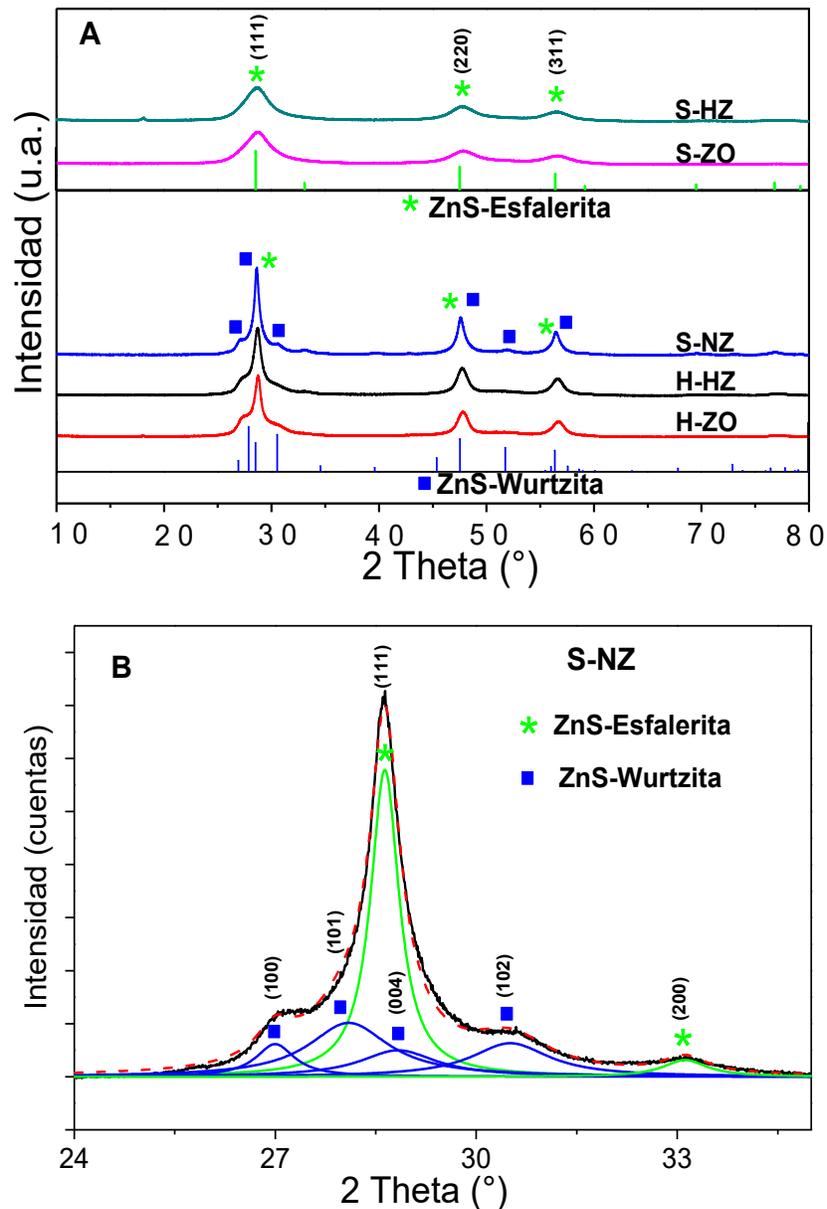


Figura 4.1. A) Difractogramas de RX de los ZnS sintetizados variando el precursor de iones Zn^{2+} y solvente. B) Deconvolución del DRX en la región más intensa del material S-NZ.

La anchura a la altura media de los picos de los materiales S-HZ y S-ZO es amplia lo que indica que se obtienen tamaños de cristales del orden de unos cuantos nanómetros [68]. La Tabla 4.1 resume el tamaño de cristal promedio (calculado por la ecuación de

Scherrer, ec. A.1) de los ZnS en dirección perpendicular al plano (111) de la fase esfalerita. Los ZnS que sólo presentaron la fase esfalerita (**S-HZ** y **S-ZO**) presentaron un tamaño de cristal promedio entre 3.1 a 3.5 nm, mientras que los materiales que presentaron una mezcla de fase, esfalerita y wurtzita, presentaron un tamaño de cristal promedio de 11.0 a 16.9 nm. El tamaño de cristal es determinante del solvente empleado en la síntesis, donde algunas de sus propiedades favorecen el crecimiento del cristal del material, como por ejemplo, para la síntesis de ZnO, a un menor valor de constante dieléctrica favorece el crecimiento del cristal [69], este mismo hecho sucede cuando la viscosidad es menor [70], ya que a una menor viscosidad hay una mayor movilidad de las partículas en la suspensión provocando así una mayor interacción entre ellas generando un crecimiento de los cristallitos formados. Con base a lo explicado anteriormente, la obtención de tamaños de cristales > 11.0 nm en los materiales **H-HZ** y **H-ZO** puede ser atribuido a que el agua presenta una menor densidad que el EtOH. Para el caso del material **S-NZ**, que también presentó tamaño de cristal mayor que los demás materiales sintetizados usando el mismo solvente (**S-HZ** y **H-ZO**), el incremento del tamaño de cristal puede deberse a que se empleó $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ como fuente de iones Zn^{2+} .

Espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos de todos los materiales (Figura 4.2) mostraron bandas vibracionales en 3300 y 1639 cm^{-1} , correspondientes al grupo vibracional O-H, la presencia de estas bandas indican que pequeñas cantidades de agua se encuentran adsorbidos en la superficie del material [71, 72], de igual manera todos los materiales presentaron una banda centrada a 630 cm^{-1} correspondiente a la vibración de Zn-S del ZnS [71, 73]. Los ZnS obtenidos a partir de **HZ** y de **ZnO** por el método solvotermal (**S-HZ** y **S-ZO**) presentaron bandas centradas en 1566 , 1350 y 1010 cm^{-1} correspondientes a

los modos vibracionales de los grupos $-NH_2$, $C=C$ y $C-N$, respectivamente, de la molécula etilendiamina [72, 74, 75]. La presencia de estas bandas indican que moléculas de etilendiamina “en” se encuentran ligadas en la superficie de los materiales formando un complejo $M(en)^{2+}$ [72, 75]. Los materiales sintetizados por el método hidrotermal (**H-HZ** y **H-ZO**) y el ZnS sintetizado a partir de nitrato de zinc (**S-NZ**) no presentaron bandas características de etilendiamina. Con base a esto, es fácil intuir que la etilendiamina tiene mayor tendencia a ligarse en la superficie del ZnS cuando la síntesis se lleva a cabo por el método solvotermal y empleando los materiales **HZ** y **ZnO** como precursores de iones Zn^{2+} . Una banda bien definida a 1022 cm^{-1} es sólo observada en los materiales **S-NZ**, **H-HZ** y **H-ZO**; la presencia de esta banda indica que alguna especie (aún sin identificar) se encuentra ligada en la superficie del material, la cual podría influir en la actividad fotocatalítica. Se ha reportado que especies ancladas en la superficie de los materiales, como es el caso de la etilendiamina, juegan un papel importante en el proceso fotocatalítico para la producción de H_2 [76, 77].

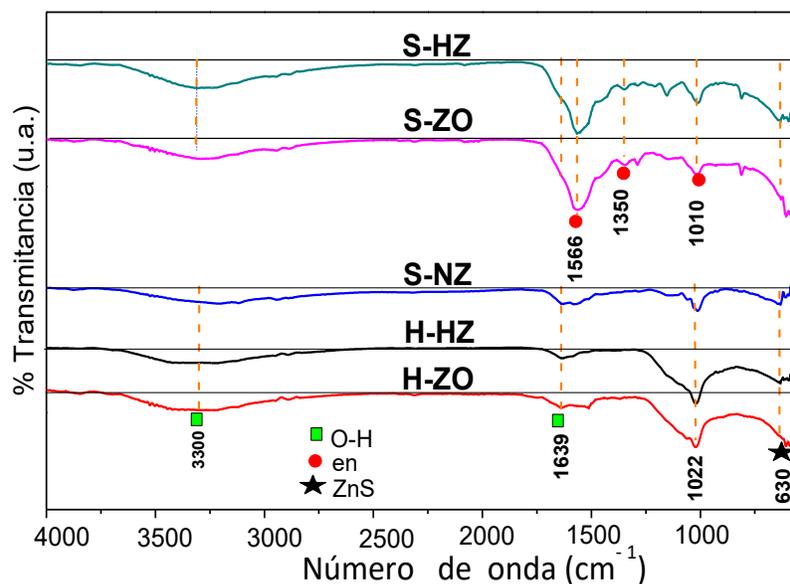


Figura 4.2. Espectros infrarrojos de los ZnS sintetizados variando el precursor de iones Zn^{2+} y solvente.

Análisis de adsorción-desorción de N_2

La Figura 4.3 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los materiales sintetizados. Todos los ZnS presentaron isoterma tipo IV correspondientes a materiales mesoporosos [65], independientemente del solvente y del precursor de Zn^{2+} empleado, Los ZnS obtenidos por el método solvotermal presentaron ciclo de histéresis tipo H4 correspondientes a partículas en forma de placas que dan lugar a poros en forma de rendijas con tamaño y forma uniforme, ver Figura 4.3A, mientras que los materiales obtenidos por el método hidrotermal presentaron ciclo de histéresis tipo H3 correspondientes a materiales en forma de placas pero con tamaño no uniformes, ver Figura 4.3B.

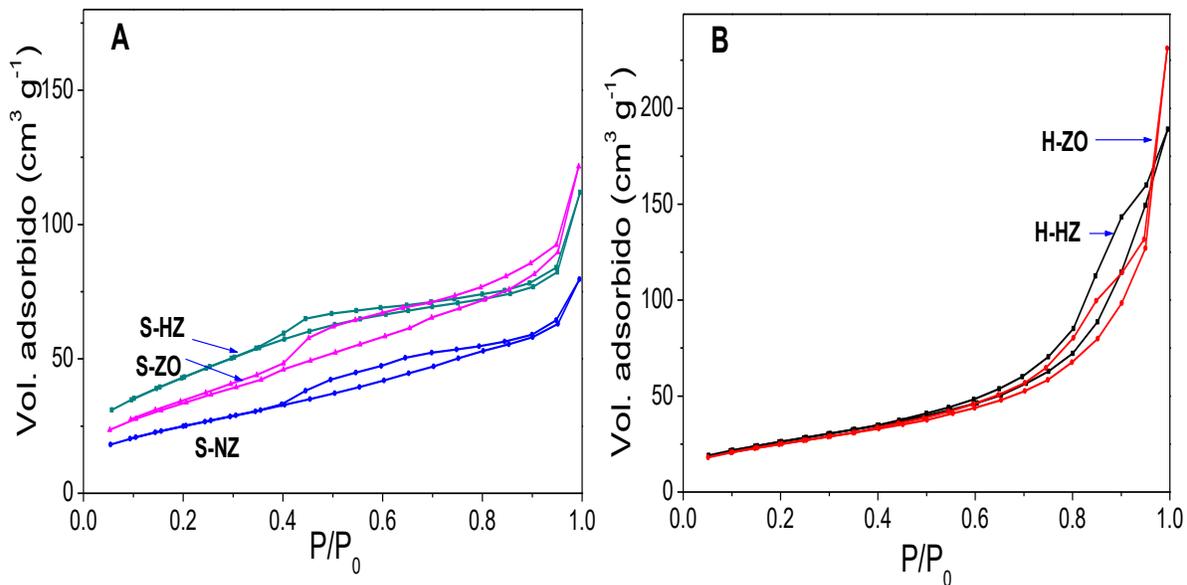


Figura 4.3. Isothermas de fisisorción de N_2 de los ZnS sintetizados por el método A) solvotermal e B) hidrotermal.

La Tabla 4.1 muestra las propiedades texturales de los ZnS sintetizados. Por el método solvotermal y empleando los precursores **HZ** y **ZnO** se obtienen áreas $\geq 124 m^2 g^{-1}$, mientras los sintetizados por el método hidrotermal se obtienen áreas $\leq 96 m^2 g^{-1}$. Esto sugiere que mediante el método solvotermal y empleando como precursor **HZ** y **ZnO** se

pueden obtener ZnS con una alta área específica. Este comportamiento puede ser atribuido al tamaño de cristal del ZnS-esfalerita, ver Tabla 4.1. A tamaños de cristales ≤ 3.5 nm se obtienen las áreas más altas, mientras que a tamaños de cristales ≥ 11.0 nm se obtienen ZnS con menor área específica. El diámetro de poro promedio se ve modificado dependiendo del solvente empleando, obteniendo alrededor de 3.3 y 12.3 nm por el método solvotermal e hidrotermal, respectivamente.

Tabla 4.1. Tamaño de cristal promedio (L), área específica (A_{BET}), diámetro de poro promedio (D_p), energía de banda prohibida (E_g) y producción de H₂ por hora y por gramo de catalizador de los materiales sintetizados.

Material	$L_{(111)}$ * (nm)	A_{BET} (m ² g ⁻¹)	D_p ^ψ (nm)	E_g (eV)	H ₂ (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)
S-HZ	3.5	160	3.4	3.6	205
S-ZO	3.1	124	3.2	3.6	114
S-NZ	16.9	91	3.4	3.5	---
H-HZ	12.1	96	12.3	3.5	---
H-ZO	11.0	91	12.3	3.5	---

* ZnS fase esfalerita

^ψ Calculado por el método BJH

Microscopía electrónica de barrido

Los estudios de microscopía electrónica de barrido, Figura 4.4, muestran las morfologías de los ZnS sintetizados. Todos los materiales, excepto el material **H-ZO**, están formados por aglomerado de diferentes tamaños. El material **H-ZO**, está formado por partículas en forma de esferas. La obtención de partículas en forma de esferas puede ser atribuida a que se empleó ZnO como fuente de Zn²⁺, ya que por el método de síntesis del ZnO generalmente se obtienen partículas con estructuras bien definidas [29] y por

consiguiente durante el proceso de sulfatación las estructuras permanecen estables [6, 78].

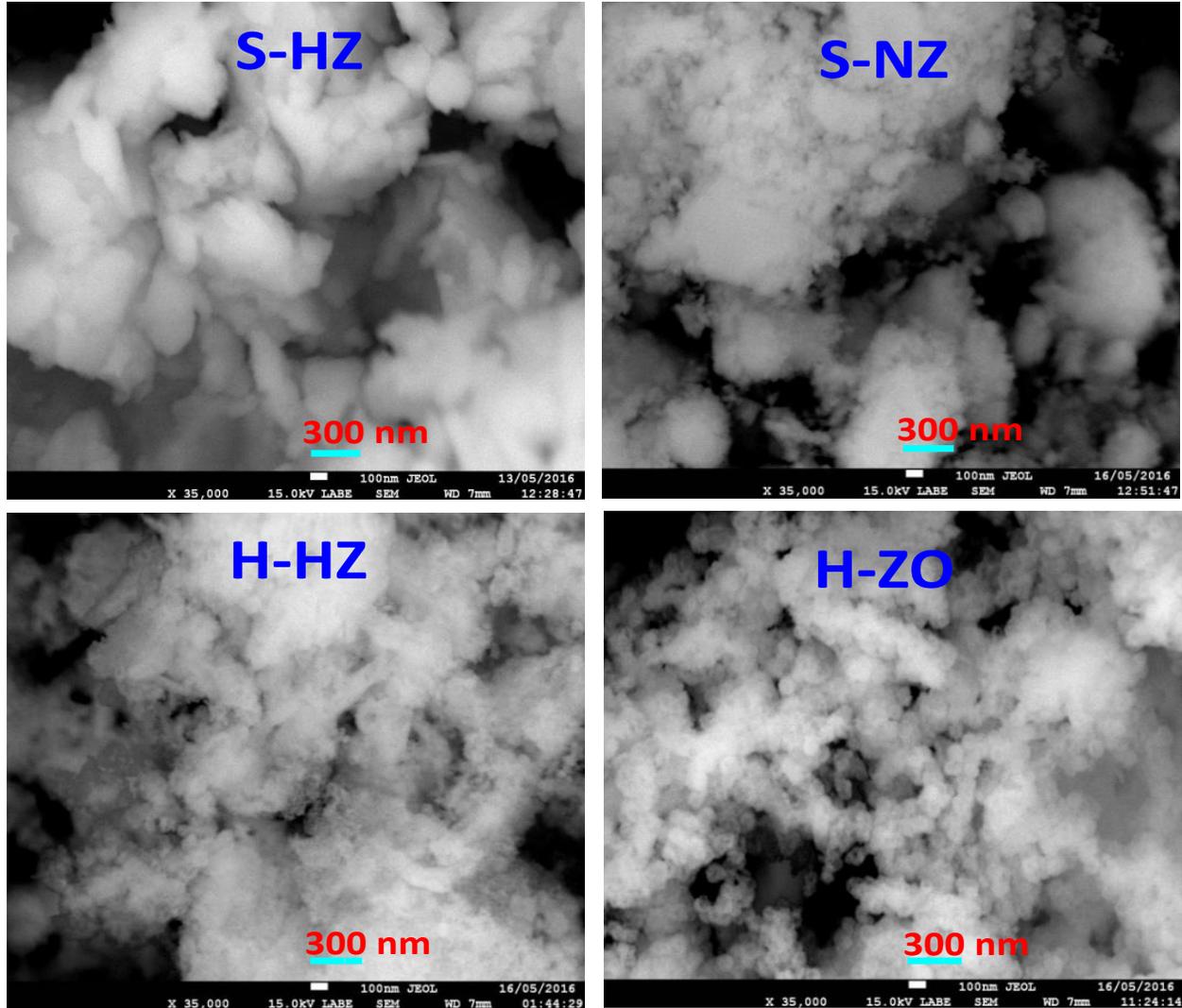


Figura 4.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los ZnS sintetizados.

Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

La Figura 4.5A muestra los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los ZnS sintetizados. Todos los materiales presentaron un borde de absorción alrededor de los 360

nm correspondiente a las transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del ZnS. Los materiales sintetizados por el método solvotermal (**S-HZ** y **S-ZO**) presentaron absorción, pero de menor intensidad, entre 360-600 nm que es debido a las moléculas de etilendiamina ligadas en la superficie del ZnS [74, 79], como lo demuestran los estudios de espectroscopía infrarroja, ver Figura 4.2.

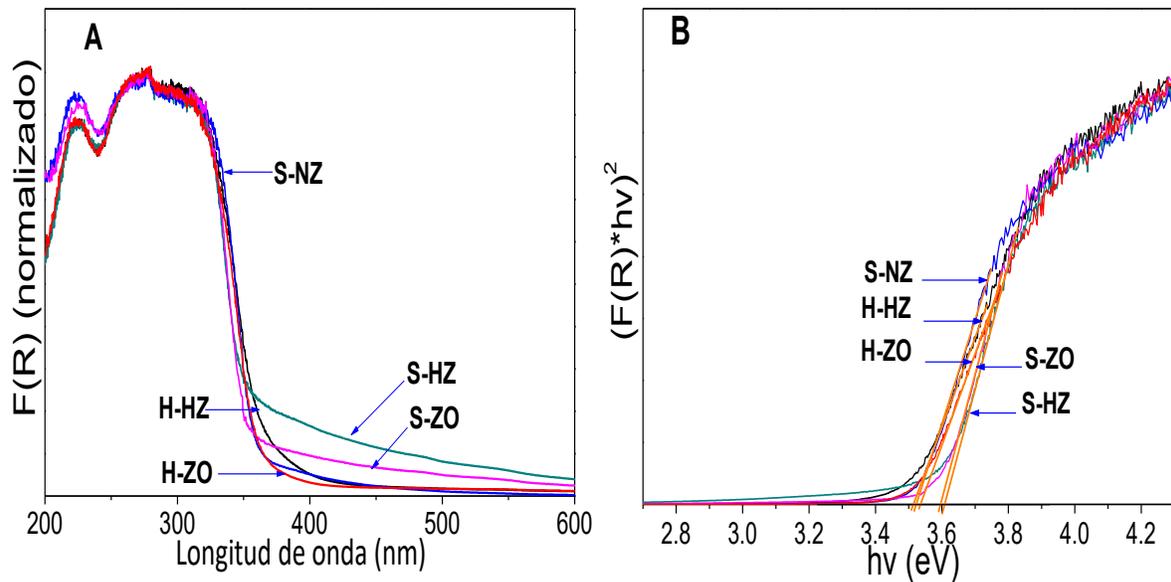


Figura 4.5. A) Espectros UV-Vis de reflectancia difusa y B) gráfica de Tauc de los ZnS sintetizados.

La energía de banda prohibida (E_g) se calculó a partir del gráfico de Tauc [80]. La Figura 4.5B muestra la gráfica $(F(R)hv)^{1/n}$ vs hv , con $n = 1/2$ para transiciones directas permitidas correspondiente al tipo de transición del ZnS [81]. El valor de la E_g puede ser calculado mediante la intersección de la recta formada en la parte lineal del gráfico con el eje de las abscisas. La Tabla 4.1 presenta los valores de la E_g para cada uno de los materiales, que es alrededor de 3.6 eV, este valor concuerda con el reportado para el ZnS [39].

4.2 Evaluación fotocatalítica de los materiales

La Figura 4.6 muestra el comportamiento fotocatalítico de los ZnS en la producción de H_2 en función del tiempo de reacción. Los materiales **S-HZ** y **S-ZO** presentaron una producción de H_2 de 165 y 120 μmol durante las primeras 5 h de reacción, respectivamente. Para los materiales **S-NZ**, **H-HZ** y **H-ZO** no presentaron actividad ya que su comportamiento es muy similar al de la reacción de fotólisis (sin catalizador). El material **S-HZ** mostró una producción de H_2 de 2.6 veces más que el de la fotólisis. Las propiedades electrónicas de todos los ZnS son muy similares, ver Figura 4.5, pero la formación de una sola fase cristalina (esfalerita cúbica, ver Figura 4.1) y la presencia de etilendiamina ligado a la superficie del material (ver Figura 4.1) podrían ser la causante de la actividad fotocatalítica, donde las moléculas de etilendiamina ligadas en la superficie actúan como sitios activos para la producción de H_2 .

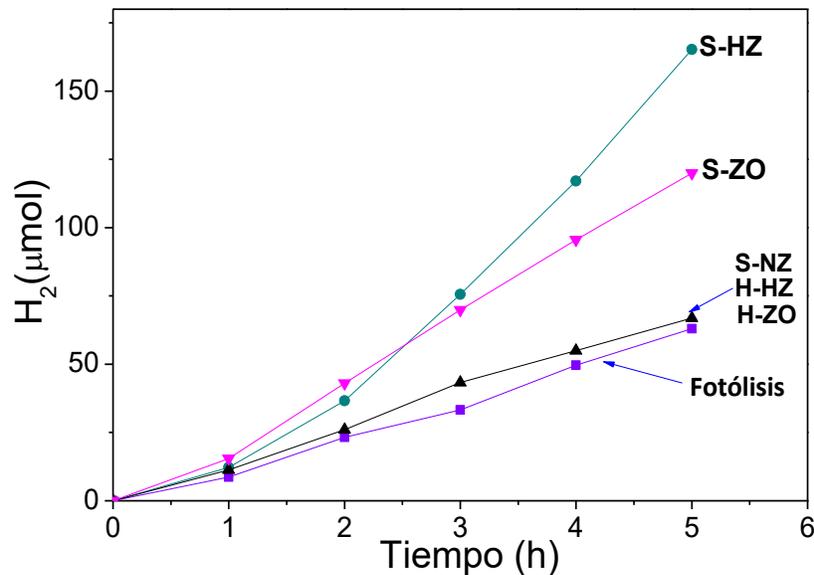


Figura 4.6. Producción de H_2 en función del tiempo de reacción empleando 0.1 g de catalizador, 200 mL de MetOH-Agua y luz UV (254 nm).

La Figura 4.7 y Tabla 4.1 muestra la producción de H_2 por hora y por gramo de catalizador de los ZnS sintetizados, donde se puede ver claramente que el material **S-HZ** produce 80 % más que el material **S-ZO**, esto puede deberse a que el ZnS obtenido de **HZ** presentó una mayor área específica que el obtenido de **ZnO**, presentando así más sitios activos para llevar a cabo el proceso de producción de H_2 .

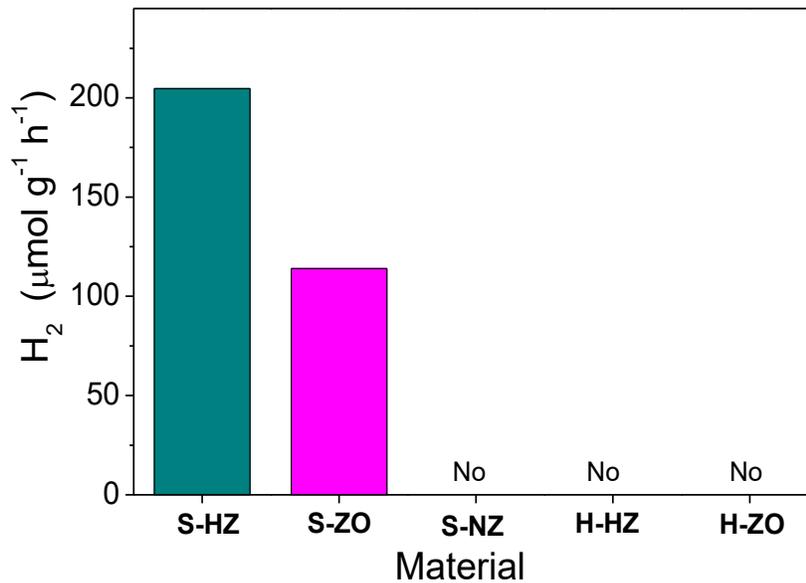


Figura 4.7 Producción de H_2 de los ZnS sintetizados.

4.3 Reutilización del material S-HZ

Con el fin de conocer la estabilidad fotocatalítica del material más activo se realizaron los primeros ciclos de reacción.

La Figura 4.8 muestra los cuatro ciclos de reacción del material **S-HZ**. La cantidad de H_2 producido se mejora conforme aumenta el número de ciclos, incrementando 3.4 veces más entre el primero y el cuarto ciclo. Este comportamiento nos indica que en el material

S-HZ se forma nuevos sitios que probablemente propician el mejoramiento de la actividad fotocatalítica, ver sección 4.4, como lo demuestra la caracterización después del cuarto ciclo de reacción.

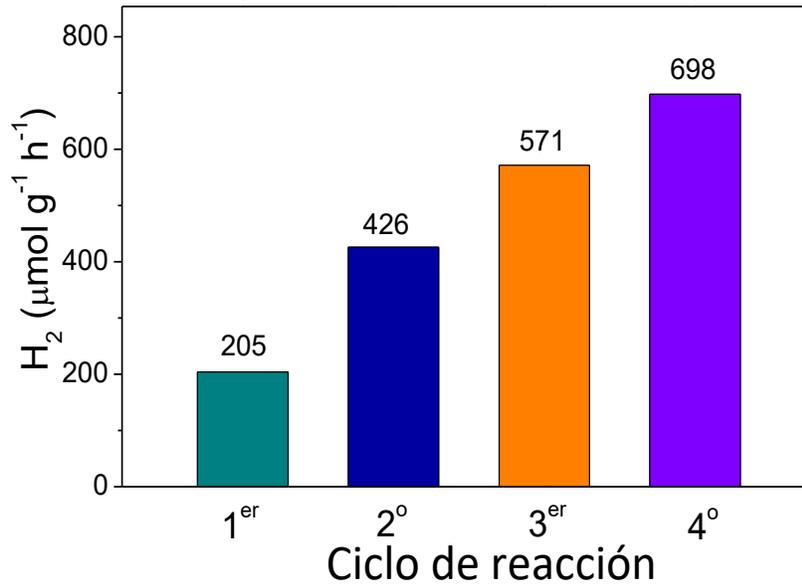


Figura 4.8. Ciclos de producción de H_2 del material **S-HZ** (estandarizado por gramo de catalizador y por hora de reacción).

4.4 Caracterización del material **S-HZ** después del 4^o ciclo de reacción

Después del cuarto ciclo de reacción, el material **S-HZ** no presentó cambios en su estructura cristalina (ver Figura 4.9A) lo que indica que el material es estructuralmente estable. La forma de la isoterma y área específica (ver Figura 4.9B) tampoco cambiaron significativamente, sin embargo, las propiedades electrónicas y superficiales fueron ligeramente modificadas, ver Figura 4.9C-D.

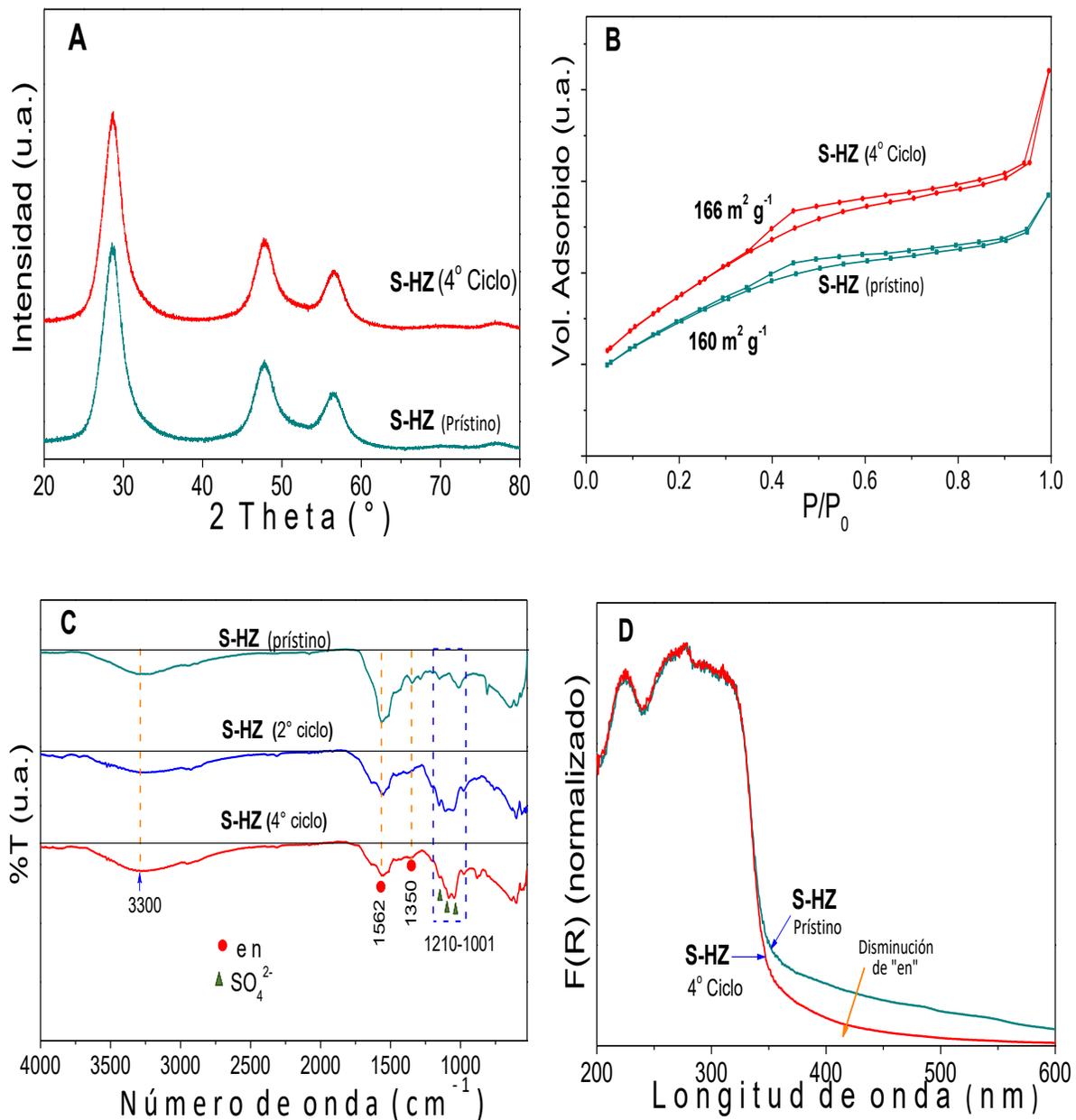


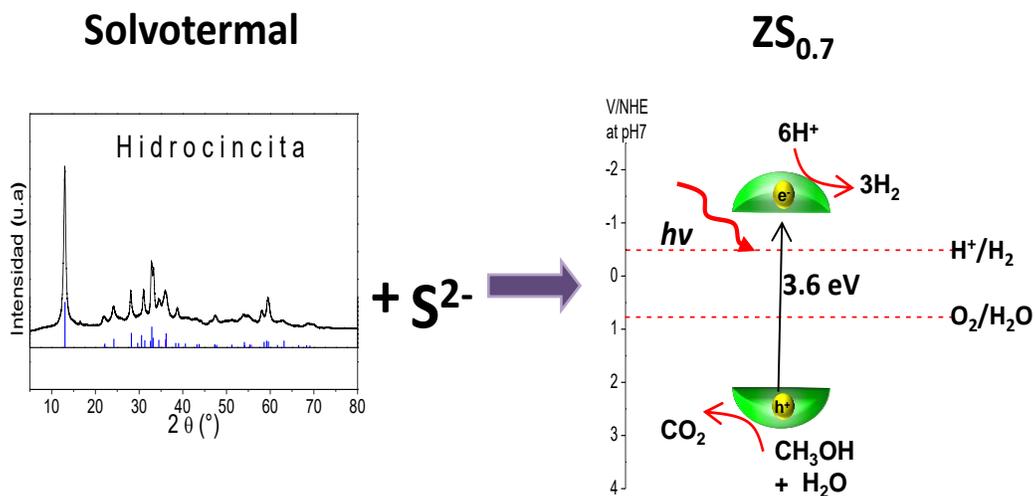
Figura 4.9 A) Difractogramas de RX, B) isothermas de fisisorción de N₂, C) espectros infrarrojos y D) espectros UV-Vis de reflectancia difusa del material **S-HZ** antes de la reacción fotocatalítica y después del cuarto ciclo de reacción.

Como se puede observar en los espectros infrarrojos del material **S-HZ** (Figura 4.9C) las bandas vibracionales de los grupos $-NH_2$, $C=C$ y $C-N$ de la etilendiamina decrecen

ligeramente con forme aumenta el número de ciclo de reacción. Por otro lado, nuevas bandas vibracionales fueron formadas entre $1210-1000\text{ cm}^{-1}$, estas bandas corresponden a los diferentes modos vibracionales del grupo SO_4^{2-} que se encuentra ligados sobre la superficie del material en los sitios Zn^{2+} [82, 83]. La presencia de estas bandas indica que la superficie del material **S-HZ** pasa por un proceso de foto-oxidación durante la actividad fotocatalítica. El grupo SO_4^{2-} es formado cuando moléculas de O_2 presentes en la solución MetOH-agua reacciona con la superficie del ZnS formando especies $ZnSO_4$ [84, 85]. La formación de SO_4^{2-} no afecta la actividad fotocatalítica e incluso podrían ser la causa del mejoramiento en la producción de H_2 .

Los espectros de reflectancia difusa (Figura 4.9D) muestran la misma transición electrónica del ZnS antes del primer ciclo y después del 4° ciclo de reacción, sin embargo, la absorción en la región visible (400-600 nm) disminuye de intensidad, sugiriendo que la cantidad de moléculas de etilendiamina “en” ligadas en la superficie del ZnS decrecen, que concuerda con los estudios de espectroscopía infrarroja.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS DE LOS COMPOSITOS ZnS-ZnO OBTENIDOS DE LA SULFURACIÓN DE HZ POR EL MÉTODO SOLVOTERMAL



5.1 Caracterización de los materiales

Difracción de RX

Cuando la hidrocincita (**HZ**) es sulfurada con pocas cantidades de tiourea (0.2 mol de S^{2-}) por el tratamiento solvotermal (muestra **ZS_{0.2}**) se observan picos de difracción principalmente en 2θ igual a 31.74, 33.41 y 36.32°, ver Figura 5.1A, que corresponden a los planos de difracción (100), (200) y (101), respectivamente, del ZnO con fase cíclica (JCPDS No 36-1452), sin embargo, pequeños planos de difracción son observados en 2θ igual 28.65, 47.91 y 56.35° (Figura 5.1A) correspondientes a los planos (111), (220) y (311), respectivamente, del ZnS con fase esfalerita cúbica (JCPDS No. 05-0566). Los principales picos de difracción del precursor hidrocincita no son observados, indicando que **HZ** fue completamente transformado a ZnO (cíclica) y parcialmente sulfurado a ZnS (esfalerita).

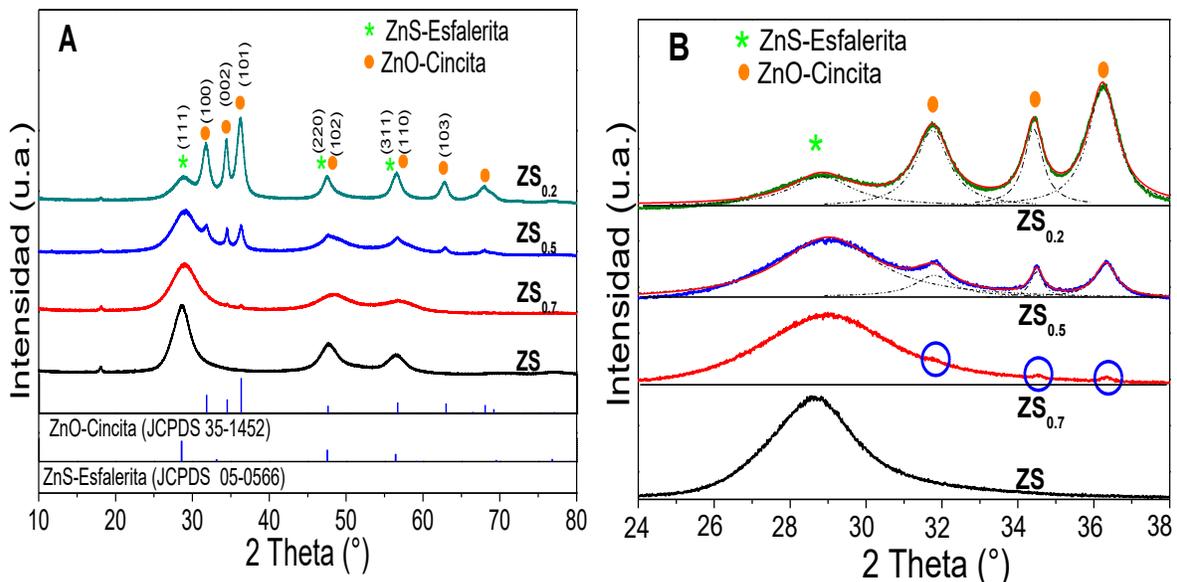


Figura 5.1 A) Difractogramas de RX y B) deconvolución de los picos más intensos de los DRX de los compositos **ZS_x**.

Cuando la cantidad de iones S^{2-} se incrementa de 0.5 a 1.0 mol, los planos de difracción del ZnS se hacen más intensos, mientras que los planos de difracción del ZnO decrecen completamente, indicando que la sulfuración de hidrocincita es completa. La presencia de las estructuras cristalinas tanto de ZnS y ZnO indica la formación de un composito ZnS-ZnO [53, 86].

Tabla 5. 1. Tamaño de cristal promedio (L) de los materiales sintetizados.

Material	$L_{(111)} \text{ ZnS}$ (nm)	$L_{(101)} \text{ ZnO}$ (nm)
ZS _{0.2}	4.1	8.9
ZS _{0.5}	2.6	12.2
ZS _{0.7}	2.4	---
ZS	3.5	---

La Figura 5.1B muestra los difractogramas de RX de los materiales ZS_x en la región de los picos más intensos con sus respectivas deconvoluciones. El composito $ZS_{0.7}$ mostró picos de baja intensidad (círculos azules) que parece estar superpuesta sobre los picos de la fase esfalerita cúbica. Estos picos indican la presencia de una pequeña cantidad de ZnO sobre la matriz del ZnS. El tamaño de cristal promedio fue determinado en dirección perpendicular al plano (111) del ZnS (esfalerita) y (101) del ZnO (cincita) mediante la ecuación de Scherrer, ec. A.1 [87]. La anchura a la altura media de los picos de difracción de la fase esfalerita cúbica indica que el tamaño de cristal del ZnS está en régimen nanocristalino. La Tabla 5.1 muestra el tamaño de cristal promedio del ZnS y del ZnO en los compositos ZS_x . El tamaño de cristal promedio del ZnS en los materiales ZS_x está en el intervalo de 2.4-4.1 nm, y el tamaño de cristal promedio del ZnO en los materiales $ZS_{0.2}$ y $ZS_{0.5}$ es de 8.9 y 12.2 nm, respectivamente. Los resultados indican que el precursor hidrocincita puede ser sulfurado a ZnS (esfalerita), obteniendo tamaño de cristal

en el orden de unos nanómetros, y la proporción de ZnO en los compositos ZnS-ZnO es fuertemente dependiente de la cantidad de iones S^{2-} usada.

Espectroscopía infrarroja

La Figura 5.2 muestra los espectros infrarrojos de los materiales ZS_x . Todos los materiales muestran bandas vibracionales a 3300 y 1639 cm^{-1} , correspondientes al grupo O-H [71, 72], la presencia de estas bandas indican que pequeñas cantidades de agua se encuentran fisisorbidas en la superficie del material. Las bandas a 1566 y 1010 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales de estiramiento de los grupos $-NH_2$ y C-N, respectivamente, de la molécula etilendiamina “en” que está ligada sobre iones Zn^{2+} en la superficie del ZnS formando un complejo $M(en)^{2+}$ [72, 75]. La intensidad de estas bandas incrementa conforme aumenta el contenido de sulfuración de **HZ**, esto indica que el contenido de moléculas de etilendiamina ligadas a la superficie del material ZS_x se favorece cuando el material está formado principalmente por ZnS. De igual manera todos los materiales presentaron una banda centrada a 630 cm^{-1} correspondiente a la vibración de Zn-S del ZnS [71, 73]. Los materiales compuestos principalmente por ZnO ($ZS_{0.2}$ y $ZS_{0.5}$) presentan bandas anchas bien definidas entre 1800-1250 cm^{-1} y entre 110-650 cm^{-1} , lo que indica que grupos CO_3^{2-} residuales, provenientes del precursor **HZ**, se encuentran presentes en la superficie del material. En los materiales $ZS_{0.7}$ y **ZS** no se pueden distinguir claramente estas bandas probablemente al solapamiento con las diferentes bandas de los diferentes grupos vibraciones de la etilendiamina. Los grupos CO_3^{2-} residuales son fuertemente estables aun cuando el material se calcina por arriba de 400 °C [63], como se explicó anteriormente en la sección 3.3.

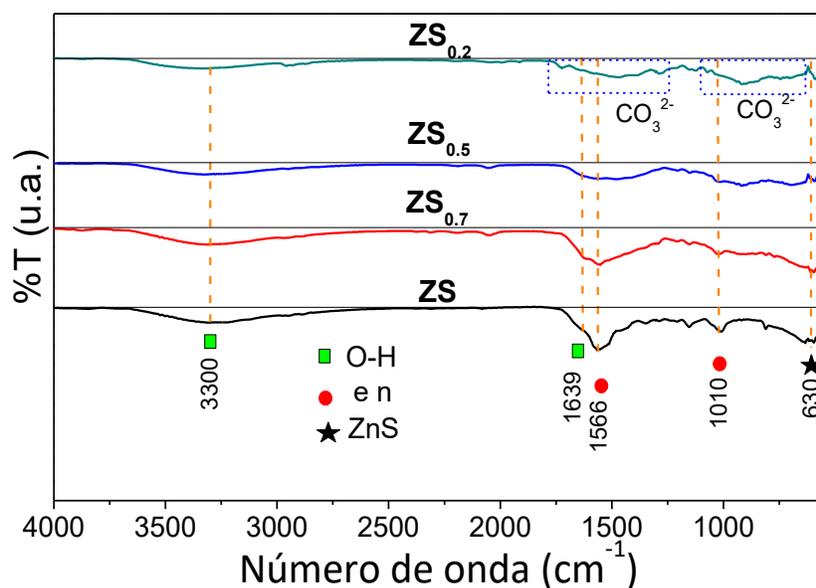


Figura 5.2 Espectros infrarrojos de los materiales ZS_x .

Análisis termogravimétrico

Cuando **HZ** es sulfurado con diferentes cantidades de iones S^{2-} por el método solvotermal, compositos ZnS-ZnO fueron formados. El TGA de los compositos ZS_x exhibieron diferentes procesos térmicos (Figura 5.3). En el intervalo de temperatura de 25 a 250 °C, los compositos presentaron una pérdida de masa entre 2.8-4.4 %, que corresponde a la desorción de agua y solvente, ver Tabla 5.2. En el intervalo de 250 a 450 °C los materiales presentaron una pérdida gradual de masa correspondiente a la eliminación de etilendiamina y grupos CO_3^{2-} residual provenientes del precursor **HZ**, en éste intervalo de temperatura el porcentaje de pérdida de masa se incrementa conforme el material está formado principalmente por ZnS ($ZS > ZS_{0.7} > ZS_{0.5} > ZS_{0.2}$), ver Tabla 5.2, esto es debido a que hay un mayor contenido de etilendiamina ligada en la superficie del material cuando está formado principalmente por ZnS, como lo demuestra los resultados de espectroscopía infrarroja, ver Figura 5.2.

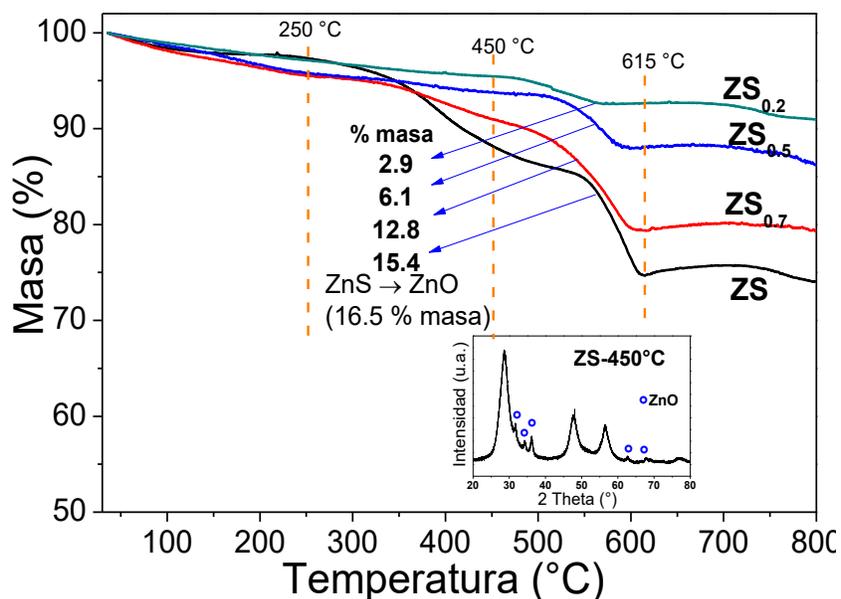


Figura 5.3 Termogramas (TGA) de los materiales ZS_x .

Tabla 5.2. Porcentaje de pérdida de masa (% m) en las diferentes etapas del TGA para los materiales ZS_x .

Material	% m (25-250 °C)	% m (250-450 °C)	% m (450-615 °C)
$ZS_{0.2}$	2.8	1.7	2.9
$ZS_{0.5}$	4.2	2.1	6.1
$ZS_{0.7}$	4.4	4.7	12.8
ZS	2.6	9.4	15.4

Por último, en el intervalo de 450 a 615 °C los materiales presentaron una mayor pérdida de masa correspondiente a la transición de fase de ZnS a ZnO [74, 88], ver Figura 5.3. En este intervalo de temperatura, el material formado principalmente por ZnS (ZS) presentó una pérdida de masa total de 15.4 % que fue ligeramente menor a lo calculado teóricamente (16.5 % en masa), tal comportamiento también ocurrió con el resto de los demás materiales, ver Tabla 5.2. La explicación a esto es que a temperaturas ligeramente

menores a 450 °C los materiales presentan una oxidación parcial [72, 89], como lo demuestra el DRX del material **ZS** calcinado a 450 °C que se encuentra insertado dentro de la Figura 5.3, donde los planos de difracción del ZnO (círculos azules) son observados. La pérdida de masa en el intervalo de 450 a 615 °C es de 2.9, 6.1, 12.8 y 15.4 %, correspondientes a los materiales **ZS_{0.2}**, **ZS_{0.5}**, **ZS_{0.7}** y **ZS**, respectivamente, ver Tabla 5.2. Este arreglo es debido al diferente contenido de ZnS presente en los compositos ZnS-ZnO.

Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersa

Las características morfológicas de los compositos ZnS-ZnO fueron observados por SEM, Figura 5.4A-C. El porcentaje de sulfuración de **HZ** afecta la morfología de los compositos. Para las muestras **ZS_{0.5}** y **ZS_{0.7}**, la morfología de las partículas son aglomerados constituidos por pequeñas partículas, pero cuando **HZ** es completamente sulfurado (**ZS**), partículas en forma de hojuelas son obtenidos.

La Figura 5.4D-F muestran la distribución de mapeo elemental (Zn, S y O) para el material seleccionado **ZS_{0.7}**. Puede verse claramente que los elementos de Zn, S y O están distribuidos homogéneamente a través de la muestra analizada, indicando que las estructuras de los compositos ZnS-ZnO están bien formadas, esto corrobora los resultados obtenidos por DRX para esta muestra.

Análisis elemental (EDS) fue realizado para los materiales seleccionados, ver Tabla 5.3. Las muestras **ZS_{0.5}**, **ZS_{0.7}** y **ZS** mostraron una relación atómica de S:Zn= 0.50, 0.75 y 0.94, respectivamente, que es muy cercano a los valores calculados teóricamente. La relación atómica de O:Zn para cada uno de los fotocatalizadores es mayor que el valor calculado, esto es debido a la presencia de impurezas tales como agua adsorbida en la superficie del material y grupos CO_3^{2-} , como fue sugerido por el análisis termogravimétrico (Figura 5.2 y Tabla 5.2) y espectros infrarrojos (Figura 5.2).

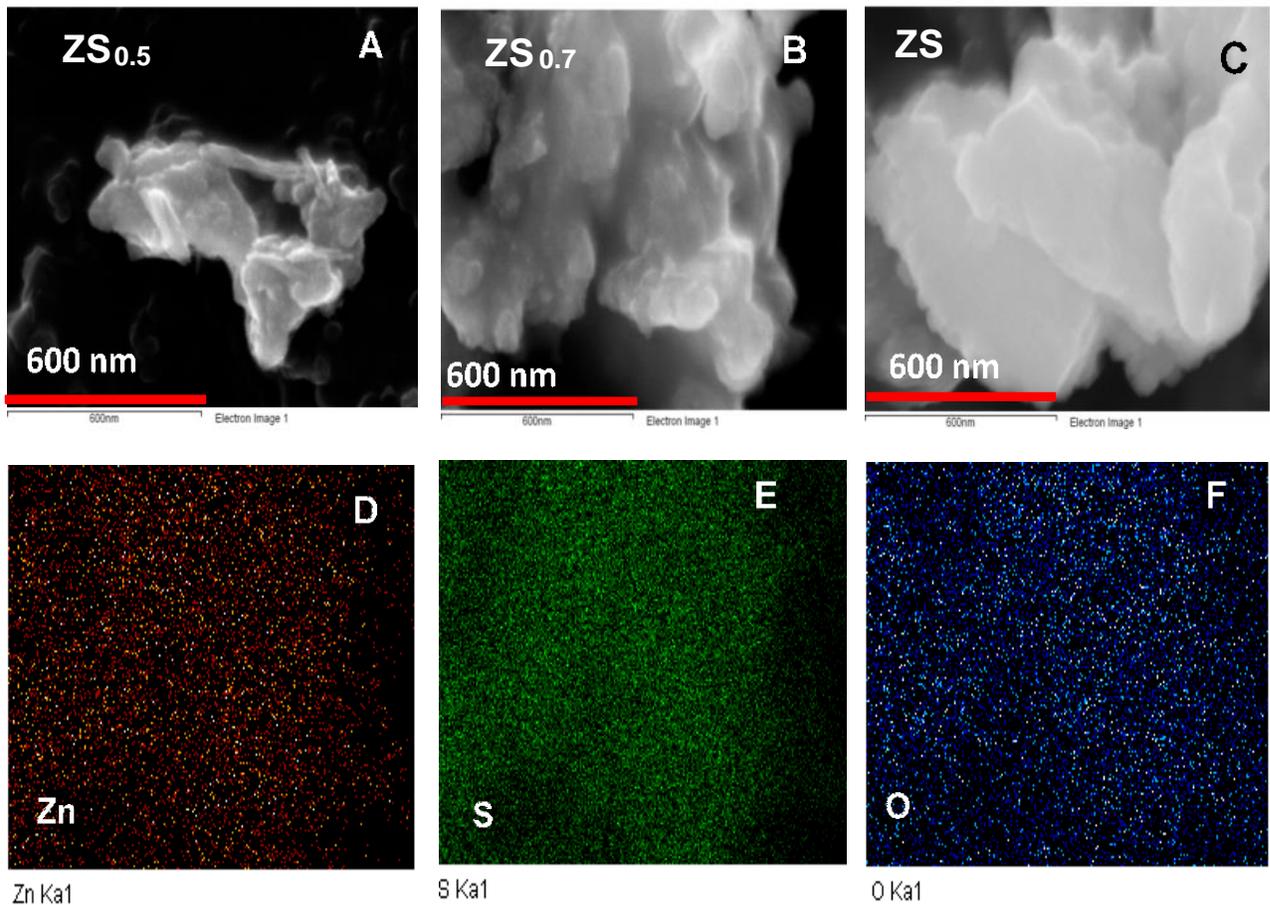


Figura 5.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los materiales A) $ZS_{0.5}$, B) $ZS_{0.7}$, C) ZS y D)-F) mapeo elemental de Zn, S y O para la muestra seleccionada $ZS_{0.7}$.

Tabla 5.3. Análisis EDS de los materiales sintetizados.

Material	% Atómico			Relación atómica S:Zn	Relación atómica O:Zn
	Zn	S	O		
$ZS_{0.5}$	41.12	20.50	38.38	0.50	0.93
$ZS_{0.7}$	42.68	32.00	25.32	0.75	0.59
ZS	39.53	36.99	23.48	0.94	0.56

Análisis de adsorción-desorción de N₂

La Figura 5.5 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales sintetizados. Todos los compositos mostraron isotermas tipo IV(a) correspondientes a materiales mesoporosos. Los materiales preparados con cantidades de S²⁻ ≥ 0.5 mol mostraron ciclo de histéresis tipo H4, que corresponden a partículas en forma de placas que dan lugar a poros en forma de rendijas con tamaños y formas uniformes [65]. El material composito **ZS_{0.2}** mostró un ciclo de histéresis tipo H3 que corresponde a materiales en forma de placas pero con tamaños no uniformes [65]. El cambio de ciclo de histéresis es probablemente debido a un diferente contenido de ZnO (como lo demuestra la Figura 5.1 y Tabla 5.3) en el material composito.

La sulfuración del precursor **HZ** induce la formación de materiales compositos ZnS-ZnO con áreas específicas altas (≥108 m²g⁻¹). La Tabla 5.4 muestra el área específica para cada uno de los materiales sintetizados. A bajas cantidades de iones S²⁻ (0.2 mol), el área específica es de 108 m² g⁻¹, pero ésta incrementa hasta 207 m² g⁻¹ cuando se sulfura con 0.7 mol de S²⁻. El incremento del área específica en los compositos **ZS_{0.5}** y **ZS_{0.7}** puede ser atribuido a la generación de nuevos poros cuando el material está formado tanto de ZnS y ZnO, alcanzado un óptimo cuando la relación atómica de S:Zn es alrededor de 0.7, como ha sido observado en otros trabajos [17, 90]. El orden del área específica de los materiales es: **ZS_{0.7}** (204 m² g⁻¹) > **ZS_{0.5}** (183 m² g⁻¹) > **ZS** (160 m² g⁻¹) > **ZS_{0.2}** (108 m² g⁻¹) y estas son mayores a lo reportado por otros métodos de síntesis (< 35 m²g⁻¹) [9, 57].

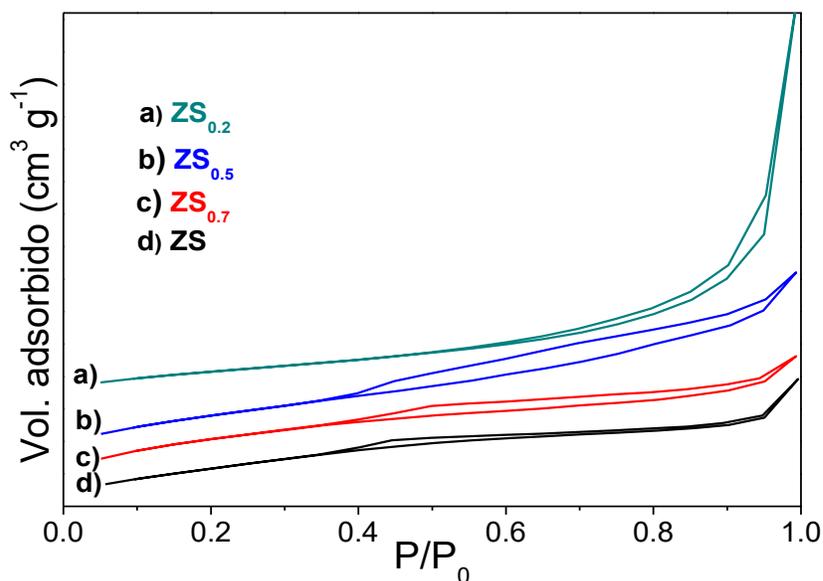


Figura 5.5. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales sintetizados.

Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa

La Figura 5.6A muestra los espectros UV-vis de reflectancia difusa de los compositos ZS_x , los materiales presentaron un borde de absorción entre 350 a 405 nm correspondientes a las transiciones electrónicas del ZnS y del ZnO, respectivamente [66, 91]. Cuando el precursor **HZ** es sulfurado completamente, materiales $ZS_{0.7}$ y ZS , muestran un borde de absorción alrededor de 350 nm, correspondientes principalmente por las transiciones electrónicas del ZnS. Para el caso del material ZS presentó absorción de menor intensidad entre 350-600 nm, probablemente debido un mayor contenido de etilendiamina ligada en la superficie del material, como se observó por FT-IR (Figura 5.2). Por otro lado, las muestras parcialmente sulfuradas con bajas cantidades de iones S^{2-} , materiales $ZS_{0.2}$ y $ZS_{0.5}$, su borde de absorción se desplazó hacia la región visible, alrededor de los 400 nm, debido a las transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción del ZnO, que es más evidente en la muestra $ZS_{0.2}$. Para la muestra $ZS_{0.7}$, un borde de absorción muy pequeño es observado a 380 nm debido al bajo

contenido de ZnO. Estas modificaciones con respecto a las propiedades ópticas-electrónicas sugieren la formación de heterounión entre ZnS y ZnO.

La E_g de los materiales sulfurados fueron obtenidos a partir del gráfico de Tauc [80]. La Figura 5.6B muestra la gráfica $(F(R)hv)^{1/n}$ vs hv , con $n=1/2$ para transiciones directas permitidas. El valor de la E_g se determinó mediante la intersección de la recta formada en la parte lineal de la gráfica con el eje de las abscisas. La E_g de las muestras con alto contenido de ZnS (ZS y ZS_{0.7}) es de 3.6 eV, mientras que los materiales formados principalmente por ZnO (ZS_{0.5} y ZS_{0.2}) es de aproximadamente 3.2 eV, ver Tabla 5.4.

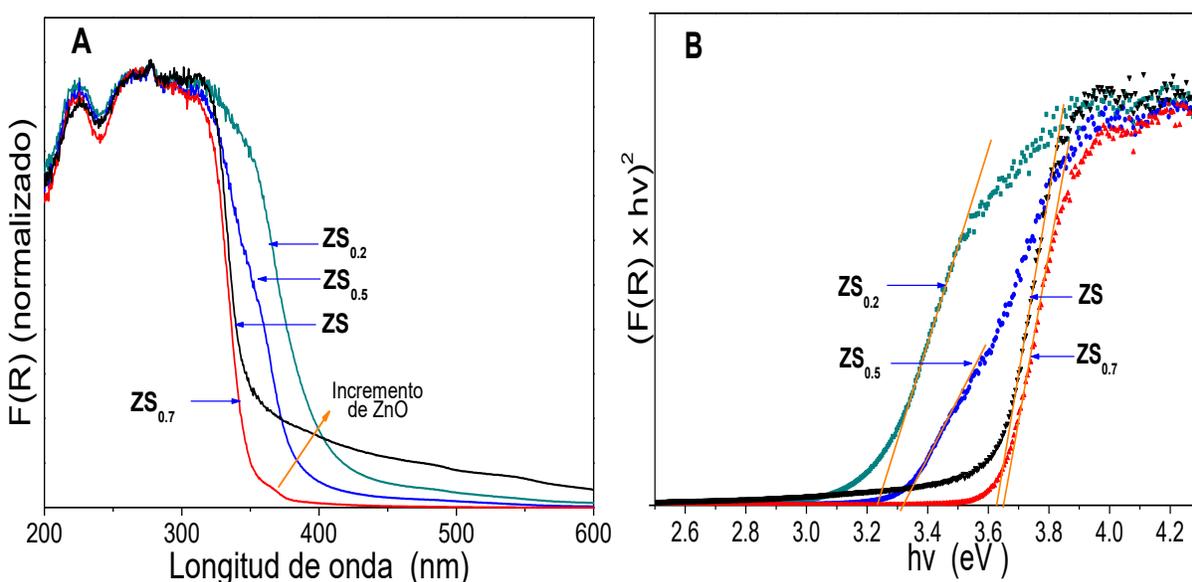


Figura 5.6. A) Espectros UV-Vis de reflectancia difusa y B) gráfica de Tauc de los materiales ZS_x.

5.2 Evaluación fotocatalítica de los materiales ZS_x

La Figura 5.7 muestra el comportamiento fotocatalítico de los compositos sintetizado en la producción de H₂. La cantidad de H₂ generado para todos los materiales es mayor que el de la reacción de fotólisis (sin catalizador). Los materiales ZS_{0.5} y ZS_{0.7} son los

materiales más activos, produciendo hasta 630 μmol de H_2 en 5 horas de reacción, que es 10 veces más que la reacción de fotólisis.

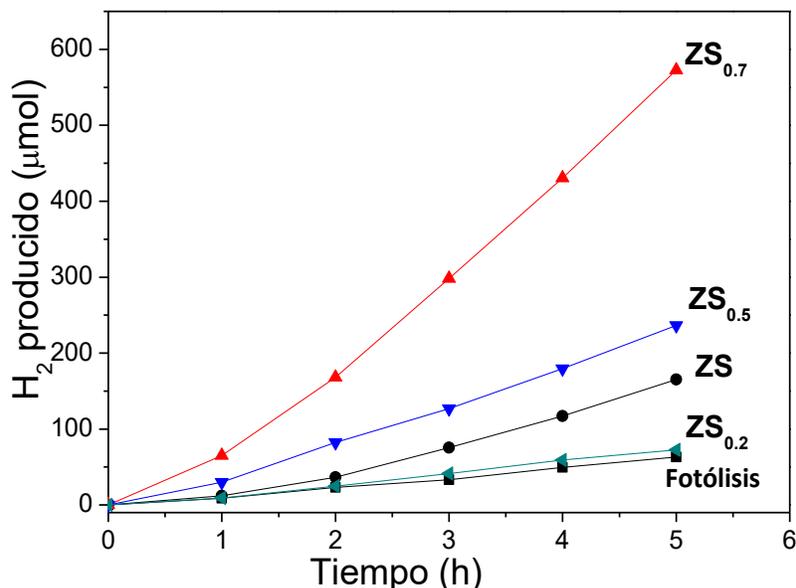


Figura 5.7 Producción de H_2 en función del tiempo de reacción (empleando 0.1 g de catalizador) de los materiales ZS_x .

La cantidad de producción de H_2 de todos los compositos fue estandarizado en micro mol por hora y por gramo de catalizador ($\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$), Figura 5.8 y Tabla 5.4. Para el composito que contiene menor contenido de ZnS ($\text{ZS}_{0.2}$), su producción de H_2 es muy baja ($19 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$), pero este se incrementa hasta $1134 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ cuando el composito contiene 70 % de ZnS ($\text{ZS}_{0.7}$), sin embargo, cuando el material está formado totalmente por ZnS (**ZS**), su actividad decrece a $205 \mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$. Estos resultados sugieren que hay un contenido óptimo de ZnS y ZnO que al interactuar entre ellos forman una heterounión, mejorando la actividad fotocatalítica, que en nuestro caso la relación atómica de S:Zn es 0.75. Con el fin de explicar el comportamiento fotocatalítico de los materiales se realizaron algunos estudios foto-electroquímicos (reducción de agua y oxidación de MetOH), ver sección 5.3.

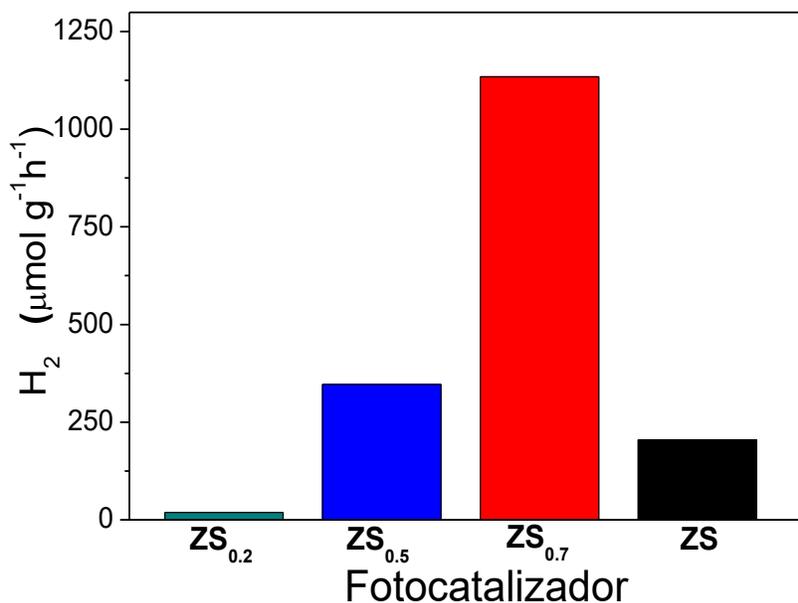


Figura 5.8. Cantidad de producción de H₂ de los materiales ZS_x.

Tabla 5.4 Área específica (S_{BET}), energía de banda prohibida (E_g), potencial de banda plana (E_{fb}) y producción de H₂ por hora y por gramo de catalizador de los materiales ZS_x.

Material	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	E_g (eV)	E_{fb} (V)	H ₂ (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)
ZS _{0.2}	108	3.2	-0.93	19
ZS _{0.5}	183	3.3	-0.90	347
ZS _{0.7}	204	3.6	-1.20	1134
ZS	160	3.6	-0.95	205

La Figura 5.9 muestra la evaluación fotocatalítica del material ZS_{0.7} durante los primeros cinco ciclos de reacción. La actividad fotocatalítica fue mantenida durante todos los ciclos de reacción, indicando que el material es estable fotocatalíticamente.

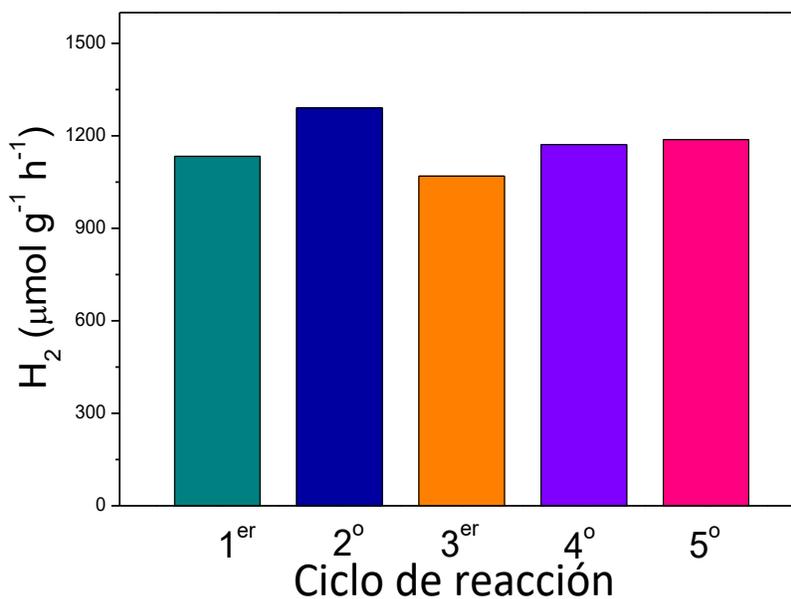


Figura 5.9. Ciclos de reacción del material compuesto $ZS_{0.7}$ (estandarizado por gramo de catalizador y por hora de reacción).

5.3 Caracterización fotoelectroquímica

Con el fin de tener más información sobre el impacto de la variación de la cantidad de ZnS formado durante la síntesis solvotermal de los compositos ZS_x , sobre el proceso de transferencia de carga bajo iluminación, evaluaciones fotoelectroquímicas fueron llevadas a cabo.

Curvas Mott-Schottky

La Figura 5.10 muestra las curvas Mott-Schottky de los materiales ZS_x . El potencial de banda plana (E_{fb}) de los materiales se determinó mediante la intersección de la recta formada con el eje de las abscisas [92], ver Figura 5.10. El E_{fb} se desplaza hacia valores más negativos con forme aumenta el porcentaje de sulfuración de **HZ**, alcanzado un valor

máximo (en valor absoluto) cuando el material está compuesto con una relación atómica de S:Zn=0.75 ($ZS_{0.7}$), ver Tabla 5.4.

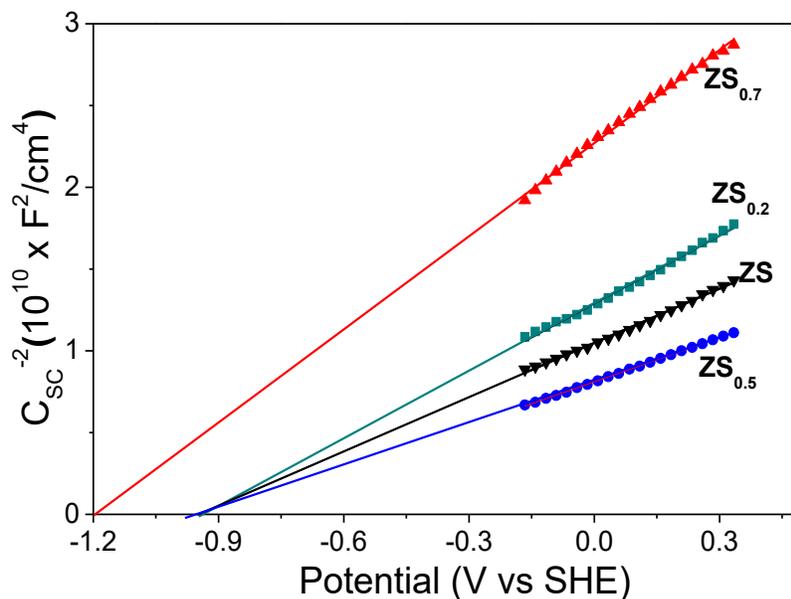


Figura 5.10. Curvas Mott-Schottky de los materiales compositos ZS_x sintetizados.

El desplazamiento del E_{fb} hacia valores más negativos es producto de la formación de la heterounión entre ZnS con ZnO, este desplazamiento del E_{fb} propicia la reducción de H^+ a H_2 [17]. Vale la pena señalar que la banda de conducción de todos los materiales sintetizados es más negativo, que el potencial termodinámico requerido para reducir agua a pH neutro (0.42 eV vs SHE), siendo el material $ZS_{0.7}$ el que presentó la mayor diferencia entre el E_{fb} y el potencial de reducción de agua y también fue éste material el que presentó la mejor actividad fotocatalítica.

Potencial de circuito abierto

El fotovoltaje (diferencia en el potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) bajo iluminación y en oscuridad) es una medida de la diferencia entre el nivel de Fermi de los electrones en el fotocatalizador y el potencial redox de especies en el

electrolito [93]. Cuanto mayor sea el fotovoltaje generado, más negativo es el potencial en que los electrones están siendo acumulados bajo iluminación. Cuando las películas de los fotocatalizadores fueron iluminadas, un fotovoltaje negativo fue registrado, ver Figura 5.11A. El fotovoltaje más grande fue medido para el material $ZS_{0,7}$, indicando que los electrones más reductivos están siendo fotogenerados en el catalizador. Además, la tendencia del fotovoltaje se asemeja al comportamiento fotocatalítico, Figura 5.7 y 5.8, indicando que a un potencial más negativo de los electrones fotogenerados hay una mayor energía propulsora disponible para realizar la evolución de H_2 . El fotovoltaje menor corresponde al material $ZS_{0,2}$ que puede estar relacionado al hecho que los electrones están siendo acumulados en la banda de conducción del ZnO, que es considerablemente más negativo (escala electroquímica), que la banda de conducción del ZnS [32].

Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) de las películas, fueron medidos a potencial de circuito abierto en oscuridad y bajo iluminación, Figura 5.11B. Todas las películas exhibieron un comportamiento similar al de un material dieléctrico cuando fueron probados en la oscuridad. En este caso, no se llevan a cabo reacciones electroquímicas sobre los fotocatalizadores. Sin embargo, impedancias más pequeñas fueron registradas cuando las películas fueron iluminadas y un arco fue formado, indicando que la luz propició el proceso de transferencia de carga a través de la interface fotocatalizador/electrolito. La impedancia más baja fue registrada para el composito $ZS_{0,7}$, mostrando que reacciones electroquímicas (oxidación de MetOH y reducción del agua) son llevados a cabo a una velocidad mayor que los otros fotocatalizadores (ZS , $ZS_{0,5}$ y $ZS_{0,2}$). Este comportamiento concuerda con la mayor cantidad de H_2 producido por el semiconductor, y demuestra que la formación de una heterounión entre ZnO y ZnS, con contenido óptimo de ZnS de 0.7 % en mol, es una

estrategia adecuada para mejorar el rendimiento fotocatalítico de los materiales ZS_x obtenidos mediante la síntesis solvotermal.

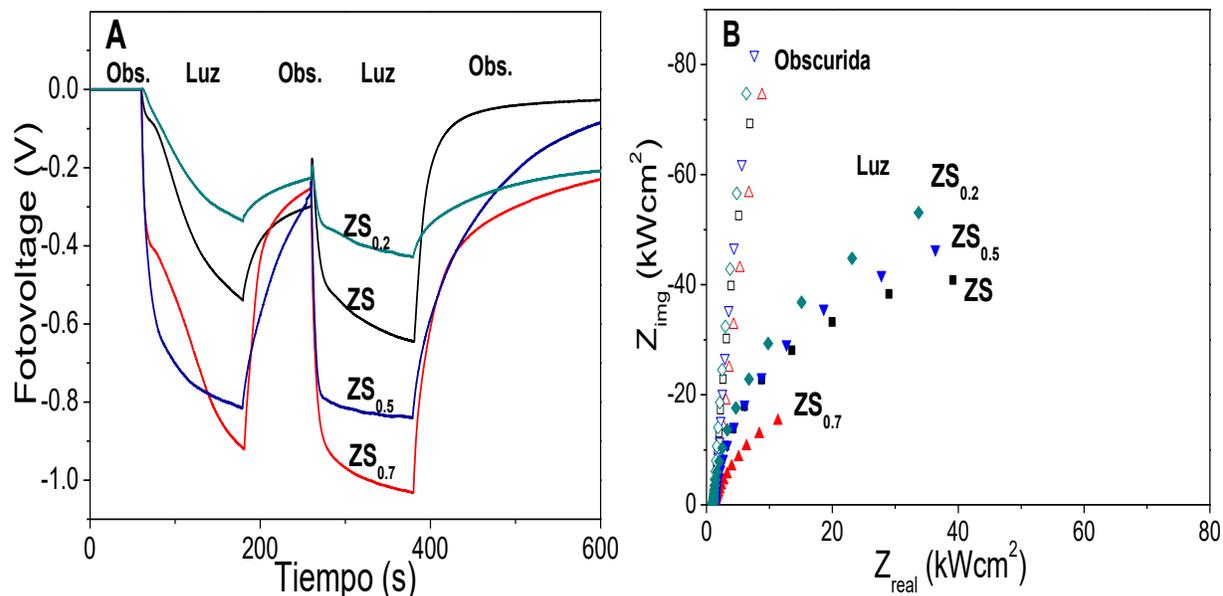


Figura 5.11. Caracterización fotoelectroquímica de los compositos ZS_x . A) Fotovoltaje generado (OCP en obscuridad-OCP con luz), y B) comportamiento de EIS a potencial de circuito abierto medido en la obscuridad (símbolos vacíos) y en iluminación (símbolos llenos).

5.4 Mecanismo de reacción

Los resultados obtenidos revelan que una cantidad adecuada de ZnO y ZnS en los compositos ZS_x muestra una máxima eficiencia de producción de H_2 . La caracterización fotoelectroquímica explica los resultados de producción de H_2 : i) la actividad fotocatalítica incrementa con el incremento de la acumulación de huecos y electrones en la BV y BC del material, ii) la evolución de H_2 se mejora cuando el material muestra una menor resistencia de transferencia de carga de la interface del fotocatalizador hacia la

solución MetOH-agua, y iii) el desplazamiento de la BC hacia valores más negativos (reductores) con respecto al potencial de reducción del H^+ hace más factible el proceso de producción de H_2 .

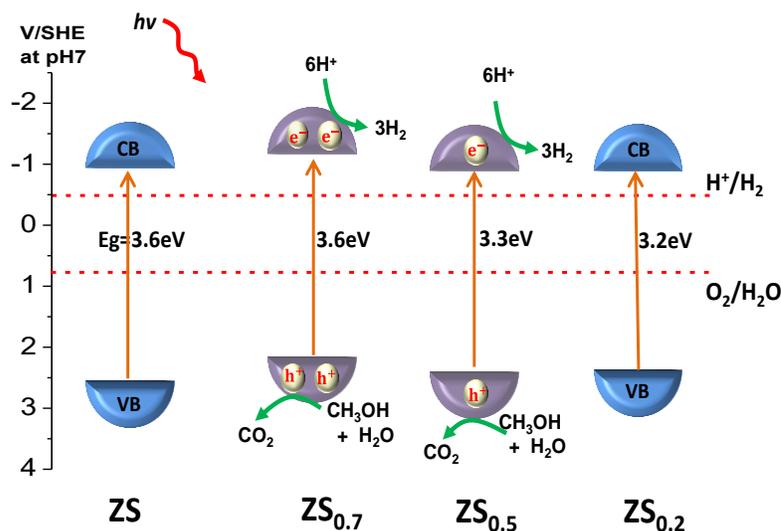


Figura 5.12. Representación de las posiciones de la BV y BC de los materiales ZS_x (a pH neutro) con respecto al potencial de oxidación y reducción del agua, y representación del proceso fotocatalítico de producción de H_2 usando MetOH como agente de sacrificio.

La Figura 5.12 muestra la representación esquemática de las posiciones de la BV y de la BC de los compositos ZS_x . Las posiciones de la BV y de la BC de los materiales fueron obtenidos del valor del potencial de banda plana, Tabla 5.4. Cuando el composito ZS_x es irradiado con luz UV, los pares e^-h^+ son fotogenerados. Durante el proceso de iluminación hay una acumulación de huecos y electrones en la BV y BC, respectivamente. Estos son fácilmente transferidos de la interface del semiconductor del fotocatalizador a la solución MetOH-agua para llevar a cabo reacciones de oxidación del MetOH y reducción del agua [15, 94]. La actividad fotocatalítica se mejora cuando el material forma una heterounión entre ZnO y ZnS, especialmente cuando la relación atómica de S:Zn=0.75.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

6 Conclusiones

Materiales ZnS y compositos ZnS-ZnO fueron sintetizados y evaluados en la producción de H₂ vía fotocatalítica.

Materiales mesoporosos de ZnS se obtuvieron por el método solvo e hidrotermal a partir de la sulfuración de hidrocincita (**HZ**), **ZnO** y nitrato de zinc. Los materiales sintetizados por el método solvotermal (usando EtOH como solvente), empleando **HZ** y **ZnO**, presentaron una sola fase cristalina (esfalerita cúbica), mientras que por el método hidrotermal induce a la formación de una mezcla de fase de ZnS (wurtzita y esfalerita), este mismo hecho sucede cuando se usa nitrato de zinc a partir del método solvotermal. Moléculas de etilendiamina ligadas en la superficie del material se favorece cuando el ZnS es sintetizado por el método solvotermal empleando como precursores **HZ** y **ZnO**. El ZnS que presentó mejor actividad en la producción de H₂ fue el obtenido a partir del precursor **HZ** y sintetizado por el método solvotermal (**S-HZ**). Este material fue evaluado en los primeros cuatro ciclos de reacción, donde la actividad fotocatalítica se mejoró con forme aumentaba el número de ciclos de reacción, produciendo H₂ hasta 3 veces más el cuarto ciclo de reacción con respecto al primero. El mejoramiento de la actividad fotocatalítica puede ser debido a la generación de nuevos sitios activos y a la persistencia de la etilendiamina ligada en la superficie del material.

Compositos ZnS-ZnO (relación molar S²⁻/Zn²⁺= 0.2, 0.5, 0.7, y 1.0) fueron sintetizados a partir de la sulfuración parcial de **HZ** mediante el método solvotermal. Las heteroestructuras fueron formadas por ZnO (cincita) y ZnS (esfalerita) con proporciones cercanas a lo calculado teóricamente. Todos los compositos ZnS-ZnO sintetizados presentaron alta área específica (108-207 m² g⁻¹). El composito sintetizado con una relación molar de S²⁻/Zn²⁺= 0.2 (**ZS_{0,7}**) fue el fotocatalizador más activo con una producción de H₂ de 1134 μmol g⁻¹h⁻¹ y éste fue mantenido durante los primeros cinco

ciclos de reacción. La alta actividad fotocatalítica fue atribuida a una mayor generación y separación de pares e^-h^+ cuando el fotocatalizador es iluminado, junto con una menor resistencia a la transferencia de carga de la interface del semiconductor a la solución MetOH-agua. Este hecho fue causando de la interacción entre ZnS y ZnO, a través de una heterounión.

CAPÍTULO 7. PERSPECTIVAS

7 Perspectivas

El uso de hidrocincita como precursor de iones Zn^{2+} hace de este material un buen candidato para la obtención de ZnS y compositos ZnS-ZnO con propiedades fotocatalíticas en la producción de H_2 . La actividad fotocatalítica se puede mejorar variando algunos parámetros de síntesis (temperatura, pH, solvente, etc.) y/o la adición de impurezas para obtener materiales dopados. De igual manera se puede seguir mejorando la actividad fotocatalítica mediante el acoplamiento de otro sulfuro u óxido metálico o mediante la adición de un cocatalizador.

Los materiales compositos ZnS-ZnO pueden ser probados en la oxidación de contaminantes orgánicos, ya que, se ha reportado que éste tipo de material también es activo en el proceso de oxidación. El material composito ($ZS_{0.7}$) que presentó mejor actividad fotocatalítica en la producción de H_2 puede ser acoplado con otro material (como CdS) para que la actividad fotocatalítica se pueda llevar a cabo con luz visible.

El uso de hidroxicarbonato de zinc (hidrocincita) como precursor de iones Zn^{2+} es una nueva alternativa para obtener ZnS con actividad fotocatalítica, con base a esto, la obtención de sulfuros metálicos a partir de sus carbonatos metálicos podría ser una alternativa más para obtener materiales con propiedades fotocatalíticas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Solomon, G.K. Plattner, R. Knutti, P. Friedlingstein, Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 106 (2009) 1704-1709.
- [2] C.H. Liao, C.W. Huang, J.C.S. Wu, Hydrogen production from semiconductor-based photocatalysis via water splitting, *Catalysts*, 2 (2012) 490-516.
- [3] M.D. Hernández-Alonso, R. Portela, J.M. Coronado, Turning sunlight into fuels: Photocatalysis for energy, *Green Energy and Technology*, 2013, pp. 67-84.
- [4] J.F. Reber, K. Meier, Photochemical production of hydrogen with zinc sulfide suspensions, *The Journal of Physical Chemistry*, 88 (1984) 5903-5913.
- [5] H.F. Garces, H.M. Galindo, L.J. Garces, J. Hunt, A. Morey, S.L. Suib, Low temperature H₂S dry-desulfurization with zinc oxide, *Microporous and Mesoporous Materials*, 127 (2010) 190-197.
- [6] L. Neveux, D. Chiche, D. Bazer-Bachi, L. Favergeon, M. Pijolat, New insight on the ZnO sulfidation reaction: Evidences for an outward growth process of the ZnS phase, *Chemical Engineering Journal*, 181-182 (2012) 508-515.
- [7] H. Zhang, X. Chen, Z. Li, J. Kou, T. Yu, Z. Zou, Preparation of sensitized ZnS and its photocatalytic activity under visible light irradiation, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 6846-6849.
- [8] R. Ma, C. Levard, F.M. Michel, G.E. Brown, G.V. Lowry, Sulfidation mechanism for zinc oxide nanoparticles and the effect of sulfidation on their solubility, *Environmental Science & Technology*, 47 (2013) 2527-2534.
- [9] H.X. Sang, X.T. Wang, C.C. Fan, F. Wang, Enhanced photocatalytic H₂ production from glycerol solution over ZnO/ZnS core/shell nanorods prepared by a low temperature route, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 1348-1355.
- [10] H. Zhao, Y. Dong, P. Jiang, X. Wu, R. Wu, Y. Chen, Facile preparation of a ZnS/ZnO nanocomposite for robust sunlight photocatalytic H₂ evolution from water, *RSC Advances*, 5 (2015) 6494-6500.
- [11] J.S. Jang, H. Park, Strategic design of heterojunction CdS photocatalysts for solar hydrogen, in: B. Viswanathan, V. Subramanian, J.S. Lee (Eds.) *Materials and Processes for Solar Fuel Production*, Springer New York, New York, 2014, pp. 1-22.
- [12] X. Zong, G. Lu, L. Wang, *Nanocatalysts for Water Splitting*, Nanocatalysis Synthesis and Applications, John Wiley & Sons, 2013, pp. 495-559.
- [13] C.E. Bamberger, J. Braunstein, D.M. Richardson, Thermochemical production of hydrogen from water, *Journal of Chemical Education*, 55 (1978) 561-564.
- [14] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects, *International Journal of Hydrogen Energy*, 27 (2002) 991-1022.
- [15] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S.S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 6503-6570.

-
- [16] K. Maeda, Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12 (2011) 237-268.
- [17] Y. Piña-Pérez, O. Aguilar-Martínez, P. Acevedo-Peña, C.E. Santolalla-Vargas, S. Oros-Ruíz, F. Galindo-Hernández, R. Gómez, F. Tzompantzi, Novel ZnS-ZnO composite synthesized by the solvothermal method through the partial sulfidation of ZnO for H₂ production without sacrificial agent, *Applied Catalysis B: Environmental*, 230 (2018) 125-134.
- [18] A. Patsoura, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen, *Catalysis Today*, 124 (2007) 94-102.
- [19] T. Kawai, T. Sakata, Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process, *Nature*, 286 (1980) 474-476.
- [20] M. Reza Gholipour, C.-T. Dinh, F. Beland, T.-O. Do, Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting, *Nanoscale*, 7 (2015) 8187-8208.
- [21] R. Marschall, Semiconductor composites: strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity, *Advanced Functional Materials*, 24 (2014) 2421-2440.
- [22] M.O. Watanabe, J. Yoshida, M. Mashita, T. Nakanisi, A. Hojo, Band discontinuity for GaAs/AlGaAs heterojunction determined by C-V profiling technique, *Journal of Applied Physics*, 57 (1985) 5340-5344.
- [23] R. Sanna, D. Giudici Giovanni, M. Scorciapino Andrea, C. Floris, M. Casu, Investigation of the hydrozincite structure by infrared and solid-state NMR spectroscopy, *American Mineralogist*, 2013, pp. 1219.
- [24] S. Ghose, The crystal structure of hydrozincite, Zn₅(OH)₆(CO₃)₂, *Acta Crystallographica*, 17 (1964) 1051-1057.
- [25] Z.M. Khoshhesab, M. Sarfaraz, Z. Houshyar, Influences of urea on preparation of zinc oxide nanostructures through chemical precipitation in ammonium hydrogencarbonate solution, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 42 (2012) 1363-1368.
- [26] Z. Jing, J. Zhan, Fabrication and gas-sensing properties of porous ZnO nanoplates, *Advanced Materials*, 20 (2008) 4547-4551.
- [27] C. Yan, D. Xue, Morphosynthesis of hierarchical hydrozincite with tunable surface architectures and hollow zinc oxide, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 11076-11080.
- [28] S. Musić, S. Popović, M. Maljković, Đ. Dragčević, Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, 347 (2002) 324-332.
- [29] C. Chen, P. Liu, C. Lu, Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method, *Chemical Engineering Journal*, 144 (2008) 509-513.
- [30] D.M. Adams, ¿Qué estructuras son posibles? I. Predicciones basadas en el empaquetamiento compacto, *Sólidos inorgánicos*, Editorial Alhambra, 1986, pp. 37-71.
-

-
- [31] A.G.S. Catherine E. Housecroft, Structures and energetics of metallic and ionic solids, Inorganic Chemistry, Pearson Prentice Hall, 2005, pp. 131-159.
- [32] Y. Xu, M.A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *American Mineralogist*, 85 (2000) 543-556.
- [33] A.K. Ramasami, T.N. Ravishankar, G. Nagaraju, T. Ramakrishnappa, S.R. Teixeira, R.G. Balakrishna, Gel-combustion-synthesized ZnO nanoparticles for visible light-assisted photocatalytic hydrogen generation, *Bulletin of Materials Science*, 40 (2017) 345-354.
- [34] H. Benhebal, M. Chaib, T. Salmon, J. Geens, A. Leonard, S.D. Lambert, M. Crine, B. Heinrichs, Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol-gel process, *Alexandria Engineering Journal*, 52 (2013) 517-523.
- [35] S. Safa, R. Azimirad, R. Hejazi, M. Rabbani, ZnO hierarchical nanostructures as a powerful photocatalyst for the degradation of p-Nitrophenol, *Chinese Journal of Physics*, 52 (2014) 1612-1624.
- [36] D. Rajamanickam, M. Shanthi, Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process, *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (2016) S1858-S1868.
- [37] M. Chen, Y. Wang, L. Song, P. Gunawan, Z. Zhong, X. She, F. Su, Urchin-like ZnO microspheres synthesized by thermal decomposition of hydrozincite as a copper catalyst promoter for the Rochow reaction, *RSC Advances*, 2 (2012) 4164-4168.
- [38] C.-Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, Zinc-blende-wurtzite polytypism in semiconductors, *Physical Review B*, 46 (1992) 10086-10097.
- [39] X. Wang, H. Huang, B. Liang, Z. Liu, D. Chen, G. Shen, ZnS nanostructures: synthesis, properties, and applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 38 (2013) 57-90.
- [40] S.B. Qadri, E.F. Skelton, D. Hsu, A.D. Dinsmore, J. Yang, H.F. Gray, B.R. Ratna, Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of ZnS, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 60 (1999) 9191-9193.
- [41] F.A. La Porta, M.M. Ferrer, Y.V.B. de Santana, C.W. Raubach, V.M. Longo, J.R. Sambrano, E. Longo, J. Andrés, M.S. Li, J.A. Varela, Synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles using the microwave assisted solvothermal method, *Journal of Alloys and Compounds*, 556 (2013) 153-159.
- [42] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg, ZnS nanostructures: From synthesis to applications, *Progress in Materials Science*, 56 (2011) 175-287.
- [43] N. Zeug, J. Buecheler, H. Kisch, Catalytic formation of hydrogen and carbon-carbon bonds on illuminated zinc sulfide generated from zinc dithiolenes, *Journal of the American Chemical Society*, 107 (1985) 1459-1465.
- [44] R.A. Khaparde, S. Acharya, Effect of ethanalamine as capping agent on ZnS nanoparticles: structural characterization and photo degradation of toxic dyes, *International Symposium on Ultrasonics*, 2015.
-

-
- [45] Y. Hong, Z. Lin, J. Huang, Y. Wang, F. Huang, Study on the influence of lattice integrity and phase composition to the photocatalytic efficiency of ZnS material, *Nanoscale*, 3 (2011) 1512-1515.
- [46] Y. Shozo, A. Takayuki, S. Hiroshi, Photocatalytic hydrogen evolution from water using zinc sulfide and sacrificial electron donors, *Chemistry Letters*, 11 (1982) 1069-1070.
- [47] P. Weide, K. Schulz, S. Kaluza, M. Rohe, R. Beranek, M. Muhler, Controlling the photocorrosion of zinc sulfide nanoparticles in water by doping with chloride and cobalt ions, *Langmuir*, 32 (2016) 12641-12649.
- [48] R.M. Navarro Yerga, M. Consuelo Álvarez Galván, F. del Valle, J.A. Villoria de la Mano, J.L. Fierro, Water splitting on semiconductor catalysts under visiblelight irradiation, *ChemSusChem*, 2 (2009) 471-485.
- [49] Y. Zhou, G. Chen, Y. Yu, Y. Feng, Y. Zheng, F. He, Z. Han, An efficient method to enhance the stability of sulphide semiconductor photocatalysts: a case study of N-doped ZnS, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 1870-1876.
- [50] L. Yu, W. Chen, D. Li, J. Wang, Y. Shao, M. He, P. Wang, X. Zheng, Inhibition of photocorrosion and photoactivity enhancement for ZnO via specific hollow ZnO core/ZnS shell structure, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164 (2015) 453-461.
- [51] Y. Li, G. Ma, S. Peng, G. Lu, S. Li, Photocatalytic H₂ evolution over basic zincosulfide (ZnS_{1-x-0.5y}O_x(OH)_y) under visible light irradiation, *Applied Catalysis A: General*, 363 (2009) 180-187.
- [52] A.M. Roy, G.C. De, Immobilisation of CdS, ZnS and mixed ZnS–CdS on filter paper: Effect of hydrogen production from alkaline Na₂S/Na₂S₂O₃ solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157 (2003) 87-92.
- [53] X. Gao, J. Wang, J. Yu, H. Xu, Novel ZnO-ZnS nanowire arrays with heterostructures and enhanced photocatalytic properties, *CrystEngComm*, 17 (2015) 6328-6337.
- [54] W. Chen, H. Ruan, Y. Hu, D. Li, Z. Chen, J. Xian, J. Chen, X. Fu, Y. Shao, Y. Zheng, One-step preparation of hollow ZnO core/ZnS shell structures with enhanced photocatalytic properties, *CrystEngComm*, 14 (2012) 6295-6305.
- [55] J. Zhao, L. Zhao, X. Wang, Preparation and characterization of ZnO/ZnS hybrid photocatalysts via microwave-hydrothermal method, *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2 (2008) 415-420.
- [56] C. Kim, S.J. Doh, S.G. Lee, S.J. Lee, H.Y. Kim, Visible-light absorptivity of a zincosulfide (ZnO_xS_{1-x}) composite semiconductor and its photocatalytic activities for degradation of organic pollutants under visible-light irradiation, *Applied Catalysis A: General*, 330 (2007) 127-133.
- [57] A. Di Paola, M. Addamo, L. Palmisano, Mixed oxide/sulfide systems for photocatalysis, *Research on Chemical Intermediates*, 29 (2003) 467-475.
- [58] J.A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, Methods for preparation of catalytic materials, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 477-510.
- [59] A.A.H. A. Noor Azeerah, A. M. Azulia, I. Zainas, Co-precipitation thechnology for preparation of solid catalyst in oleochemical processes, (2012) <http://palmoilis.mpob.gov.my/publications/TOT/TT-524.pdf>.
-

-
- [60] R. Zanella, Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño, *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 5 (2012).
- [61] J.N. Lalena, D.A. Cleary, E.E. Carpenter, N.F. Dean, *Solid-Liquid Reactions, Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*, John Wiley & Sons, Inc.2007, pp. 141-181.
- [62] M. Bitenc, M. Marinšek, Z. Crnjak Orel, Preparation and characterization of zinc hydroxide carbonate and porous zinc oxide particles, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 2915-2921.
- [63] S. Bagheri, K. Chandrappa, S.B.A. Hamid, Facile synthesis of nano-sized ZnO by direct precipitation method, *Der Pharma Chemica*, 5 (2013) 265-270.
- [64] N.M.A. Hadia, S. García-Granda, J.R. García, Effect of the temperature on structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14 (2014) 5443-5448.
- [65] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [66] S. Biswas, S. Kar, Fabrication of ZnS nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: A simple solvothermal approach, *Nanotechnology*, 19 (2008) 045710.
- [67] S. Biswas, S. Kar, S. Chaudhuri, Synthesis and characterization of zinc sulfide nanostructures, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 36 (2006) 33-36.
- [68] L. Yin, D. Zhang, D. Wang, X. Kong, J. Huang, F. Wang, Y. Wu, Size dependent photocatalytic activity of ZnS nanostructures prepared by a facile precipitation method, *Materials Science and Engineering: B*, 208 (2016) 15-21.
- [69] N. Talebian, S.M. Amininezhad, M. Doudi, Controllable synthesis of ZnO nanoparticles and their morphology-dependent antibacterial and optical properties, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 120 (2013) 66-73.
- [70] A. Pimentel, J. Rodrigues, P. Duarte, D. Nunes, F. Costa, T. Monteiro, R. Martins, E. Fortunato, Effect of solvents on ZnO nanostructures synthesized by solvothermal method assisted by microwave radiation: a photocatalytic study, *Journal of materials science*, 50 (2015) 5777-5787.
- [71] B.S. Rema Devi, R. Raveendran, A.V. Vaidyan, Synthesis and characterization of Mn²⁺-doped ZnS nanoparticles, *Pramana*, 68 (2007) 679-687.
- [72] 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) 125501.
- [73] R. Viswanath, H.S.B. Naik, Y.K.G. Somalanaik, P.K.P. Neelanjenallu, K.N. Harish, M.C. Prabhakara, Studies on characterization, optical absorption, and photoluminescence of yttrium doped ZnS nanoparticles, *Journal of Nanotechnology*, 2014 (2014) 1-8.
-

-
- [74] 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, *Journal of Catalysis*, 254 (2008) 144-155.
- [75] Z.-X. Deng, C. Wang, X.-M. Sun, Y.-D. Li, Structure-directing coordination template effect of ethylenediamine in formations of ZnS and ZnSe nanocrystallites via solvothermal route, *Inorganic Chemistry*, 41 (2002) 869-873.
- [76] O. Aguilar, F. Tzompantzi, R. Pérez-Hernández, R. Gómez, A. Hernández-Gordillo, Novel preparation of ZnS from $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ by the hydro- or solvothermal method for H_2 production, *Catalysis Today*, 287 (2017) 91-98.
- [77] A. Hernández-Gordillo, S. Oros-Ruiz, R. Gómez, Preparation of efficient cadmium sulfide nanofibers for hydrogen production using ethylenediamine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) as template, *Journal of Colloid and Interface Science*, 451 (2015) 40-45.
- [78] Z. Wang, X.-f. Qian, Y. Li, J. Yin, Z.-k. Zhu, Large-scale synthesis of tube-like ZnS and cable-like ZnS–ZnO arrays: Preparation through the sulfuration conversion from ZnO arrays via a simple chemical solution route, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 1589-1594.
- [79] A. Hernández-Gordillo, F. Tzompantzi, R. Gómez, An efficient ZnS-UV photocatalysts generated in situ from $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ hybrid during the H_2 production in methanol–water solution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 17002-17008.
- [80] Z. Chen, T.G. Deutsch, H.N. Dinh, K. Domen, K. Emery, A.J. Forman, N. Gaillard, R. Garland, C. Heske, T.F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsctein, E. Miller, K. Takanabe, J. Turner, *UV-Vis Spectroscopy, Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*, Springer New York, New York, NY, 2013, pp. 49-62.
- [81] K. Kabita, B.I. Sharma, First principles study on structural, phase transition and electronic structure of Zinc Sulfide (ZnS) within LDA, GGA and mBJ potential, *Journal of Physics: Conference Series*, 759 (2016) 012029.
- [82] W. Hertl, Surface chemical properties of zinc sulfide, *Langmuir*, 4 (1988) 594-598.
- [83] R. Gärd, Z.-X. Sun, W. Forsling, FT-IR and FT-Raman studies of colloidal ZnS, *Journal of Colloid and Interface Science*, 169 (1995) 393-399.
- [84] A.A. Bol, A. Meijerink, Luminescence Quantum Efficiency of Nanocrystalline $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$. 2. Enhancement by UV Irradiation, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 10203-10209.
- [85] H. Yang, P.H. Holloway, Efficient and photostable ZnS-passivated CdS: Mn luminescent nanocrystals, *Advanced Functional Materials*, 14 (2004) 152-156.
- [86] Z. Wang, S.-W. Cao, S.C.J. Loo, C. Xue, Nanoparticle heterojunctions in ZnS-ZnO hybrid nanowires for visible-light-driven photocatalytic hydrogen generation, *CrystEngComm*, 15 (2013) 5688-5693.
- [87] U. Holzwarth, N. Gibson, The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation', *Nature Nanotechnology*, 6 (2011) 534.
- [88] S.-D. Jiang, Z.-M. Bai, G. Tang, Y. Hu, L. Song, Synthesis of ZnS decorated graphene sheets for reducing fire hazards of epoxy composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 6708-6717.
-

-
- [89] N. Shanmugam, S. Cholan, N. Kannadasan, K. Sathishkumar, G. Viruthagiri, Effect of annealing on the ZnS nanocrystals prepared by chemical precipitation method, *Journal of Nanomaterials*, 2013 (2013) 1-7.
- [90] X. Li, X. Li, B. Zhu, J. Wang, H. Lan, X. Chen, Synthesis of porous ZnS, ZnO and ZnS/ZnO nanosheets and their photocatalytic properties, *RSC Advances*, 7 (2017) 30956-30962.
- [91] S.S. Kumar, P. Venkateswarlu, V.R. Rao, G.N. Rao, Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles, *International Nano Letters*, 3 (2013) 30.
- [92] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, Flat-band potential of a semiconductor: using the mott–schottky equation, *Journal of Chemical Education*, 84 (2007) 685-688.
- [93] D. Guerrero-Araque, P. Acevedo-Peña, D. Ramírez-Ortega, H.A. Calderon, R. Gómez, Charge transfer processes involved in photocatalytic hydrogen production over CuO/ZrO₂-TiO₂ materials, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 9744-9753.
- [94] Y. Lin, R. Lin, F. Yin, X. Xiao, M. Wu, W. Gu, W. Li, Photoelectrochemical studies of H₂ evolution in aqueous methanol solution photocatalysed by Q-ZnS particles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 125 (1999) 135-138.
- [95] M.L.V.B. Carlos Pico Marín, Maria Luisa Lopez Garcia, *Cristaloquímica de materiales: de la estructura a las propiedades de los sólidos inorgánicos*, Editorial Síntesis, 2007.
- [96] E.D. Olsen, *Métodos ópticos de análisis*, Editorial Reverté, 1990.
- [97] F.J.H.T.A.N. Douglas A. Skoog, *Análisis instrumental*, 5^o edición ed., McGraw-HiLL/ Internateramericana de España, 2001.
- [98] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61 (2012) 1-7.
- [99] J. Renau-Piqueras, M. Faura, *Principios básicos del microscopio electrónico de barrido*, 1994.

Apéndice A. Técnicas de caracterización

Difracción de RX

La técnica de difracción de rayos X (DRX) permite verificar la existencia de sólidos cristalinos y la identificación de fases presentes en los materiales estudiados. La difracción de un material se debe al arreglo atómico de la muestra, es decir cada compuesto presenta un patrón distinto y único. En los sólidos cristalinos los átomos se encuentran ordenados de una manera regular, formando lo que se conoce como patrón. Este patrón no es otra cosa que un arreglo tridimensional denominado comúnmente como “celda unitaria”.

Cuando la periodicidad de un patrón se encuentra presente en algún material se puede decir que se trata de un material cristalino. En materiales policristalinos, la periodicidad de la estructura se encuentra limitada por el tamaño de cristal; este puede variar de dimensiones microscópicas hasta varios angstroms (\AA). La característica esencial de un material cristalino es la periodicidad en su estructura, cuando no se cuenta con esta característica se trata de un material amorfo.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un material cristalino a cierto ángulo θ , una parte es dispersada por la capa del átomo de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde otra parte de la fracción de los rayos es dispersada y el resto pasa a la tercera capa [95, 96]. La suma de todas las ondas dispersadas que provienen de una estructura cristalina produce ondas reforzadas que se mueven en una dirección determinada. Se dice que estas ondas reforzadas han sido difractadas por los planos cristalinos. Los requisitos para que se cumpla la difracción de rayos X son:

1.- El espaciamiento entre las capas de los átomos deben ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación.

2.- Los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente en una forma muy regular.

La técnica de DRX también nos permite determinar el tamaño promedio de cristal mediante la ecuación de Scherrer (ec. A.1), donde L_{hkl} es el tamaño promedio de cristal en dirección perpendicular a los planos reticulares, hkl son los índices de Miller de los planos siendo analizados, K es el factor numérico (conocido como factor de Scherrer) que está relacionada con la forma de las partículas, λ es la longitud de onda de los rayos X, β_{hkl} es el ancho medio del pico máximo del difracción de rayos X en radianes y θ es el ángulo de Bragg en el cual se encuentra la máxima difracción.

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos(\theta)} \quad (\text{ec. A.1})$$

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) mide la variación de peso de una muestra cuando se somete a un cambio de temperatura programada y en una atmósfera específica. Las variaciones de peso son los resultados de la ruptura y/o formación de diversos enlaces químicos a temperaturas elevadas. Lo habitual es que se produzca una pérdida de masa pero también es posible que haya una ganancia de la misma. Los registros de estos cambios nos darán información, como por ejemplo, hasta que temperatura son estables químicamente los materiales, así como el porcentaje de agua y compuestos orgánicos adsorbidos en el material.

Análisis de adsorción-desorción de N₂

Fisisorción de nitrógeno es la técnica más empleada para determinar las propiedades texturales de materiales sólidos. Cuando la cantidad de adsorbato en una superficie es medida sobre un amplio intervalo de presiones relativas a temperatura constante, el resultado es una isoterma de adsorción. Esta isoterma de adsorción es de gran utilidad para entender la estructura física del material y su porosidad. Los poros se clasifican dependiendo de su tamaño: microporos (tamaño <2 nm), mesoporos (2 nm ≤ tamaño ≤ 50 nm) y macroporos (tamaño > 50 nm) [65].

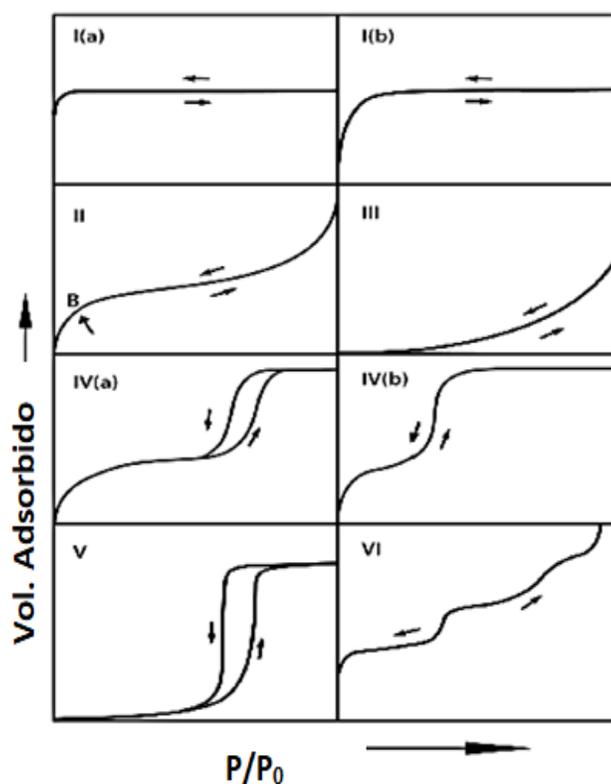


Figura A.1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

En general, una curva de adsorción se forma de la medición de volúmenes de nitrógeno (u otro gas) adsorbidos en la superficie del material a diferentes presiones relativas en equilibrio. De igual manera la isoterma de desorción se obtiene mediante la medición de cantidades de gas removido de una muestra a diferentes presiones relativas.

Las isotermas dependen de la estructura porosa del material, y de acuerdo con la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) existen seis tipos de isotermas [65]. La Figura A.1 esboza estas isotermas.

La mayoría de los catalizadores y los óxidos usados como soportes catalíticos pertenecen a las **isotermas tipo IV**. Este tipo de isotermas son característicos de sólidos mesoporosos. A presiones relativamente bajas, el proceso no es muy diferente al de los sólidos macroporosos (isoterma tipo II). A presiones relativamente altas presenta un incremento importante en el volumen adsorbido debido a la formación de multicapas hasta que tiene lugar la condensación con un notable incremento de volumen adsorbido. Este tipo de isotermas presenta dos casos (a y b). Para el caso de las isoterma tipo IV(a) en el proceso de condensación un ciclo de histéresis es acompañado, esto ocurre cuando el ancho del poro excede una amplitud crítica, que es dependiente del sistemas de adsorción y de la temperatura. Adsorbentes que presentas menor anchos de poros presentan isotermas del tipo IV(b), en principio la isoterma tipo IV(b) son dadas por materiales mesoporosos con forma de poros cónicos y cilíndricos que están cerradas en el extremo cónico.

Ciclo de histéresis

Cuando se realiza el proceso de desorción, la isoterma sigue un camino diferente al del camino de la adsorción, de tal forma que la cantidad de volumen adsorbido es siempre mayor a lo largo de la isoterma de desorción para una presión relativa dada, formando así un ciclo de histéresis. La IUPAC clasifica la histéresis en cinco tipos [65], Figura A.2.

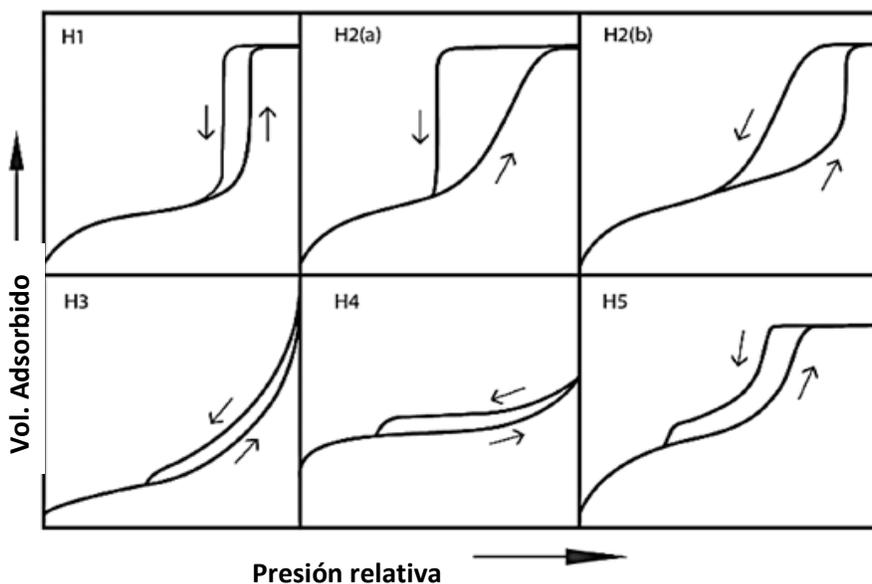


Figura A.2. Clasificación de histéresis en sistemas de fisorción [65].

Histéresis tipo H1. En este tipo de histéresis se encuentran en materiales que exhiben un rango estrecho de mesoporos uniformes. Por lo general, los efectos de red son mínimos y el bucle estrecho y empinado es un claro signo de condensación retardada en la rama de adsorción. Sin embargo, la histéresis de tipo H1 también se ha encontrado en redes de poros de botellas de tinta donde el ancho de la distribución del tamaño del cuello es similar al ancho de la distribución del tamaño de poro/cavidad.

Histéresis tipo H2. Este tipo de histéresis presenta dos tipos. Bucle H2(a): la rama de desorción es muy empinada, la cual puede ser atribuido a la obstrucción/percolación de poros. Bucle Tipo H2(b) también está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución de tamaños de los anchos de cuello es ahora mucho mayor.

Histéresis tipo H3. Los bucles de este tipo están dados por agregados no rígidos de partículas similares a placas (por ejemplo, ciertas arcillas) pero también si la red de poros consiste en macroporos que no están completamente llenos con el condensado de poros.

Histéresis tipo H4. El bucle H4 es algo similar al tipo H3, pero la rama de adsorción ahora es un compuesto de los tipos I y II, la absorción más pronunciada a baja P/P_0 se asocia con el llenado de microporos. Estos tipos de histéresis son usualmente encontrados en sólidos que constan de agregados o aglomerados de partículas formados por poros en forma de rendijas (partículas en forma de placas) con tamaño y/o forma uniforme (tipo H4) o no uniforme (tipo H3).

Histéresis tipo H5. Aunque el bucle de tipo H5 es inusual, tiene una forma distintiva asociada con ciertas estructuras que contienen poros mesoporosos abiertos y parcialmente bloqueados.

Área específica: método BET

La ecuación BET (ec. A.2) es la más comúnmente utilizada para determinar el área específica a partir de la isoterma tipo II. Sin embargo, la mayoría de los sólidos catalíticos son materiales mesoporosos correspondientes a isoterma tipo IV. La razón de utilizar el método BET para calcular el área específica en isoterma tipo IV es que a presiones relativamente bajas la isoterma tipo IV presenta la misma forma que el tipo II.

La forma lineal de la ecuación BET es:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{ec. A.2})$$

Donde:

P: presión en equilibrio

P_0 : presión de saturación

V: volumen adsorbido a la presión de equilibrio ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

V_m : volumen del gas correspondiente a la monocapa ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

C: constante que depende del calor de adsorción

Al graficar los valores de $P/V(P_0-P)$ en función de P/P_0 se da un ajuste lineal, donde la ordenada al origen es $1/CV_m$ y la pendiente es igual a $(C-1)/CV_m$. A partir de estos datos se obtienen los valores de la constante C y el volumen de la monocapa V_m . El intervalo de la linealidad es restringido a una parte limitada de la isoterma, por lo general en el intervalo de P/P_0 de 0.05-0.35 [65].

Para determinar el área específica es necesario tomar en cuenta el área ocupada por una molécula adsorbida en la superficie (σ). La ec. A.3 describe la forma de calcular el área específica mediante V_m y σ [65].

$$A_s = \left(\frac{V_m}{22414} \right) N_a \sigma \quad (\text{ec. A.3})$$

Donde:

A_s : área específica (m^2g^{-1})

V_m : volumen del gas correspondiente a la monocapa (cm^3g^{-1})

N_a : número de Avogadro (6.02×10^{23} moléculas por mol)

σ : área cubierta por una molécula adsorbida (para nitrógeno es 0.162 nm^2)

Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal uso en catálisis es la identificación de especies adsorbidas y para estudiar la manera en que las especies son quimisorbidas en la superficie del catalizador [97]. En el espectro de absorción en el infrarrojo la mayoría de los compuestos

presenta una serie de bandas, definidas como bandas de absorción, que pueden correlacionarse con las vibraciones de flexión y de tensión de átomos y/o grupos funcionales. Se distinguen dos tipos básicos de vibraciones: (a) vibración de tensión, supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos, y (b) vibración de flexión, se caracteriza por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y torsión. Los distintos tipos de vibraciones se esquematizan en la Figura A.3.

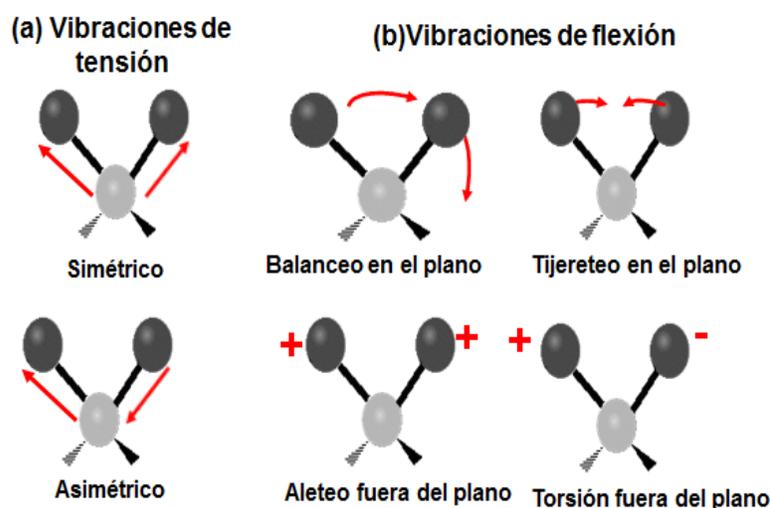


Figura A.3. Tipos de vibraciones moleculares (+, indica movimiento del plano de la página hacia el lector; -, indica movimiento del plano de la página alejándose del lector).

El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominados: infrarrojo cercano (0.75-2.5 μm), medio (2.5-50 μm) y lejano (50-1000 μm). En la región del infrarrojo cercano la mayoría de las bandas de absorción son debidas a armónicos de las vibraciones de tensión del hidrógeno, principalmente útiles para el análisis cuantitativos de varios grupos funcionales; en el infrarrojo medio se obtiene una gran información cuantitativa y cualitativa acerca de grupos funcionales y la estructura molecular; y en el infrarrojo lejano se ofrece información, principalmente, acerca de las transiciones rotacionales, modos vibracionales de las redes cristalinas y vibraciones del esqueleto de moléculas grandes.

El equipo utilizado para esta técnica de caracterización fue un espectrómetro de IR Shimadzu IR-400 FTIR equipado con un modulador ATR; los espectros infrarrojos fueron realizados en número de onda de 4000-550 cm^{-1} .

Espectroscopía UV-Vis de sólidos

Entre los métodos ópticos, la espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa es uno de los más empleados para estudiar materiales con propiedades fotocatalíticas. Esta técnica describe el comportamiento electrónico que presenta la estructura del sólido al ser irradiada con luz visible o ultravioleta. A partir del espectro de absorción se puede determinar la región del espectro electromagnético en que absorbe el material, ya que en esta región se llevan a cabo transiciones electrónicas y por consiguiente posibles reacciones fotocatalíticas [97]. Uno de los datos más importantes que se puede obtener mediante esta técnica es el valor de la energía de banda prohibida (E_g) [98]. Para obtener el valor de la E_g del material se pueden emplear varios métodos, entre ella está el método de Tauc. Para ello se grafica $(F(R)hv)^{1/n}$ en función de hv (ec. A.4). El valor de la E_g se obtiene a partir de la intersección de la recta formada en la parte lineal de la curva con el eje de las abscisas.

$$(F(R) * hv)^{1/n} \approx hv - E_g \quad (\text{ec. A.4})$$

Donde:

$F(R)$: función de Kubelka-Munk

h : constante de Planck

v : frecuencia de la luz

n : coeficiente asociado con el tipo de transición electrónica.

Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersa

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra, consiguiendo hasta una resolución de 100 Å [99]. Diferentes detectores recogen la energía generada en la superficie de la muestra, entre los que se pueden mencionar: detector de electrones secundarios (SEI–Secondary Electron Image) con que se obtienen imágenes en blanco y negro de alta resolución, detector de electrones retrodispersados (BEI–Backscattered Electron Image) con que se consiguen imágenes con menor resolución pero con mayor contraste y es usado para obtener la topografía de la superficie, y detector de energía dispersiva (EDS–Energy Dispersive Spectrometer) detecta los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en la superficie analizada. Dentro de los inconvenientes, la muestra en estudio debe de ser sólida y conductora, en caso contrario, la muestra es recubierta con una capa delgada de carbón o un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra.

TRABAJOS PUBLICADOS