



DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

**“ALTA EFICIENCIA EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO USANDO
MATERIALES BÁSICOS MODIFICADOS COMO CADMIO Y AZUFRE A
PARTIR DE LA DESCOMPOSICIÓN DE SOLUCIONES METANOL-AGUA”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

PRESENTA

ANGELA GABRIELA ROMERO VILLEGAS

MATRÍCULA: 2131800347

ORCID: 0000-0001-6732-7161

garo2702@gmail.com

ASESORES:

DR. JOSÉ RICARDO GÓMEZ ROMERO (†)

DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES

JURADO:

PRESIDENTE: DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES MANTILLA RAMÍREZ

SECRETARIO: DR. JOSÉ LUIS ORTIZ QUIÑONES

VOCAL: DRA. MARÍA ELENA MANRÍQUEZ RAMÍREZ

VOCAL: DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PÉREZ

VOCAL: DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

IZTAPALAPA, CIUDAD DE MÉXICO A 1 DE DICIEMBRE DE 2025

Dedicatorias

A Chanita†, Almita y mi frijolito†...

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a Dios, por darme varias oportunidades de seguir en este plano terrenal y poder cumplir mis metas.

A mi Almita por haberme brindado siempre su amor, confianza y apoyo incondicional para poder cumplir todos mis objetivos personales y académicos. A mi padre y mis hermanos por su apoyo y ánimos para concluir el posgrado.

A la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, por haberme permitido realizar mis estudios de licenciatura y posgrado.

Al SECIHTI por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

Al Dr. José Ricardo Gómez Romero († in memoriam) por haberme permitido formar parte de este proyecto y por el conocimiento transmitido.

Al Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales, por la confianza, interés y apoyo brindado durante y después de la realización de la tesis, por la asesoría, sus llamadas de atención, sus conocimientos compartidos y motivación para terminar el posgrado.

A mis sinodales: Dra. Ángeles Mantilla, Dra. Ma Elena Manríquez, Dra. Ariadna Morales, Dr. Omar Castillo y Dr. José Luis Ortiz por su tiempo en la revisión de la tesis y sus consejos para mejorarla.

Al proyecto SECTEI titulado: “Desarrollo de sistemas de captación-tratamiento de aguas grises y pluviales en la UAM-I, como estrategia para aminorar el estrés hídrico al oriente de la CDMX”, con folio No. 2050c23.

A Juan Carlos por su apoyo en los experimentos, por sus propuestas locas que siempre resultaron ser ciertas, que me ayudaron a estar un paso adelante cuando me cuestionaban.

A Erika López, Claus y Verónica por tener una palabra de aliento cuando me veían preocupada y darme ánimos para concluir el posgrado.

A Ricardo, Nayely, Lety, Erika Ruiz, Mónica y Miros por su apoyo incondicional en los momentos más complicados que pasé en 2024, por su amistad y su motivación.

A Jesús, mi mejor amigo, colega y gymbro, por su paciencia, amistad, lealtad, complicidad, por las discusiones sobre nuestros proyectos que nos ayudaron a mejorarlos, por su tiempo, sus consejos, su apoyo incondicional, por el auspicio de los alimentos, por ayudarme a ver las cosas positivas de la vida siempre alegrándome con cada ocurrencia y por la motivación para terminar el posgrado.

A mis compañeros del laboratorio Ecocatálisis, Dalia, Sandra, Ezequiel, Coco, Cinthia, Yanet, Octavio, Clara, Juanjo†, Diana, Luis, Ismael, por su apoyo y sus conocimientos compartidos.

¡Gracias!

Índice

Resumen.....	1
Capítulo 1. Generalidades	2
1.1 Introducción	3
1.2 Antecedentes.....	5
1.2.1 Reformado de metano.....	6
1.2.2 Electrólisis de agua	7
1.2.3 Descomposición de agua en H ₂ y O ₂	8
1.2.4 Soportes	11
1.2.5 MgO	11
1.2.6 Mg(OH) ₂	13
1.2.7 CdS	13
1.2.8 Hidróxidos doble laminares	16
1.2.9 Preparación del fotocatalizador	19
1.2.10 Agentes de sacrificio	20
1.2.10.1 Solución Na ₂ S/Na ₂ SO ₃	21
1.2.10.2 Mezcla metanol/agua	22
1.2.11 Técnicas de caracterización	24
1.2.11.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	24
1.2.11.2 Espectroscopía UV-Vis con Reflectancia Difusa (ERD)	25
1.2.11.3 Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	26
1.2.11.4 Fisisorción de Nitrógeno	27
1.2.11.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	29
1.3 Objetivos.....	29
1.3.1 Objetivo general	29
1.3.2 Objetivos específicos	29
1.4 Hipótesis	30
Capítulo 2. Síntesis de los materiales.....	31

2.1 CdS soportados en MgO	32
2.1.1 Variación del tratamiento térmico de MgO comercial.....	32
2.1.2 Tratamiento térmico de MgCO_3 y $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{MgO}$	32
2.1.3 Precipitación química de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	32
2.1.4 Impregnación de CdS sobre MgO	33
2.2 ZnAlCd-HDL modificados con azufre.	34
2.2.1 Síntesis de ZnAlCd-HDL.....	34
2.2.2 Sulfuración de materiales ZnAlCd-HDL	34
2.3 Caracterización de los materiales.....	34
2.4 Sistema de producción de H_2	36
Capítulo 3. Resultados de los materiales CdS/MgO.....	38
3.1 Efecto de la variación de temperatura de calcinación del soporte MgO comercial	39
3.1.1 Producción fotocatalítica de H_2	39
3.1.2 Difracción de Rayos X.....	39
3.1.3 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	42
3.1.4 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa	44
3.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido.....	46
3.2 Efecto del precursor para obtener MgO como soporte.....	47
3.2.1 Producción fotocatalítica de H_2	47
3.2.2 Difracción de Rayos X.....	48
3.2.3 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	50
3.2.4 Fisisorción de Nitrógeno	51
3.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión	52
3.2.6 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa	54
3.3 Efecto de la cantidad de CdS sobre MgO	55
3.3.1 Producción fotocatalítica de H_2	55
3.3.2 Difracción de Rayos X.....	56
3.3.3 FTIR	57
3.3.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa	58
Capítulo 4. Resultados del efecto de la sulfuración de materiales HDL ZnAlCd	60

4.1 Evaluación fotocatalítica	61
4.2 Difracción de Rayos X	62
4.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis	65
4.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	66
4.5 Fotoluminiscencia.....	68
4.6 Fisisorción de N ₂	69
4.7 Análisis Rietveld y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EED)	70
4.8 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	72
4.9 Mecanismo de reacción.....	74
4.10 Water splitting.....	76
4.11 Reformado catalítico	76
Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas	78
Bibliografía.	81
ANEXO	89

Índice de Figuras

Figura 1.1. Proceso fotocatalítico para la descomposición del agua.....	8
Figura 1.2. Proceso de transferencia de electrones en la disociación de agua usando semiconductores.....	9
Figura 1.3. Relación entre los niveles de banda prohibida para algunos semiconductores y la energía de potencial redox de la descomposición de agua.....	10
Figura 1.4. A) Disociación heterolítica del agua sobre pares $Mg^{2+}_{LC}-O^{2-}_{LC}$. B) Esquema de la estructura superficial del MgO [(100), (110), (111): índices de Miller; 3C, 4C, 5C: número de coordinación de los iones.....	12
Figura 1.5. Representación general de la estructura Hidróxido Doble Laminar (LDH).....	17
Figura 1.6. Diagrama de la descomposición fotocatalítica de agua en presencia de agentes de sacrificio, favoreciendo A) la producción de H ₂ y B) la producción de O ₂	21
Figura 1.7. Clasificación de las isotermas de acuerdo con la IUPAC.....	27

Figura 2.1. Diagrama de la obtención de MgO a partir de nitrato de magnesio.....	32
Figura 2.2. Diagrama de la obtención de CdS/MgX por el método de impregnación.....	33
Figura 3.1. A) cantidad de H ₂ producida para CdS/Mg ₄ , CdS/Mg ₅ y CdS/Mg ₉ en presencia de 50% vol. de metanol, B) Tasa de producción de hidrógeno por hora.....	39
Figura 3.2. Patrones de DRX de MgO térmicamente tratadas a diferentes temperaturas.....	40
Figura 3.3. A) Patrones de difracción de rayos X de los CdS soportados sobre MgO con variación de temperatura. B) Ampliación de los difractogramas en el rango de 20 a 33° para destacar los picos de CdS.....	41
Figura 3.4. Espectros FTIR de MgO calcinado a diferentes temperaturas.....	43
Figura 3.5. Espectros FTIR de CdS soportado sobre MgO calcinados a diferentes temperaturas.....	44
Figura 3.6. A) Espectros UV-Vis de reflectancia difusa, B) Energía de banda prohibida estimados utilizando el método de Kubelka-Munk de los materiales CdS soportados en MgO calcinados a diferentes temperaturas.....	45
Figura 3.7. Micrografías SEM de las muestras de CdS soportados; A) CdS/Mg ₄ , B) CdS/Mg ₅ y CdS/Mg ₉	46
Figura 3.8. A) cantidad de H ₂ producida para CdS/Mg ₉ y CdS/MgC CdS/MgN y CdS/MgE en presencia de 50% vol. de metanol, B) Tasa de producción de hidrógeno por hora.....	47
Figura 3.9. Patrones de DRX de MgO obtenidos a partir de diferentes precursores de MgO, calcinados a 900°C durante 4 horas.....	48
Figura 3.10. A) Patrones de difracción de rayos X de los CdS soportados sobre MgO proveniente de diferente precursor, calcinados a 900°C, B) Ampliación de los difractogramas en el rango de 23 a 29° para destacar los picos de CdS.....	50
Figura 3.11. Espectros FTIR de CdS soportado sobre MgO proveniente de diferente precursor calcinados a 900°C.....	51
Figura 3.12. Isotermas de adsorción-desorción de los materiales CdS soportado sobre Mg ₉ , MgN, MgC y MgE calcinados a 900° C.....	52

Figura 3.13. Micrografías TEM de las muestras de CdS soportados; A) CdS/Mg9, B) CdS/MgN, C-D) CdS/MgC y E-F) CdS/MgE.....	53
Figura 3.14. A) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis y B) Energía de banda prohibida estimados utilizando el método de Kubelka-Munk de los diferentes precursores de Mg calcinados a 900 °C impregnados con CdS.....	54
Figura 3.15. A) Cantidad de H ₂ producida para los materiales con variación de CdS soportado en MgC en presencia de 50% vol. de metanol, B) Velocidad de producción de hidrógeno por hora.....	56
Figura 3.16. Patrones de DRX de CdS/MgC variando la cantidad de CdS.....	57
Figura 3.17. Espectros FTIR de CdS al 5, 10 y 15% en peso soportado sobre MgC.....	58
Figura 3.18. A) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis y B) Energía de banda prohibida estimados utilizando el método de Kubelka-Munk de los materiales impregnados de CdS al 5, 10 y 15% sobre MgC.....	59
Figura 4.1. a) Producción de hidrogeno y b) constantes de velocidad para los materiales ZnAl-HDL sintetizados.....	61
Figura 4.2 a) Producción de hidrogeno y b) constante de velocidad del material ZAC-100S en 200 mL de agua.....	62
Figura 4.3. Difractogramas de los materiales ZnAl-HDL modificados con azufre.....	63
Figura 4.4. Espectroscopia de reflectancia difusa y determinación de la banda de energía prohibida de los materiales ZnAl-HDL modificados con azufre.....	65
Figura 4.5. Espectroscopia Infrarroja con Trasformada de Fourier para los materiales ZnAl-HDL modificados con azufre.....	67
Figura 4.6. Espectros de fotoluminiscencia de los ZnAl-HDL modificados con azufre.....	68
Figura 4.7. Isotermas de fisisorción de N ₂ de los ZnAl-HDL modificados con azufre.....	70
Figura 4.8. Análisis Rietveld de los materiales ZAC y ZAC-100S.....	71
Figura 4.9. Mapeo de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EED) e imagen SEM de la muestra ZAC-100S.....	72
Figura 4.10. a, c, d, e, a y f) MET para la muestra ZAC-100S y determinación de las distancias interplanares; b) MEB de la muestra ZAC-100S.....	73

Figura 4.11. Mecanismo de reacción para la muestra ZAC-100S.....	75
--	----

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Semiconductores para la producción de hidrógeno.....	15
Tabla 1.2. Materiales tipo hidrotalcita empleados en la producción de hidrógeno.....	18
Tabla 2.1. Nomenclatura de los materiales básicos sintetizados.....	37
Tabla 3.1. Parámetros de red de los materiales CdS soportados sobre MgO con variación de temperatura y tamaños de cristal.....	42
Tabla 3.2. Energía de banda prohibida y el área de superficie específica de CdS soportados en MgO calcinado a diferentes temperaturas.....	46
Tabla 3.3. Parámetros de red de los materiales MgO de diferentes precursores calcinados a 900°C y los materiales CdS soportados sobre MgO de diferentes precursores calcinados a 900°C y los tamaños de cristal.....	49
Tabla 3.4. Datos del tamaño de los cristales, la energía de banda prohibida y el área de superficie específica de CdS soportados en los diferentes MgO calcinados a 900°C.....	55
Tabla 3.5. Datos de tamaño de cristal, la energía de banda prohibida y el área superficial de la variación de CdS soportado en MgC.....	59
Tabla 4.1. Parámetros de red para los materiales ZnAl-HDL y ZAC-XS.....	64
Tabla 4.2. Parámetros determinantes para la actividad fotocatalítica.....	69

Resumen

En este trabajo se trabajó con dos materiales básicos para evaluar su efectividad en la producción de hidrógeno.

Primero se realizó un estudio sobre el efecto de la temperatura de calcinación de MgO comercial para ser utilizado como soporte de CdS por el método de precipitación. Después se realizó una comparación en el MgO sintetizado a partir de diferentes precursores de magnesio ($\text{Mg}_2(\text{NO})_3$, MgCO_3 y $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Mg}$) calcinados a 900°C para posteriormente soportar CdS, el material que mejor actividad dio en esta serie fue el CdS soportando en MgO a partir del carbonato de magnesio, dando una producción de $2833.6 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{Cat}}\cdot\text{h}$ usando luz visible, adicionalmente se realizó la variación de CdS soportada sobre MgO y 5% en peso fue la cantidad óptima para esta reacción.

Por otro lado, se llevó a cabo la síntesis de un material tipo hidrotalcita ZnAlCd (ZAC) por el método de coprecipitación, para posteriormente evaluar el efecto de la concentración de azufre (60, 80 y 100%) en la reacción de producción de hidrógeno utilizando luz ultravioleta, siendo el material ZAC-100S que presentó $7403.3 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

Se realizaron caracterizaciones de estos materiales (DRX, reflectancia difusa UV-Vis, FTIR, fisisorción de N_2 , SEM, EDS, TEM) para poder determinar sus propiedades, texturales, electrónicas, estructurales y proponer un mecanismo de reacción. En los dos tipos de materiales se muestra la formación de heterouniones que favorecen la separación de portadores de carga para un mejor transporte de éstos.

Capítulo 1. Generalidades

1.1 Introducción

Como una necesidad que se tiene al presente de reducir el nivel de contaminantes existentes en la atmósfera (siendo los primordiales causantes del efecto invernadero) y sin acudir a restricciones en la producción de energía, ya que involucraría un retraso en el desarrollo económico, tecnológico e investigativo de nuestro país, se propone como solución el hidrógeno.

El hidrógeno puede producirse a partir de fuentes de energías limpias y renovables. Una de las técnicas estudiadas extensivamente en los últimos años, es la fotocátalisis, ya que resulta ser de bajo costo y muy amigable con el medio ambiente. Con ello se han desarrollado fotocatalizadores con características que puedan aprovechar la energía solar y así poder disociar el agua en hidrógeno y oxígeno [1]. Se han publicado resultados que muestran la eficiencia en la producción de hidrógeno usando semiconductores como TiO_2 , ZnS , CdS , ya que algunos de ellos exhiben una energía de banda prohibida y posición en las bandas de conducción y de valencia que son factibles para la oxidación y reducción del agua bajo la irradiación ultravioleta y/o visible [2, 3]. Dentro de estos semiconductores el CdS es un buen candidato debido a su potencial suficientemente negativo (-0.66 V a $\text{pH } 7$) y la absorción óptica a 520 nm ($\text{gap} = 2.4 \text{ eV}$). El CdS tiende a oxidarse en presencia de huecos (h^+) fotogenerados dando como resultado el proceso de fotocorrosión, y ciertamente, esta característica limita sus usos. Sin embargo, esta fotocorrosión anódica puede ser evitada utilizando una molécula de sacrificio capaz de reaccionar con los h^+ fotogenerados [4]. Otra forma de evitar la fotocorrosión anódica y mejorar la estabilidad del CdS , incluyendo el uso de agentes de sacrificio, es sintetizar materiales con mezclas de semiconductores con banda prohibida ancha (TiO_2 , ZnS , ZnO , LaMnO_3).

En este sentido, se han realizado varios esfuerzos para mejorar la estabilidad del CdS , un buen ejemplo de esto es el compuesto $\text{CdS-RuO}_2/\text{TiO}_2$ sintetizado por Serpone et. al., donde se describe un mecanismo de transferencia de electrones interparticular para explicar la mejora en la actividad fotocatalítica en la generación de hidrógeno a partir de H_2S , sugiriendo que, en este compuesto, los electrones de

la banda de conducción del CdS son transferidos a la banda de conducción de TiO_2 y posteriormente al RuO_2 . Por lo tanto, esta deslocación electrónica reduce la recombinación electrón/hueco en el catalizador [5]. Otro esfuerzo para reducir la fotocorrosión de $\text{CdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue publicado por Borgarello et al. donde se propuso que una transferencia de electrones entre la banda de conducción de CdS y alúmina se lleva a cabo. Además, Sobeżyński et al. soportó CdS sobre SiO_2 dopado con Pt y lo utilizó como fotocatalizador en una reacción de producción de hidrógeno comparándolo con una mezcla de semiconductores con banda prohibida ancha (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , o WO_3) [6].

La síntesis de ZnS y CdS coprecipitado en películas de Nafion (polímero sintético con propiedades iónicas) y SiO_2 para la producción fotocatalítica de H_2 bajo luz visible fue publicada por Kakuta et al., Explicaron en este estudio que el contacto entre estos dos semiconductores mejora la actividad fotocatalítica, sin aclarar el mecanismo de la interacción de ellos [7]. También se prepararon materiales de ZnS-CdS/ SiO_2 y ZnS-CdS/ Al_2O_3 y se utilizaron como catalizadores para la generación fotocatalítica de hidrógeno, sugiriendo que, aunque la interacción entre los semiconductores juega un papel importante en la actividad fotocatalítica, la gran área de contacto entre ellos es también un factor importante. Por otro lado, Antoniadou et. al. argumentó que el incremento de la actividad fotocatalítica en el compuesto ZnS-CdS/ SiO_2 se debe a la reducción de los sitios de recombinación en la superficie del CdS y también al cambio en la banda plana del CdS de 0.7 a potenciales más negativos [8]. Subrahmanyam et al. compararon el comportamiento fotocatalítico del CdS soportado sobre MgO y Al_2O_3 , y observaron que CdS/MgO muestra un rendimiento muy alto en comparación al $\text{CdS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo que se atribuye a la naturaleza básica del soporte [9]. Posteriormente, el mismo grupo de investigación aumentó la basicidad del MgO con los metales alcalinos y también describió que esto aumenta drásticamente la actividad fotocatalítica del CdS soportado sobre este óxido metálico modificado. Sathish et al. prepararon nanopartículas de CdS cúbicas mesoporosas cargadas con Pt soportadas sobre Al_2O_3 y MgO y argumentaron que, cuando se utiliza el soporte MgO básico, se observa una mayor actividad para la producción fotocatalítica de hidrógeno [10].

En este contexto, el óxido de magnesio es un excelente candidato como soporte catalítico. Se han llevado a cabo varias reacciones que soportan la especie catalítica activa sobre MgO, por ejemplo, la deshidrogenación oxidativa de propano sobre V_2O_5/MgO [11], la deshidrogenación oxidativa de ciclohexano usando VOx/MgO [12], el reformado de metano usando Ni/MgO [13], la hidrodesulfuración de benzotiofeno con $CoMoS/MgO$ y $NiMoS/MgO$ [14]. Otra característica importante de MgO es su basicidad única (punto isoeléctrico de aproximadamente 12) que la hace formar una clase exclusiva aparte de otros soportes y sorbentes tales como alúmina, zeolitas, carbón activo, sílice, etc., que son ácidos, neutros o anfóteros [15].

Por lo tanto, en el presente estudio, se reporta la síntesis de una serie de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos CdS (en) soportados sobre MgO, así como otros materiales básicos del tipo hidróxidos dobles laminares (HDL), y probar su actividad fotocatalítica en una reacción de producción de hidrógeno utilizando una molécula de sacrificio, como el metanol.

1.2 Antecedentes

El hidrógeno es considerado como el combustible ideal del futuro. A largo plazo, esta molécula provendrá de fuentes de energía renovables como el agua que, mediante la fotólisis, usarán la energía procedente del sol para disociarla en hidrógeno y oxígeno.

El hidrogeno es considerado el combustible que puede dar solución a dichos problemas debido a que:

- ✓ Su obtención es a base de agua, la cual puede ser utilizada en varios países sin importar su riqueza energética,
- ✓ puede suplir a los combustibles utilizados en la actualidad,
- ✓ los productos generados no son considerados contaminantes,
- ✓ es una fuente de energía que puede ser almacenada, entregada y empleada para las necesidades energéticas del presente y del futuro.

-
- ✓ Las condiciones suaves de reacción son totalmente controlables; Reacción confinada, recuperación de hidrógeno, presiones suaves de 1 atm, temperatura de reacción de 25°C, entre otras.

El hidrógeno molecular se encuentra en muy pequeñas cantidades en la atmósfera, está ampliamente distribuido en la tierra en combinación con otros elementos en donde el compuesto más importante y abundante que contiene hidrógeno es el agua. El hidrógeno existe en todos los componentes de la materia viva y es parte principal de los hidrocarburos y de una extensa variedad de sustancias orgánicas.

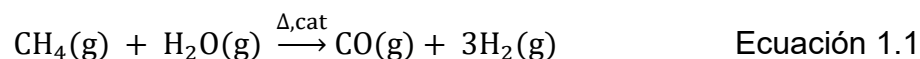
Principalmente sus aplicaciones industriales son el refinado de combustibles fósiles, por ejemplo, el hidrocrackeo (rompimiento por hidrógeno) y la producción de amoníaco, usado especialmente para fertilizantes.

Existen varios métodos que permiten producir hidrógeno, principalmente, reformado de metano, sin embargo, este proceso produce emisiones de CO₂ que es uno de los mayores contaminantes para el medio ambiente. También ha sido generado a partir de la electrólisis del agua usando electricidad, la cual puede ser generada a partir de la combustión de compuestos fósiles generando CO₂, además de que el costo es muy elevado en este proceso. Por otro lado, el H₂ puede ser generado a partir de la descomposición fotocatalítica del agua (reducción de H⁺) usando energía fotónica proveniente del sol mediante el uso de fotocatalizadores que sean capaz de absorber esta energía y puedan efectuar los procesos de reducción y oxidación del agua.

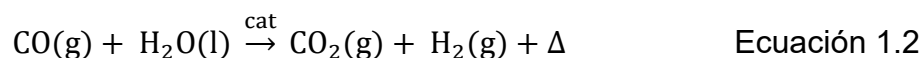
En este trabajo, utilizaremos este proceso debido a que es económico y amigable con el medio ambiente.

1.2.1 Reformado de metano

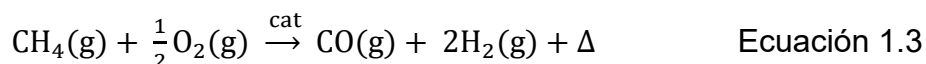
El reformado de metano con vapor implica la conversión endotérmica de metano, vapor de agua y un catalizador en hidrógeno y monóxido de carbono, descrita por la Ecuación 1.1:



La energía en forma de calor proviene generalmente de la combustión de parte del gas de alimentación de metano. Este proceso ocurre a temperatura de entre 700-850°C y presiones de 3-25 bar; el gas producto que se obtiene es aproximadamente del 12% y éste a su vez puede convertirse en dióxido de carbono e hidrógeno a través de la reacción de cambio de líquido-gas (Ecuación 1.2).



Por otra parte, la oxidación parcial del gas metano con oxígeno gaseoso genera monóxido de carbono e hidrógeno (Ecuación 1.3). La reacción es exotérmica en este proceso, por lo tanto, es posible el diseño de un reactor más compacto ya que no hay necesidad de algún calentamiento externo.



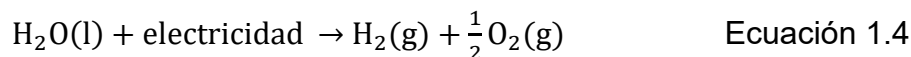
El reformado autotérmico es una combinación de reformado con vapor (Ecuación 1.1) y oxidación parcial (Ecuación 1.3). La reacción general es exotérmica, por lo que libera calor. La temperatura de salida del reactor está en el intervalo de 950 – 1100° C, y la presión del gas puede ser tan alta como 100 bar. Nuevamente, el CO producido reacciona con agua para generar CO₂ y H₂ a través de la reacción de cambio líquido-gas (Ecuación 1.2). La necesidad de purificar la salida de los gases aumenta significativamente los costos de la planta y reduce la eficiencia total.

1.2.2 Electrólisis de agua

La electrólisis del agua es el proceso donde el agua se divide en hidrógeno y oxígeno mediante la aplicación de energía eléctrica (Ecuación 1.4). La energía total que se necesita aumenta ligeramente con la temperatura para la electrólisis del agua, mientras que la energía eléctrica requerida disminuye.

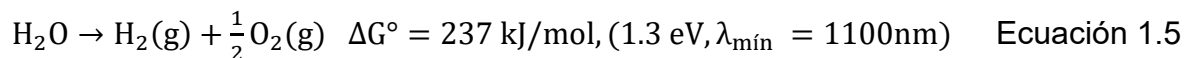
Por lo tanto, un proceso de electrólisis a alta temperatura podría ser recomendable cuando el calor a temperatura alta está disponible como calor residual de otros procesos. Esto es especialmente importante a nivel mundial, ya que la mayor parte

de la electricidad producida se basa en fuentes de energía fósil con una eficiencia relativamente baja [133].



1.2.3 Descomposición de agua en H₂ y O₂

La descomposición de agua en H₂ y O₂ se describe por la Ecuación 1.5.



Esta reacción es similar a la fotosíntesis donde la energía del fotón es convertida a energía química con un cambio de energía libre de Gibbs grande y positiva.

La descomposición de agua puede ser catalizada por algunos semiconductores inorgánicos, el primer trabajo reportado fue el de Honda y Fujishima en 1972 donde estudiaron al TiO₂ para producir H₂ [16].

Dado que esta reacción se lleva a cabo mediante procesos fotocatalíticos, la Figura 1.1 ejemplifica el proceso fotocatalítico para la descomposición de agua de forma general.

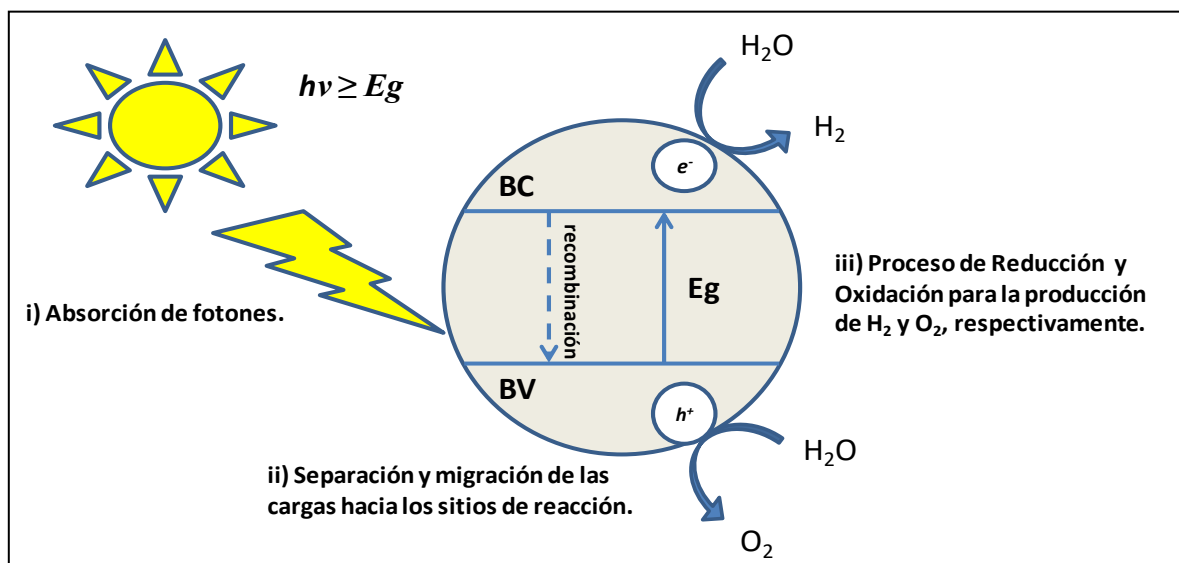


Figura 1.1. Proceso fotocatalítico para la descomposición del agua.

En el paso (i) (Figura 1.1) se da la absorción de fotones en el semiconductor para formar el par electrón-hueco. Cuando la energía de la luz incidente, mayor o igual a la energía de banda prohibida llega a la banda de valencia (BV) y un electrón es promovido a la banda de conducción (BC) y este electrón a su vez es sustituido por una carga positiva h^+ (hueco); el par electrón-hueco provoca reacciones de óxido-reducción.

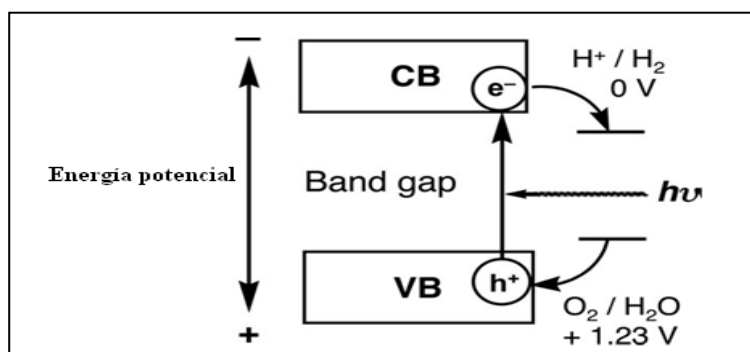


Figura 1.2. Proceso de transferencia de electrones en la disociación de agua usando semiconductores.

La Figura 1.2 muestra la forma en cómo actúa un semiconductor; cuando la banda de valencia del semiconductor es excitada por fotones con igual o mayor energía que la de banda prohibida (E_g), los electrones son promovidos del nivel de valencia al de conducción.

El paso (ii) (Figura 1.1) del proceso fotocatalítico consiste en la separación y migración de las cargas a la superficie del material semiconductor. Se pueden generar recombinaciones, las cuáles son la unión electrón-hueco, en la superficie y dentro del material; sin embargo, las recombinaciones no son favorables en el proceso fotocatalítico ya que disminuye el número de electrones (e^-) “libres” en la superficie y por consecuencia decae el número de reacciones de reducción por lo que la producción de H_2 se desfavorece. Para evitar este proceso, se han empleado agentes de sacrificio, los cuales contienen electrones que son utilizados para la recombinación con los huecos generados en el fotocatalizador y así aumentar la producción de H_2 [17].

El paso (iii) (Figura 1.1) implica las reacciones de óxido-reducción del agua. Éstas se llevan a cabo en la superficie del material, donde los e^- contribuyen a la reducción del agua para producir H_2 y los h^+ contribuyen a la oxidación del agua produciendo O_2 ; dado que el O_2 no es un producto relevante para la técnica, las cargas positivas pueden ser atrapadas con moléculas orgánicas para inhibir el proceso de oxidación del agua.

Algunos fotocatalizadores heterogéneos tienen propiedades semiconductoras, es decir, tienen un nivel de valencia el cuál es separado del nivel de conducción por una energía de banda prohibida superior a 1.23 eV, correspondiente al potencial de disociación del agua.

Óxidos metálicos, tales como $SrTiO_3$ [18] TiO_2 , $K_4Nb_6O_{17}$ [19] $NaTaO_3$ [20] poseen estructuras de bandas adecuadas que satisfacen el requisito termodinámico para la disociación del agua, y no son tóxicos y muy estables durante el proceso fotocatalítico, por lo que se reportan como fotocatalizadores de óxidos más eficientes para la disociación del agua reportados hasta ahora, pero resultan ser muy costoso. Pero todos ellos son activos bajo luz ultravioleta. En la Figura 1.3 se observa una relación entre los niveles de banda prohibida de algunos semiconductores.

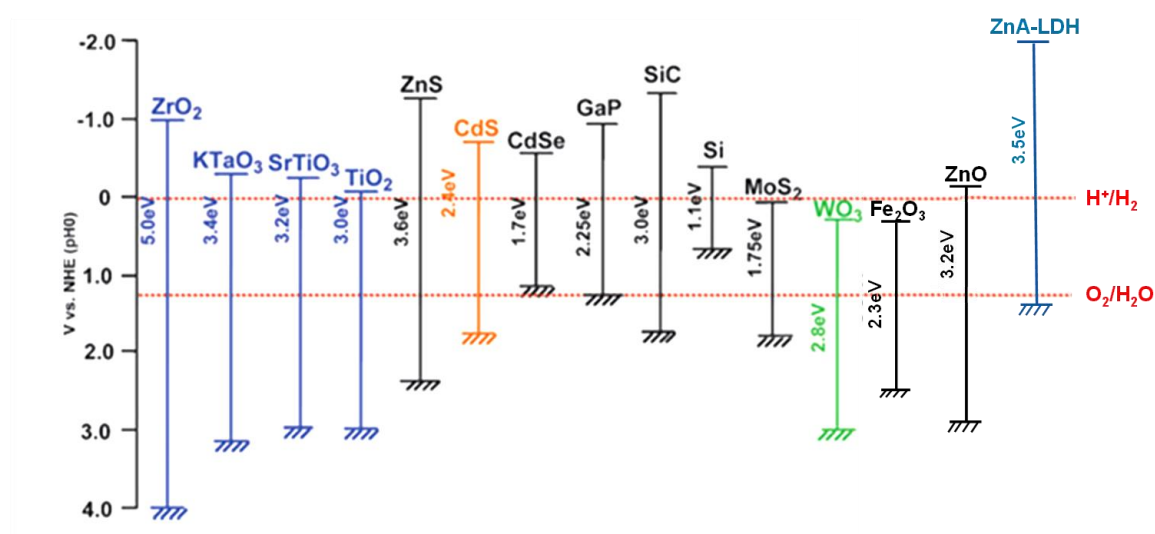


Figura 1.3. Relación entre los niveles de banda prohibida para algunos semiconductores y la energía de potencial redox de la descomposición de agua [21].

Por otra parte se han reportado trabajos de sulfuros que han mostrado buena actividad en la producción de H_2 , sólo que estos materiales no son capaces de disociar el agua por sí solos, además que presentan problemas de fotocorrosión, por lo que es necesario el uso de agentes de sacrificio; soluciones acuosas de Na_2S con Na_2SO_3 y metanol han exhibido excelentes actividades fotocatalíticas usados como agentes de sacrificio [22, 23].

1.2.4 Soportes

En el área de la catálisis heterogénea comúnmente los soportes más aptos para la preparación de catalizadores presentan ciertas características, tales como una elevada porosidad y, por tanto, alta área específica para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura sea efectiva, favoreciendo la llegada de los mismos a los centros activos. Su interés industrial se basa en la combinación de porosidad y resistencia mecánica.

Algunos materiales empleados como soportes, debido a que son económicamente accesibles y estables química, térmica y mecánicamente, son los óxidos, aluminosilicatos (naturales o sintéticos), zeolitas, carbón activo, etc., donde se dispersa el componente activo, modificando características (acidez-basicidad, propiedades redox, tamaño de poro, etc.) mediante procesos sencillos para aplicarlas a las necesidades de la reacción concreta en la que se empleen.

1.2.5 MgO

El óxido de magnesio (MgO) es un sólido básico que presenta una estructura de sal de roca simple, con una coordinación octaédrica del átomo de magnesio con el oxígeno; algunos cálculos de orbitales moleculares indican que su estructura electrónica es altamente iónica.

El MgO de área superficial alta se obtiene a partir de la descomposición térmica de los correspondientes hidróxidos o carbonatos, requiriéndose altas temperaturas, desprendiéndose H_2O , CO_2 y O_2 . La eliminación de estos gases genera la aparición

de los pares Mg-O superficiales con diferente índice de coordinación, proporcionándole propiedades básicas [24, 25]. Durante el tratamiento térmico y en presencia de pequeñas cantidades de agua, el MgO es altamente higroscópico, por lo que puede producirse la quimisorción superficial del agua, con disociación heterolítica sobre los pares $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}-\text{O}^{2-}_{\text{LC}}$, siendo L igual a 3, 4 ó 5 (L=3, esquinas; L=4, bordes; L=5, terraza) generando dos tipos de grupos hidroxilo: uno por protonación de los aniones $\text{O}^{2-}_{\text{LC}}$ y otros por hidroxilación de los cationes $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}$ (Figura 1.4A), lo que crea una superficie hidroxilada [24, 26]. La temperatura de tratamiento y de la labilidad de los distintos grupos hidroxilo superficiales presentes nos dará el grado final de hidroxilación del MgO. Además, al aumentar la temperatura, los pares $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}-\text{O}^{2-}_{\text{LC}}$ de mayor índice de coordinación son más estables, por lo que se logra una mayor cristalinidad y una menor cantidad de defectos superficiales (Figura 1.4B) [27]. Con el aumento de la temperatura final de tratamiento se espera que los defectos y la hidroxilación superficiales disminuyan y por ende, varíen las propiedades básicas superficiales de dicho material [28].

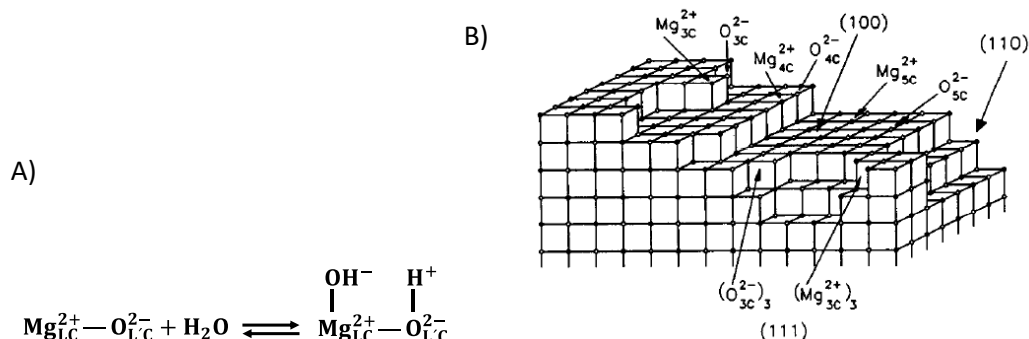


Figura 1.4. A) Disociación heterolítica del agua sobre pares $\text{Mg}^{2+}_{\text{LC}}-\text{O}^{2-}_{\text{LC}}$. B) Esquema de la estructura superficial del MgO [(100), (110), (111): índices de Miller; 3C, 4C, 5C: número de coordinación de los iones [27].

El MgO posee muchas aplicaciones químicas y electrónicas. Dentro del área de catálisis éste presenta una actividad muy importante, por sus propiedades fuertemente básicas en las reacciones orgánicas [29]. El polvo de MgO ha sido utilizado como un catalizador o como soporte de catalizadores para algunas reacciones tales como reformado en seco, deshidrohalogenación, deshidrogenación oxidativa de butano [29-33], etc. Es muy apropiado para aplicaciones de aislamiento debido a su baja capacidad calorífica y alta temperatura de fusión [34, 35]. Otra

aplicación de MgO es utilizarlo como material fundamental para la bomba de calor química para la reducción de emisiones de CO₂ [36] o como material de sustrato para el crecimiento epitaxial de películas delgadas con propiedades magnéticas o electrónicos deseables [37], [38] También se han reportado trabajos de degradación de compuestos orgánicos [39],[40] y oxidación de alcoholes [41] usando metales soportados en MgO. Para la producción de hidrógeno en reformado catalítico se ha usado Pt y mezcla de semiconductores de ZnS-CdS-TiO₂, soportado en MgO [9, 42-44].

El MgO se puede obtener a partir de diferentes precursores y usando varios métodos de síntesis para conseguir numerosas ventajas como la reactividad, distribución de tamaño de partícula controlada, elevada área específica y homogeneidad química, permitiendo mejorar las propiedades químicas y mecánicas del polvo final.

1.2.6 Mg(OH)₂

El hidróxido de magnesio, Mg(OH)₂ ha llamado mucho la atención, por su amplia aplicación en los campos de retardantes de llama y protección del medio ambiente [45]. Ha aumentado su interés de estudio debido a su alta área superficial, que es de bajo costo y baja toxicidad [46], además que tiene baja solubilidad a temperatura ambiente. Generalmente, la forma, el tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula y dispersabilidad dependen fuertemente sobre el proceso de preparación de Mg(OH)₂ [45]. Métodos incluyendo precipitación, método hidrotermal, electrorreducción y microondas son algunos de los métodos utilizados para desarrollar las estructuras de cristales de hidróxido de magnesio, tales como placas, laminas, barras, similar a una aguja y así sucesivamente [47, 48].

1.2.7 CdS

El sulfuro de cadmio (CdS) tiene una distribución electrónica alrededor del átomo más electronegativo (S) quedando el Cd con una ionización positiva, otorgándole el carácter iónico. El CdS es un semiconductor que tiene una energía de banda prohibida de 2.4 eV (Figura 3), el cual tiene la capacidad de absorber la radiación de la longitud de onda incidente proveniente de una fuente luminosa que irradie en la

región visible [49],[50]; se ha demostrado que es un buen fotocatalizador, ya que la posición de la banda de conducción está ubicada hacia valores negativos de potencial, por lo que la luz visible puede provocar la excitación de los electrones en la banda de valencia dando lugar a los huecos de potencial de oxidación, lo cual puede facilitar la transferencia de electrones desde su superficie a las moléculas adsorbidas y así producir una fotoactividad efectiva [51],[52]. La naturaleza directa de sus transiciones electrónica promueve un alto coeficiente de absorción óptico. Su estructura cristalina le permite contar con un momento cristalino cero ($k = 0$) en la parte inferior de la banda de conducción, convirtiéndolo en semiconductor de banda prohibida directa [134]. Además de la posición negativa de la banda de conducción, es importante considerar también la brecha de energía (E_g).

La actividad fotocatalítica del CdS, depende de las características obtenidas en el proceso de síntesis. Es importante llevar un control en el tamaño de partícula, obtener una estructura cristalina cúbica o hexagonal compacta, un área específica grande [53],[21], entre otras. El CdS se ha sintetizado por varios métodos, entre ellos están el hidrotermal y el de precipitación; algunos de los precursores de azufre utilizados en la síntesis del CdS son: tiourea, tioacetamida, tiosemicarbazida, Na_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entre otros [54], además que se sugiere el uso de etilendiamina como agente coordinante para controlar su morfología, estructura cristalina y el tamaño de las partículas, que a su vez afecta la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno [55].

Con el fin de mejorar la actividad del CdS, se han reportado combinaciones de éste con otros semiconductores y también se han utilizado soportes de óxidos metálicos, presentando así buena actividad en la disociación del agua, tales como: CdS/ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, CdS/ $\text{K}_2\text{Ti}_{3.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_9$ [56, 57], ZnO, LaMnO_3 , TiO_2 , [49]. Sathish et al. en 2006 sintetizaron nanopartículas de CdS preparado con zeolita, en donde pudieron observar fases cúbicas y hexagonales y al adicionar metales como platino y paladio aumentaron la fotoactividad del material [58]; Zhang et al. en 2013 lograron la intercalación de CdS nanopartículas en el espacio interlamilar de la bentonita, lo cual es benéfico para la transmisión de electrones fotogenerada desde el CdS a la capa de bentonita para la mejora de las actividades de producción de hidrógeno [59];

Tabla 1.1. Semiconductores para la producción de hidrógeno.

Fotocatalizador	Método de síntesis	Luz incidente	Agente de sacrificio	Actividad (μmolh^{-1})	Ref.
CdS/TiO₂	Solvotermal	450 W Hg-arc	Na ₂ SO ₃ +Na ₂ S	~110	[49]
CdS/K₂Ti_{3.9}Nb_{0.1}O₉	---	300 W Xe	Na ₂ SO ₃ +Na ₂ S	4600	[57]
CdS/bentonita	Descomposición termal	350 W Xe	Na ₂ S:Na ₂ SO ₃ (5:1)	114.7	[59]
CdS-ZnS	Impregnación	500 W halógeno	Na ₂ SO ₃ , Na ₂ S	~ 46	[60]
Pt-CdS/alumina	Sol-gel	150 W Halógeno	Na ₂ SO ₃ , Na ₂ S	5370	[61]
Ni-CdS	Precipitación Fotodepósito	300 W Xe	Metanol	5908	[62]
Zn(OH)₂/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S	Precipitación	Visible	Na ₂ SO ₃ , Na ₂ S	8900	[63]
			Metanol	3200	
CdS/Zn₂GeO₄	---	UV-Vis	Na ₂ SO ₃ , Na ₂ S	1720	[64]
CdS/KTa_{0.75}Nb_{0.25}O₃	Deposición	Visible	Na ₂ S	1252	[65]
			Metanol	172	
NiS/CdS	Precipitación	Visible	Ácido láctico	7490	[66]
W₁₈O₄₉/CdS	Solvotermal	Visible	Ácido láctico	55240	[67]
CdS/CeO₂	Electroquímico	Luz blanca	Na ₂ SO ₃ , Na ₂ S	1290.5	[68]
		visible		473.6	
CdS/ZnIn₂S₄	Solvotermal	Visible	Trietanolamina	8930	[69]
CdS/CoAl LDH	Acoplamiento	Visible	Na ₂ SO ₃ , Na ₂ S	495.2	[70]
CdS/MgO	---	Todo el espectro	Na ₂ SO ₃ , Na ₂ S	78	[9]

Deshpande et al. en 2009 sintetizaron CdS-ZnS soportado en un polímero donde observaron que la presencia de ambos compuestos ayuda a tener una buena actividad fotocatalítica [60]; Jang et al. en 2008 sintetizaron nanocables de CdS soportados en TiO₂ el cual mostró una alta actividad fotocatalítica para producir hidrógeno [49]; Sahu et al. en 2009 reportaron la reducción de agua a hidrógeno por luz visible sobre Pt-CdS soportado en alúmina en donde esta dependía de la cantidad de iones sulfuro depositado en la superficie, además observaron que el catalizador se desactivaba por el hidrógeno generado [61]. En 2014, Chen et al. depositaron Ni₂O₃ sobre CdS usando NaOH ya que un medio alcalino hace que mejore la actividad fotocatalítica y la eficiencia cuando usaba metanol como agente de sacrificio [62]. En la Tabla 1.1 se muestran algunos trabajos empleando CdS

En la actualidad se utiliza una amplia gama de catalizadores, buscando catalizadores heterogéneos económicos que presenten buena actividad, selectividad y durabilidad favoreciendo su aplicación en condiciones diversas de presión y temperatura.

1.2.8 Hidróxidos doble laminares

Uno de los retos actuales de la fotocatálisis es evitar la recombinación de las especies fotogeneradas ya que esto disminuye la producción de Hidrógeno. Con el fin de mejorar la cantidad de hidrógeno obtenido, se ha trabajado en sistemas con heterouniones, esquema Z, óxidos mixtos, hidróxidos doble laminares, etc.

Los hidróxidos dobles laminares (LDH's por sus siglas en inglés), arcillas aniónicas o materiales tipo hidrotalcita contienen al menos dos tipos de cationes metálicos, formando una estructura laminar capaz de albergar especies aniónicas que pueden ser intercambiables en su cavidad interlaminar [71] [72].

La composición química general de los LDH es $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x](OH)_2]^{x+}(A^{n-})_x/n \cdot mH_2O$, donde M^{2+} and M^{3+} son iones divalentes y trivalentes cargados positivamente, respectivamente; A^{n-} corresponde a los iones cargados negativamente que están intercalados entre las capas de brucita que está cargada positivamente; x es la densidad de carga de la capa o relación molar de $[M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})]$ que generalmente se encuentra en el intervalo de 0.2-0.33; y m es el número de moléculas de agua

adecuadas en la región de la capa intermedia junto con los aniones [73]. Se representa en la Figura 1.5.

Los materiales de tipo LDH se han empleado como catalizadores heterogéneos, en procesos de adsorción de fármacos, fotodegradación de contaminantes [74], producción de hidrógeno por water splitting [75], reducción de cromo [76] entre otras aplicaciones.

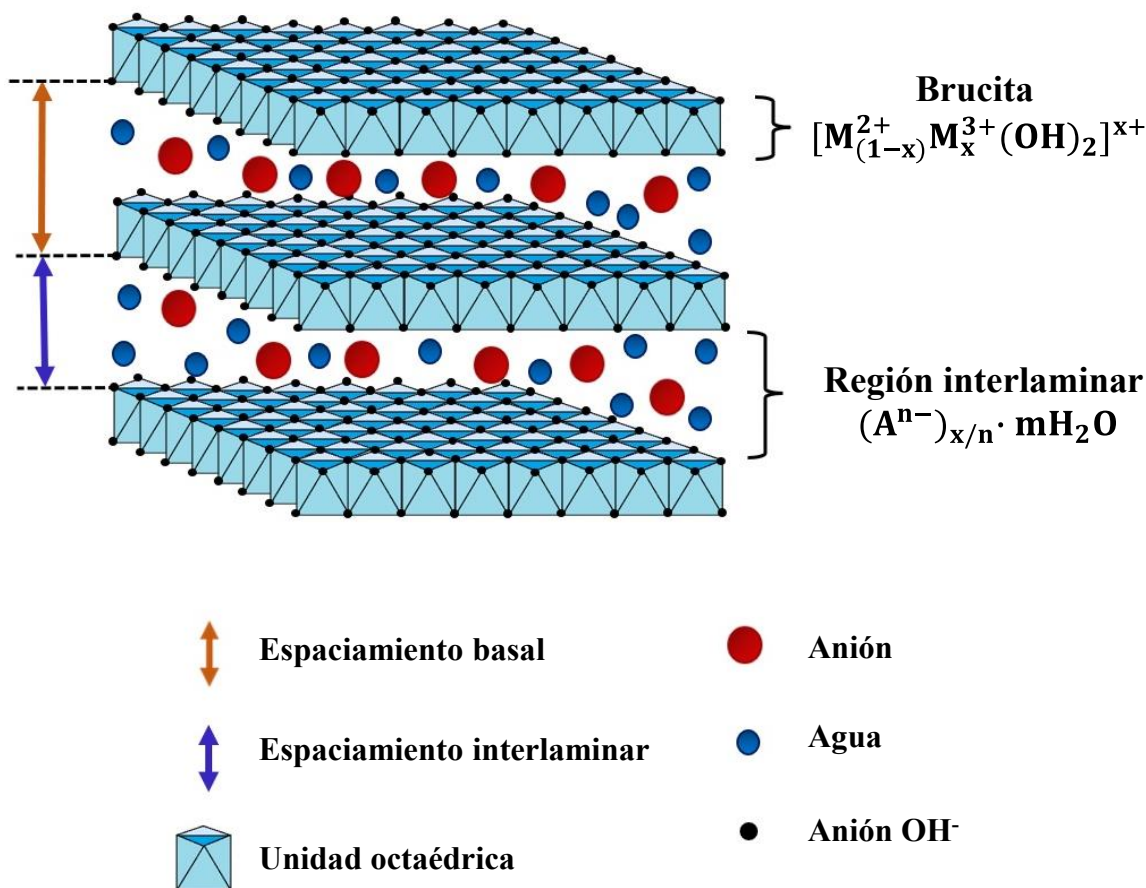


Figura 1.5. Representación general de la estructura Hidróxido Doble Laminar (LDH). [73]

La síntesis de estos materiales se ha llevado a cabo con éxito por diferentes métodos, tales como: síntesis hidrotérmica, sol-gel, electrosíntesis, intercambio aniónico, y coprecipitación, este último, resulta ser el más fácil debido a que permite la modificación de diferentes parámetros estructurales, tales como la razón molar M^{II}/M^{III} , la identidad de los cationes metálicos y del anión interlaminar además de que grandes cantidades de material pueden ser obtenidas a costos viables.

Algunos materiales tipo hidrotalcita estudiados en los procesos fotocatalíticos son Zn-Al, Mg-Al, Co-Al. No obstante, también se han sintetizado materiales donde se sustituye al Al^{3+} por otro catión, tal como en el caso del sistema ZnAlCr, el cual se ha utilizado en la oxidación fotoquímica del gas NO [77], O bien, sistemas en los que se lleva a cabo la sustitución de vacancias de Oxígeno por Mn para la remoción de tolueno [78].

Tabla 1.2. Materiales tipo hidrotalcita empleados en la producción de hidrógeno.

Fotocatalizador	Método de síntesis	Luz incidente	Agente de sacrificio	Actividad (μmolh^{-1})	Ref.
ZnS-ZnO/ZnAl-LDH	Precipitación	UV	Metanol	1599	[80]
ZnAl-LDH	Coprecipitación	UV	Metanol	1800	[75]
ZnTi-LDH	Coprecipitación	300W Xe	Ácido láctico	31.4	[81]
CoBiTi-LDH	Precipitación	200 W Xe	---	272.8	[81]
NiCo-LDH/Cu₂O	Autoensamblaje electrostático	5W luz blanca	Trietanolamina eosin	183.32	[82]
GaZnON/r-GO	Micoondas	100 W (≥ 240 nm)	10 % metanol	140	[83]
CdS/NiFe LDH	In-situ	300 W Xe	469	23.45	[84]
ZnCdS/NiAl	Mezcla en solución básica	5W LED	N_2SO_3 Na_2S	15.11	[85]
CdS/NiV LDH	Mezcla	5W LED	N_2SO_3 Na_2S	96	[86]

Las ventajas de utilizar estos materiales es que son de bajo costo, no son tóxicos, son fáciles de sintetizar y en este proceso se pueden modificar y llevar con éxito el intercambio iónico [79]. En la Tabla 1.2 se presentan algunos trabajos utilizando materiales tipo hidrotalcita para la producción de hidrógeno.

1.2.9 Preparación del fotocatalizador

Teniendo el soporte y el catalizador, se estudia entonces el método de preparación del material.

La IUPAC clasifica los métodos de preparación de catalizadores en tres grupos:

1.- Deposición: consiste en la aplicación de un componente catalítico sobre un soporte producido separadamente.

Dentro de este grupo, existen diferentes métodos para la incorporación de la fase activa al soporte, tales como: impregnación y adsorción en disolución. El método de impregnación regularmente se utiliza en la industria para originar la fase activa en la superficie del soporte, por precipitación o cristalización, a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando a sequedad el disolvente. Podemos hablar de impregnación normal o por humedad incipiente, dependiendo de la relación entre el volumen de poro del soporte y el volumen de la disolución del compuesto metálico. En la impregnación por humedad incipiente se utiliza un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poro, este método se utiliza cuando se pretende conseguir catalizadores con cargas elevadas. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy extensa en el tamaño de partículas del metal, ya que el soporte se recubre del material activo de una forma muy poco homogénea consiguiendo una dispersión baja.

El método por adsorción en disolución en medio acuoso se lleva a cabo por interacción de los centros activos del soporte en suspensión y los iones del compuesto metálico en disolución, el disolvente en exceso es eliminado por filtración. La interacción entre el componente activo y el soporte puede radicar en una reacción de intercambio iónico entre las especies catiónicas o aniónicas procedentes de la

disolución y el soporte, o en una atracción electrostática entre cargas opuestas, producida al polarizarse la superficie del sólido en una disolución de carga distinta. Sin embargo, el inconveniente en la elaboración de catalizadores por este método es que no se pueden conseguir cargas metálicas muy elevadas, a pesar de tener dispersiones muy altas del precursor sobre la superficie del soporte. Por otra parte, la interacción que se consigue durante la adsorción estabiliza el componente metálico contra la sinterización en tratamientos posteriores.

2.- Precipitación: se utiliza para producir precursores del soporte y del catalizador simultáneamente, esto quiere decir que los iones del componente activo y del soporte, que están en disolución, precipitan al mismo tiempo, generalmente como hidróxidos o como hidroxicarbonatos.

Después de filtrar y secar, el sólido obtenido es calcinado y reducido. En este método de preparación es importante que tanto los iones del soporte como del componente activo estén muy bien homogeneizados durante la etapa de precipitación, para que las partículas estén bien distribuidas en el catalizador final. El método de precipitación-deposición consiste en adicionar un agente precipitante a una disolución que contiene al soporte en suspensión; la ventaja de este método es que el componente activo queda sobre la superficie del soporte y la distribución es más homogénea.

3.- Eliminación selectiva: se lleva a cabo en una reacción de un reactante que disuelve selectivamente parte de un precursor dejando el agente activo.

1.2.10 Agentes de sacrificio

Para lograr un incremento en la producción de hidrógeno, se han utilizado algunos agentes donadores de e^- o agentes oxidantes que favorecen el proceso de reducción u oxidación respectivamente [87, 88]. La Figura 1.5 muestra un ejemplo de una reacción fotocatalítica que se lleva a cabo en presencia de un agente reductor, donde los h^+ oxidan al reactante donador en lugar del H_2O , así el agente donador dona sus e^- facilitando la reducción de los protones H^+ para formar H_2 , por otro lado, cuando

se utiliza algún agente oxidante, éstos aceptan los e^- favoreciendo la formación de O_2 .

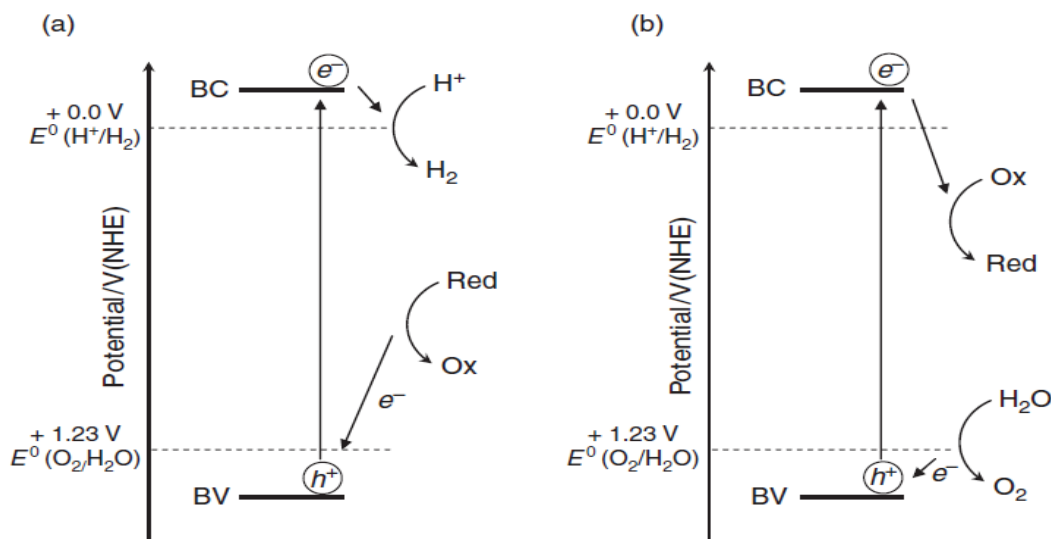


Figura 1.6. Diagrama de la descomposición fotocatalítica de agua en presencia de agentes de sacrificio, favoreciendo A) la producción de H_2 y B) la producción de O_2 [87].

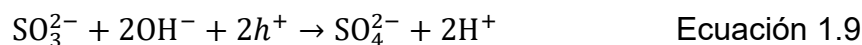
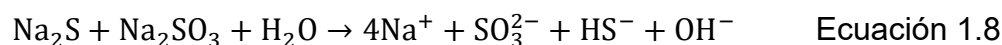
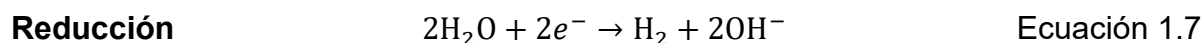
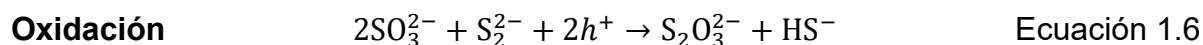
El uso de agentes de sacrificio en la reacción de producción de hidrógeno también previene la fotocorrosión anódica de algunos materiales, tales como el CdS, proporcionando electrones para consumir los huecos generados y así conservar la estabilidad del fotocatalizador [53, 58, 89]. Entre los agentes reductores que se han utilizado se encuentran una mezcla de Na_2S/Na_2SO_3 , alcoholes, EDTA, entre otros, como ya se presentaron en la Tabla 1.1 y 1.2.

1.2.10.1 Solución Na_2S/Na_2SO_3

La mezcla de Na_2S/Na_2SO_3 en una concentración entre 0.1-0.3M/0.02-0.04M respectivamente, es uno de los agentes reductores inorgánicos más utilizados debido a la producción de electrones necesarios para la reducción del protón y evitar la recombinación del par electrón-hueco e^-h^+ , así mismo evitar la fotocorrosión del sulfuro metálico [17, 87, 90, 91]. Las ecuaciones 1.6 y 1.7 muestran el proceso global de la formación de H_2 a partir de la mezcla de iones S^{2-}/SO_3^{2-} . A continuación, se muestran de las reacciones que suceden en este proceso (Ecuación 1.8-1.12). Los huecos fotogenerados, donde el fotón incide sobre el semiconductor, oxidan a SO_3^{2-}

y S^{2-} para formar SO_4^{2-} y S_2^{2-} , respectivamente. Ecuaciones 1.9 y 1.10. La oxidación de sulfito con la formación de hidrógeno sigue dos rutas diferentes formando iones sulfato y disulfuro en solución alcalina.

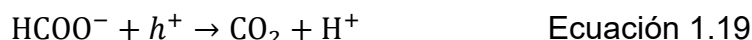
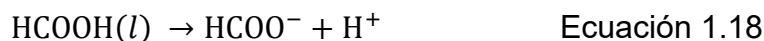
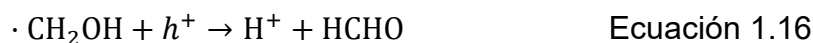
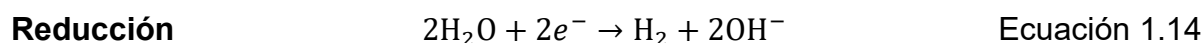
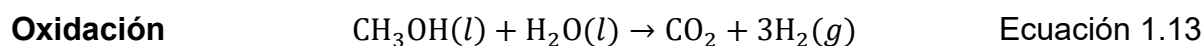
La producción de iones S_2^{2-} , que actúan como un filtro óptico y compiten con la reducción de protones, puede reaccionar con los iones SO_3^{2-} produciendo iones tiosulfato. El exceso de iones S_2^{2-} puede ayudar a estabilizar la superficie del catalizador y evitar la formación de defectos de azufre, los iones tiosulfato no interfieren con los protones en el proceso de reducción. Sin embargo, la formación de hidrógeno puede decaer debido al exceso de consumo de iones SO_3^{2-} y S^{2-} presentes (Ecuaciones 1.11 y 1.12).



1.2.10.2 Mezcla metanol/agua

Los alcoholes han sido empleados también como agentes donadores orgánicos, tal es el caso del metanol, debido a que reaccionan de manera irreversible con los huecos de la banda de valencia fotogenerada (BV) y así mejorar la eficiencia de separación fotocatalítica del par $e^- - h^+$. Debido a que los donantes de electrones se consumen en la reacción fotocatalítica, su adición continua es necesaria para mantener la producción de H_2 . Las ecuaciones 1.13 y 1.14 muestran el proceso global de la formación de H_2 a partir de la solución acuosa de metanol. Miwa et al. [92] propusieron un posible mecanismo de reacciones de descomposición del metanol (Ecuaciones 1.15-1.19), aumentando la producción de hidrógeno [17, 92,

93]. A partir de la formación del par e^-h^+ donde el fotón incide sobre el semiconductor y la reducción de agua para la formación de radicales $\cdot\text{OH}$, el metanol es atacado por los h^+ para formar formaldehído, que se oxida adicionalmente por los radicales $\cdot\text{OH}$ y h^+ fotogenerados para producir ácido fórmico, después, el ácido fórmico se descarboxila para liberar CO_2 . Los H^+ son transferidos a la superficie del catalizador para reducirse a H_2 por los electrones fotogenerados.



Ambos donadores de electrones se han utilizado en la producción de hidrógeno utilizando al CdS como fotocatalizador, dando buenos resultados. Tabla 1.

En este trabajo se utilizará $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir de la hidroxilación del MgO como soporte del fotocatalizador CdS, debido a la fácil hidroxilación y la alta área específica, y así mismo, aplicando estos principios, se estudiará la variación de la naturaleza química y proporción de los diferentes tipos de sitios activos superficiales del MgO al variar la temperatura de formación y estabilización del mismo y el efecto que tiene cuando se soporta CdS en porcentajes pequeños, para que así este nuevo material sea usado en la producción de hidrógeno bajo la irradiación de luz visible.

Por otro lado, depositar CdS en un material hidróxido doble laminar (HDL) de características sumamente básicas en donde, desde la síntesis del material, se introduzcan átomos de diferente carga que permitan y faciliten la movilidad de las cargas fotogeneradas, minimizando la recombinación de los pares e^-h^+ .

1.2.11 Técnicas de caracterización

1.2.11.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica importante se utiliza para determinar el arreglo de átomos en los compuestos sólidos y para medir las longitudes y los ángulos de enlace.

El método de Debye-Scherrer es el más utilizado para la simple identificación, donde la muestra está en forma pulverizada. Se utiliza un haz monocromático colimado de rayos X, que incide sobre una muestra policristalina formada por cristales finamente triturados, que están orientados en todas direcciones. La película para rayos X se sitúa en el interior de un cilindro concéntrico con la muestra. Los rayos difractados que cumplen a la condición de Bragg (la cual relaciona los ángulos θ con los cuales ocurre la interferencia constructiva con la distancia d de las capas de átomos de la muestra para rayos X de longitud de onda λ) salen de la muestra paralelamente a las generatrices de los conos concéntricos con la dirección del haz incidente[94], Ecuación 1.20.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecuación 1.20}$$

Donde:

n = orden de difracción (1 o múltiplo entero)

λ = longitud de onda de la radiación incidente,

d = distancia interplanar asociada a una familia de planos con índices de Miller (hkl) y parámetros de red ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$),

θ = ángulo al cual ocurre la difracción.

Existen ecuaciones para determinar los parámetros de red dependiendo del sistema cristalino que estemos utilizando, a continuación, se muestran algunas:

Sistema cúbico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2}$	Ecuación 1.21
----------------	---	---------------

Sistema tetragonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[(h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2) \right] \frac{1}{a^2}$	Ecuación 1.22
--------------------	---	---------------

Sistema hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$	Ecuación 1.23
-------------------	--	---------------

Sistema ortorrómbico

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Ecuación 1.24

De igual manera con la Ecuación 23 podemos conocer el tamaño de cristal con la ecuación de Debye-Scherrer:

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

Ecuación 1.25

Donde:

K = factor de forma del cristal, y su valor es 0.9,

λ = longitud de onda de rayos X,

β = ancho del pico a la altura máxima media,

θ = ángulo de Bragg.

Para la fácil identificación, los resultados de difracción Debye-Scherrer de más de 20000 compuestos se encuentran disponibles para los investigadores en un archivo de tarjetas JCPDS de difracción de polvos [95].

1.2.11.2 Espectroscopía UV-Vis con Reflectancia Difusa (ERD)

La medida de la reflexión de la luz por la superficie de una sustancia en función de la longitud de onda establece otra manera de análisis de materiales. Estas medidas se realizan principalmente en aquellas longitudes de onda para las cuales un material es un absorbente muy fuerte, es decir para longitudes de onda donde no es posible obtener un espectro de absorción. Las medidas de la reflectancia R en función de longitud de onda λ (generalmente para longitudes de onda visibles, en el caso de semiconductores, o en el ultra-violeta, en el caso de aislantes), proporcionan información acerca de la estructura electrónica, tal como transiciones electrónicas de los iones metálicos y la transferencia de carga de los sólidos, así como del estado de la superficie del material [96].

Pueden utilizarse dos tipos diferentes de medidas de reflectancia: directa y difusa. La reflectancia directa se realiza directamente midiendo el haz de luz reflejado en el ángulo de reflexión correspondiente. Generalmente se realizan estas medidas en incidencia normal (haz de luz perpendicular a la superficie), para lo cual existen

accesorios que se acoplan a los espectrofotómetros. La reflectancia difusa radica en la medida de la luz que ha sido reflejada por la superficie del material en todas direcciones. Para medir reflectancia difusa se utiliza una esfera de integración, cuyo papel es recolectar y enviar al detector toda la luz que provenga de la muestra, cualquiera que sea su dirección de salida. La esfera de integración también se ajusta a los espectrofotómetros con el objetivo de aprovechar la fuente luminosa, el monocromador y la electrónica del equipo.

Para determinar el valor de la Energía prohibida de un material podemos basarnos en el gráfico $[F(R) \cdot hv]^{1/2}$ vs Energía, en donde $F(R)$ es la ecuación de Kubelka-Munk (Ecuación 1.24) que es una magnitud proporcional al coeficiente de extinción (α), R es la reflectancia difusa y s es un factor de dispersión (scattering). El valor obtenido en la ordenada a la abscisa al interpolar una línea recta en la parte más lineal del espectro es considerado como E_g .

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad \text{Ecuación 1.26}$$

1.2.11.3 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

La absorción de radiación infrarroja produce vibración en las moléculas. Sin embargo, no todas las vibraciones moleculares producen absorción en el infrarrojo, sino solamente aquellas que van en compañía de variaciones del momento dipolar eléctrico. Así las vibraciones que no hacen variar el momento dipolar, alrededor de un centro de simetría, no son excitadas por la radiación infrarroja.

La asignación de las frecuencias de vibración de una molécula a contribuciones de grupos y enlaces individuales va correctamente mientras las frecuencias de dos enlaces adyacentes no son tan próximas. Cuanto más próximas se hallan dos frecuencias, las vibraciones interactúan más entre sí y mayor será la diferencia resultante entre las frecuencias observadas y las tabuladas como frecuencias de grupo. Naturalmente, cuanto más complicada es una molécula, más complejo es su espectro. No existen dos compuestos que posean el mismo espectro infrarrojo, por lo que el espectro de un compuesto del que se sabe que es puro es como huellas dactilares del mismo, dependiendo del ambiente polarizado, de los solventes, de la

forma de enlace que permita su identificación correcta [97]. Existen catálogos que contienen los espectros infrarrojos de miles de compuestos.

1.2.11.4 Fisisorción de Nitrógeno

El área superficial se obtiene a través de medidas de absorción física (fisisorción) por el llamado método BET, desarrollado por Brunauer, Emmet and Teller [135]. Éste se basa en la medida de volúmenes sucesivos de una molécula de gas no polar (generalmente nitrógeno o gases nobles) adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del sólido a la vez que se mide la presión de las moléculas que se adsorben hasta lograr la saturación de la superficie. Se presentan diferentes formas de isothermas de adsorción, de acuerdo con el tipo de superficie y porosidad del catalizador en cuestión, tal como lo muestra la Figura 1.7.

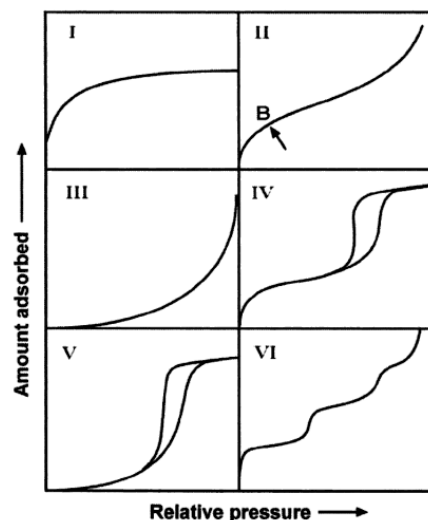


Figura 1.7. Clasificación de las isothermas de acuerdo con la IUPAC.

Tipo I: Presenta una isoterma en forma cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), que aumenta rápidamente a baja presión ($P/P_0 < 1 \times 10^{-3}$) y posteriormente alcanza una meseta de saturación horizontal. Este tipo de isothermas es característico de materiales microporosos. El gas se adsorbe a bajas presiones debido a la energía alta de adsorción de los microporos. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos, la isoterma permanece en un valor aproximadamente constante sobre un amplio rango de presiones.

Tipo II: La isoterma es cóncava a bajas presiones respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), posteriormente aumenta de forma lineal y finalmente se vuelve convexa. Puede ser descifrada como la formación de una capa adsorbida donde el espesor va incrementando paulatinamente a medida que aumenta la presión. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos. La ausencia del lazo de histéresis es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

Tipo III: La isoterma es convexa respecto al eje de la presión relativa (P/P_0) en todo el rango de presión. Este rasgo representa interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente gas/sólido. En la práctica, no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo IV: Este tipo de isoterma se comporta como la del Tipo II a bajas presiones, siendo su característica principal su lazo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe al proceso de llenado de los mesoporos, el cual está regido por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas (en cómo la interconectividad de las diferentes regiones de un sistema poroso afecta sus propiedades globales) del sólido.

Tipo V: Esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco común encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo VI: También llamada isoterma escalonada, es la menos habitual de todas las isothermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La distribución de tamaño de poro se usa para predecir la difusión efectiva en un catalizador poroso o la facilidad de acceso de las moléculas de reactante al interior del catalizador por difusión. Por medio de la clasificación de la IUPAC, los poros con

un diámetro menor a 2 nm son materiales microporosos, mayor a 50 nm se denominan macroporosos y aquellos materiales de tamaño intermedio son mesoporosos [98].

1.2.11.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Las imágenes obtenidas proporcionan información sobre la estructura interna de los sólidos, por medio de un haz de electrones que atraviesa una muestra de espesor mínimo permitiendo la vista a detalles microestructurales no familiares al ojo humano. Así mismo también es posible obtener diagramas de difracción de electrones de áreas apartadas y paralelamente analizar elementalmente las zonas visualizadas. Esta técnica es la única capaz de conjugar la obtención de imágenes (espacio real), diagramas de difracción (espacio recíproco) y dar información acerca de la composición real de cada material en una escala atómica. La información obtenida a partir de las imágenes y de los diagramas de difracción es complementaria y su análisis en conjunto permite la interpretación correcta de los resultados [99].

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

- ✓ Producir hidrógeno utilizando materiales básicos con propiedades ópticas y electrónicas capaces de promover la reducción fotocatalítica del agua en presencia de un agente de sacrificio y luz visible (450 nm) y luz UV (254 nm).

1.3.2 Objetivos específicos

- ✓ Estudiar el efecto fotocatalítico en la producción de hidrógeno bajo luz visible (450nm) de una muestra comercial de MgO calcinada a diferentes temperaturas usado como soporte de CdS.
- ✓ Discernir el efecto fotocatalítico en la producción de hidrógeno bajo luz visible (450 nm) entre los diferentes precursores (MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{MgO}_2$) de Mg^{2+} para la síntesis de MgO usados como soporte de CdS.

-
- ✓ Evaluar el efecto fotocatalítico en la producción de hidrógeno al variar el contenido de CdS soportado sobre MgO bajo luz visible (450nm).
 - ✓ Evaluar el efecto en la actividad fotocatalítica de producción de hidrógeno bajo luz UV (254 nm) de los materiales tipo hidrotalcita ZnAlCd modificados a diferentes porcentajes de azufre.
 - ✓ Analizar el comportamiento de los fotocatalizadores en la producción de H₂ mediante caracterizaciones fisicoquímicas (DRX, UV-Vis DRS, IRTF, Fisisorción de N₂, etc.) de los materiales y proponer una hipótesis de mecanismo de reacción.

1.4 Hipótesis

- El acoplamiento de nanofibras de CdS sobre MgO por el método de impregnación modifica las propiedades electrónicas del nuevo material, promueve la separación de cargas, reduce la velocidad de recombinación y mejora la producción de H₂ en presencia de luz visible (450nm).
- La adición de S²⁻ en la hidrotalcita ZnAlCd modifica las propiedades electrónicas del nuevo material, favorece su estabilidad química, promueve la presencia de heterouniones, promueve la separación de cargas, disminuye la velocidad de recombinación del par electrón-hueco y mejora la producción de H₂ en presencia de luz UV (254 nm).

Capítulo 2. Síntesis de los materiales

2.1 CdS soportados en MgO

2.1.1 Variación del tratamiento térmico de MgO comercial

El MgO fue obtenido a partir de un reactivo comercial (MgO, JT-Baker) y tratado térmicamente a 400, 500 y 900 °C, durante 4 horas, etiquetándolos como Mg4, Mg5 y Mg9 respectivamente.

2.1.2 Tratamiento térmico de MgCO_3 y $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{MgO}$

Otras muestras de MgO se obtienen a partir de un tratamiento térmico a 900°C durante 4 horas de MgCO_3 hidratado (Aldrich) y $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{MgO}$ (Aldrich), etiquetándose como MgC y MgE respectivamente.

2.1.3 Precipitación química de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

A partir de la sal de nitrato de magnesio hidratado, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MERCK) se lleva a cabo una precipitación química. En 60 mL de una solución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se precipita con una solución concentrada de NH_4OH , en agitación constante de 600 rpm a 50°C. El precipitado obtenido se filtra, se lava y se seca a 100°C durante dos horas. Para el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ producido, se lleva a una temperatura de 900°C durante 4 horas para que ocurra la deshidroxilación, y obtener finalmente el polvo de MgO. Este material es etiquetado como MgN.

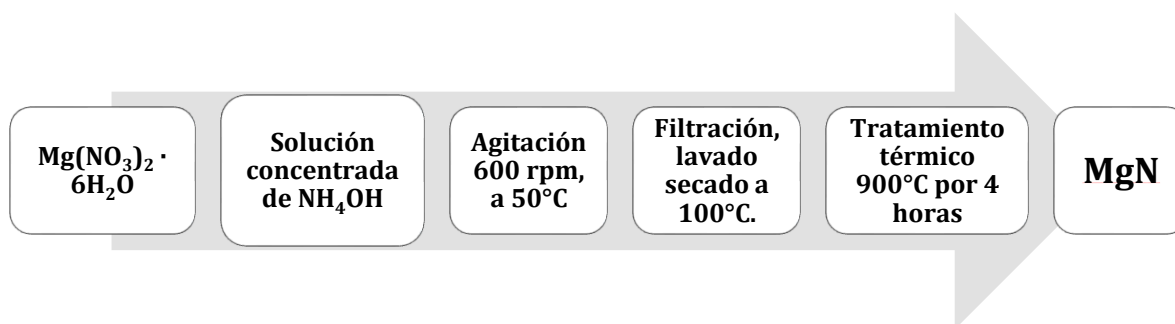


Figura 2.1. Diagrama de la obtención de MgO a partir de nitrato de magnesio.

2.1.4 Impregnación de CdS sobre MgO

Se lleva a cabo la síntesis del material con los cálculos necesarios para obtener 5% de masa de CdS por gramo de MgO. Los reactivos utilizados para la formación de CdS fueron $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Reasol), CS_2 (Aldrich), Etilendiamina (Aldrich).

La síntesis de material se lleva a cabo por el método de impregnación disolviendo $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, disulfuro de carbono (CS_2) en una solución de etilendiamina-agua (90% vol de EN). Luego se agrega la muestra de MgO descrita anteriormente (Mg4, Mg5, Mg9, MgC o MgN) y se mantiene en agitación 600 rpm, llevándose a temperatura de 100°C durante 1 hora. El precipitado es recuperado por filtración a vacío y lavado con etanol y agua. Finalmente permanece en secado de 80°C durante 1h. Este material es etiquetado como CdS/Mg4, CdS/Mg5, CdS/Mg9, CdS/MgC o CdS/MgN. A continuación, se muestra un diagrama de la síntesis del material.

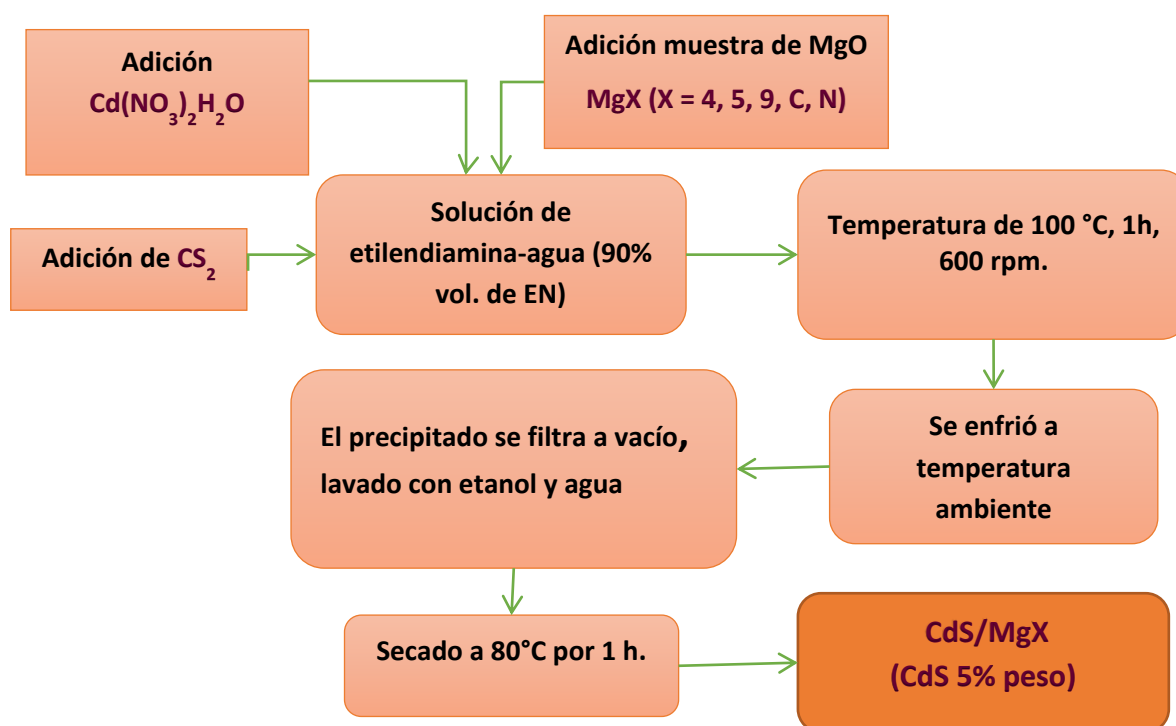


Figura 2.2. Diagrama de la obtención de CdS/MgX por el método de impregnación.

2.2 ZnAlCd-HDL modificados con azufre.

2.2.1 Síntesis de ZnAlCd-HDL

La síntesis del compuesto tipo hidrotalcita Zn Al Cd fue obtenido por coprecipitación de las sales de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ en un matraz de fondo plano de un litro; la relación molar de cationes Zn:Al fue de (1:3), al 6% de Cd y urea que se hidroliza a 95°C para mantener un medio básico en agua bidestilada (pH 8.5), con agitación a 600 rpm por 72 horas a 98 °C, el material fue filtrado y lavado con agua bidestilada a 80°C, finalmente fue secado a 80°C por 12 horas. El material fue triturado en un mortero y llamado como ZAC.

2.2.2 Sulfuración de materiales ZnALCd-HDL

El cálculo teórico para la sulfuración; la variación de la cantidad de azufre se hace con respecto a la cantidad nominal del catión Zn^{2+} presente en el material, (60%, 80% ,100% de azufre respecto a Zn^{2+}) se adicionó 100 mL de etanol y 0.5 mL de etilendiamina por cada gramo de hidrotalcita, la reacción se llevó a cabo en un reactor Parr a 40 psi, 135°C por 5 horas. Al finalizar la sulfuración, el material se filtró y se lavó con agua a 80°C, y finalmente se secó a 80°C por 24 horas y trituro, fueron nombrados ZAC-60S, ZAC-80S y ZAC-100S, respectivamente.

2.3 Caracterización de los materiales

Los materiales sintetizados son caracterizados, por las siguientes técnicas descritas a continuación:

- ✓ Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis. Identifica las transiciones electrónicas en el sólido a través de los espectros de absorción. De esto se obtiene los valores de banda prohibida de los materiales (E_g). La energía de banda prohibida (E_g) se calculó utilizando el método de Kubelka-Munk (Ecuación 26) a partir de los espectros de reflectancia difusa obtenidos con un espectrómetro Varian Cary-100 equipado con una esfera de integración.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s}$$

- ✓ Espectroscopía infrarroja (FTIR). Proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas. Los espectros de absorción FTIR de las muestras se obtuvieron con un espectrómetro FTIR Shimadzu IR-440 de 500 a 4000 cm⁻¹.
- ✓ Difracción de Rayos X. Se obtienen la orientación y fase cristalina, parámetros de red y tamaño de cristal. Se utilizó un Difractómetro de rayos X Bruker AXS D2 Phaser con radiación Cu K α (50 kV, 40 mA, 1.5406Å). La velocidad de exploración es de 0.3s/° en el intervalo de 5 a 80° en 2 θ , con un tamaño de paso de 0.01°.

Para determinar la distancia interplanar se utilizó la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecuación 1.20}$$

Para determinar los parámetros de red se utilizaron las ecuaciones del sistema cúbico para MgO y del sistema hexagonal para Mg(OH)₂ y CdS

$$\text{Sistema cúbico} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2} \quad \text{Ecuación 1.21}$$

$$\text{Sistema hexagonal} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2} \quad \text{Ecuación 1.23}$$

Para conocer el tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Ecuación 1.25}$$

- ✓ Análisis e identificación de composición de materiales por cambios en masa de una muestra en función de la temperatura. Los Termogramas DTA de las muestras se realizaron hasta 800°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en aire estático en un aparato analizador térmico TGA/DTA Análisis Instruments.
- ✓ Adsorción de N₂. Se conoce el área específica, distribución de poro (BET), diámetro de poro por el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron obtenidos a 77K mediante un instrumento Autosorb 3B de la marca Quantachrome. Los materiales fueron

previamente desgasificados a 120°C (durante 12 h.) luego se sometió a análisis y se obtuvieron las áreas específicas a partir de los isothermas usando el método BET.

- ✓ Fotoluminiscencia (PL). Los espectros de fotoluminiscencia de las muestras fueron realizados en un espectrofotómetro de fluorescencia SCINCO FS-2, con una longitud de onda de excitación igual a 299 nm, slit de 10 nm y velocidad de barrido de 300 nm/min.
- ✓ Microscopia Electrónica de Transmisión. La modificación en la morfología de las muestras CdS/MgO fueron estudiadas en un equipo de transmisión de electrones de alta resolución JEOL-2010. Para las muestras de ZnAlCd-HDL se estudiaron en un microscopio de electrones de barrido JEOL JSM-7600f, operando a 20 kV y equipado con un microscopio de energía dispersiva de Rayos X (Oxford X-Max). Para poder determinar las heterouniones las muestras fueron analizadas por Microscopia Electrónica de Transmisión con un microscopio JEM2100 con filamento de LaB₆ y una aceleración de voltaje de 200 kV.

2.4 Sistema de producción de H₂

Los materiales CdS/MgO fueron evaluados en la reacción de producción de hidrógeno que es realizada en un fotorreactor de vidrio, colocando 200 mL de una solución acuosa de metanol-H₂O con una relación 1:1 en volumen y con 50 mg del fotocatalizador. La suspensión se mantiene bajo agitación magnética de 800 rpm y es irradiada con una energía de radiación azul de longitud de onda centrada en 450 nm, proveniente de 4 lámparas LED MR16-3x 4W Pro Lighting, cada una.

Para las muestras ZnAlCd-HDL, se lleva a cabo en un fotorreactor de vidrio, colocando 200 mL de una solución acuosa de metanol-H₂O con una relación 1:1 en volumen y con 20 mg del fotocatalizador. La suspensión se mantiene bajo agitación magnética de 800 rpm y es irradiada con una lámpara UV Pen-ray ($\lambda = 254$ nm, $I = 6.0$ mW/m²). La lámpara es introducida en un tubo de cuarzo, el cual, es sumergido de forma céntrica a la solución. Todo el sistema permanece a temperatura ambiente.

La cantidad de H₂ generado por el sistema es monitoreada cada hora durante 5 horas mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Shimadzu G-08 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y con una columna Shincarbon comprimido usando nitrógeno (N₂) como gas acarreador.

Tabla 2.1. Nomenclatura de los materiales básicos sintetizados.

Nomenclatura	Descripción
Mg4	Muestra comercial de MgO calcinada a 400°C
Mg5	Muestra comercial de MgO calcinada a 500°C
Mg9	Muestra comercial de MgO calcinada a 900°C
MgC	Tratamiento térmico de MgCO ₃ a 900°C
MgE	Tratamiento térmico de Mg(C ₂ H ₅ O ₂) ₂ a 900°C
MgN	Tratamiento térmico de Mg(NO ₃) ₂ a 900°C
CdS/Mg4	5% de CdS en peso soportado sobre Mg4
CdS/Mg5	5% de CdS en peso soportado sobre Mg5
CdS/Mg9	5% de CdS en peso soportado sobre Mg9
CdS/MgC	5% de CdS en peso soportado sobre MgC
CdS/MgN	5% de CdS en peso soportado sobre MgN
CdS/MgE	5% de CdS en peso soportado sobre MgE
CdS10/MgC	10% de CdS en peso soportado sobre MgC
CdS15/MgC	15% de CdS en peso soportado sobre MgC

Capítulo 3. Resultados de los materiales CdS/MgO

3.1 Efecto de la variación de temperatura de calcinación del soporte MgO comercial

3.1.1 Producción fotocatalítica de H₂

La Figura 3.1A muestra la producción de H₂ que presentan estos materiales. La muestra CdS/Mg4 presenta un cambio de pendiente después de la tercera hora de reacción, mientras que CdS/Mg5 antes de 4 horas de reacción aumenta considerable, después de este tiempo, la producción empieza a decaer, manteniéndose constante. La tasa de producción de H₂ (Figura 3.1B) se estandarizó considerando la masa de catalizador. El CdS/Mg4 es más activo que el CdS/Mg5.

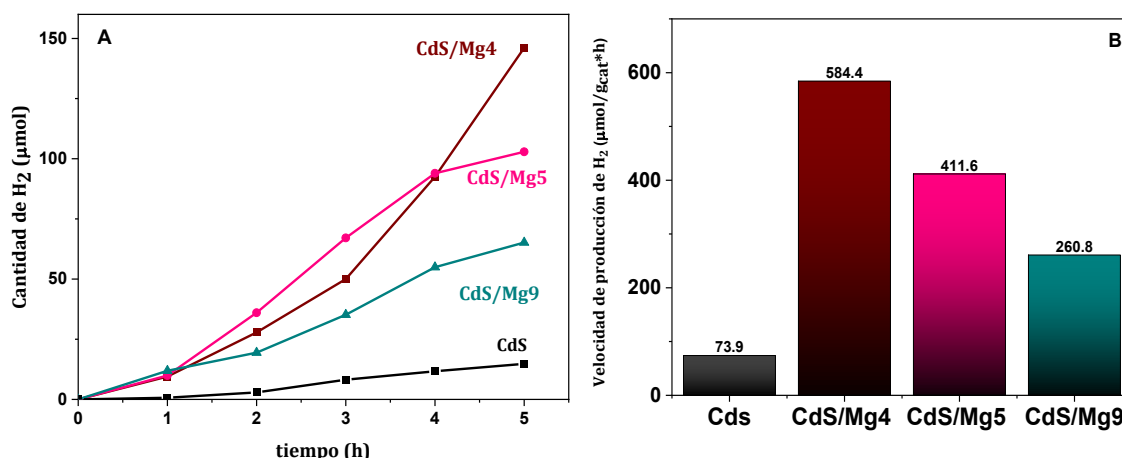


Figura 3.1. A) cantidad de H₂ producida para CdS/Mg4, CdS/Mg5 y CdS/Mg9 en presencia de 50% vol. de metanol, B) Tasa de producción de hidrógeno por hora.

3.1.2 Difracción de Rayos X

La Figura 3.2 muestra los patrones de rayos X obtenidos para las muestras calcinadas a 400, 500 y 900°C (Mg4, Mg5 y Mg9, respectivamente) a partir de MgO (JT-Baker) y así asegurar que se encuentra la fase cúbica de MgO. Exhiben picos de reflexión en 36.90°, 42.82° y 62.27° (2θ), que representan los planos (111), (200) y (220) de la fase cúbica de MgO (de acuerdo con JCPDS 89-7746) [105]. Podemos observar que la intensidad de los picos incrementa al aumentar la temperatura de calcinación, lo cual nos indica una mayor cristalinidad del material. Sin embargo, la

muestra Mg9 muestra un pequeño pico a 37.9° , que corresponde al plano (101) de la fase hexagonal de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que probablemente se haya formado en el tiempo de enfriamiento de la muestra. También se observa una disminución del ancho de pico a mitad de altura que corresponde al aumento de tamaño de cristal de MgO .

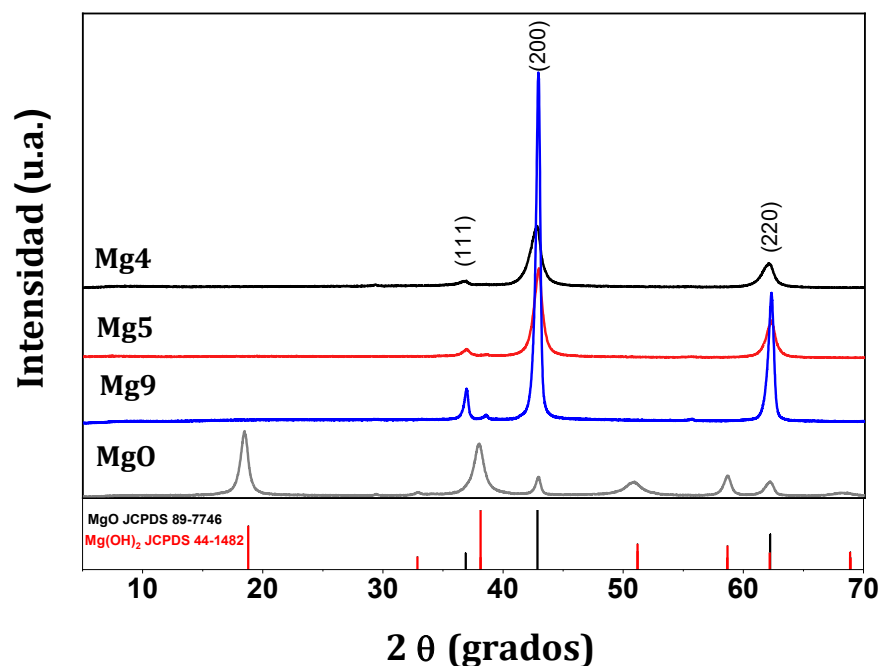


Figura 3.2. Patrones de DRX de MgO térmicamente tratadas a diferentes temperaturas.

El tamaño de cristal de las muestras calcinadas se calcula usando la ecuación de Scherrer, considerando el plano (2 2 0) de MgO , los cuales se encuentran en la Tabla 3.1. Se puede observar un incremento de las intensidades de los picos en el material conforme aumenta la temperatura de calcinación, esto se debe a la formación cristalina de la fase de MgO .

La Figura 3.3A muestra los patrones de rayos X de los CdS soportados en MgO calcinado a diferentes temperaturas. Se puede apreciar que todas las muestras presentan picos en 19.43° , 37.90° , 50.82° y 58.83° (2θ), correspondientes a los planos (001), (101), (102) y (110) de la fase hexagonal de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (de acuerdo con JCPDS 44-1482) [100], pero las muestras $\text{CdS}/\text{Mg4}$ y $\text{CdS}/\text{Mg9}$ presentan picos en 42.97° y 62.14° correspondientes a los planos (200) y (220) de la fase cubica de MgO (de acuerdo a JCPDS 89-7746) [101] por lo que sugiere que durante el proceso de

síntesis se hidroxilo parcialmente, indicando una mezcla de fases entre MgO y Mg(OH)₂.

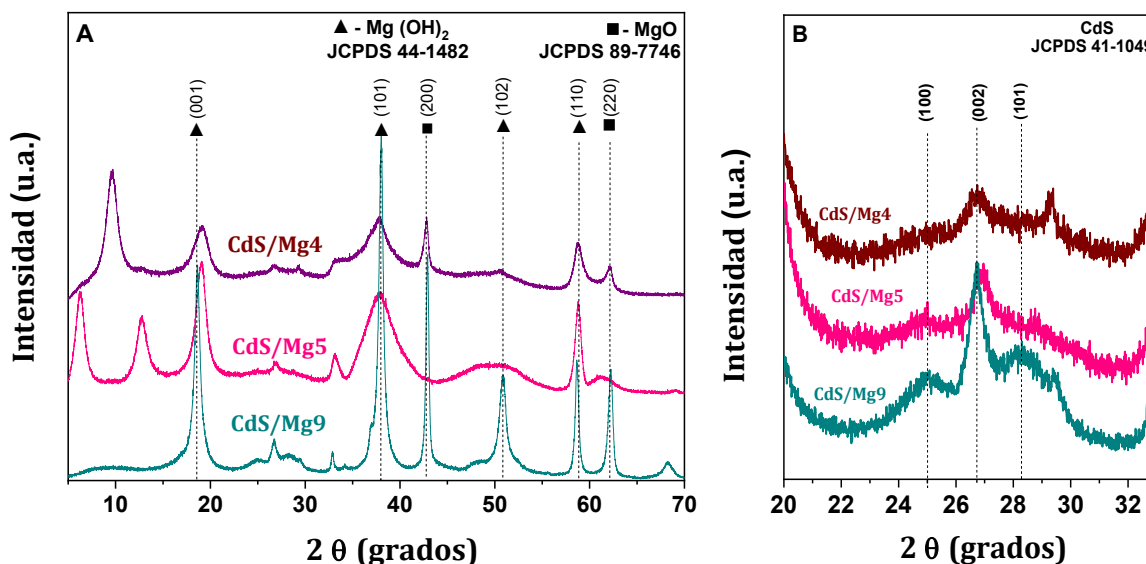


Figura 3.3. A) Patrones de difracción de rayos X de los CdS soportados sobre MgO con variación de temperatura. B) Ampliación de los difractogramas en el rango de 20 a 33° para destacar los picos de CdS.

Para los soportes Mg4 y Mg5 después de la impregnación de CdS, se muestra un pico adicional a bajo ángulo entre 5-10° (2θ), lo que podría sugerir una estructura laminar, a diferencia del material con el soporte calcinado a 900°C [102]. Esto indica que en el proceso de hidroxilación de MgO y la intercalación de la estructura de las capas del Mg para formar Mg(OH)₂ se puede llevar a cabo al mismo tiempo durante la precipitación CdS debido a la condición alcalina que se genera en el medio básico.

La composición de la fase es del 27.4, 0.0 y 21.2% de MgO y 72.6, 100.0, 78.8% es de Mg(OH)₂ para CdS/Mg4, CdS/Mg5 y CdS/Mg9 respectivamente.

En todos los casos, los materiales exhiben picos en 25.10°, 26.66° y 28.48° correspondientes a los planos (100), (002) y (101) de la fase hexagonal de CdS (de acuerdo a JCPDS 41-1049) [103] (desde 20 a 35° (2θ), Figura 3.3B), que se ve favorecida por la cantidad de etilendiamina utilizada en este método de síntesis, además de que mejora el crecimiento de tamaño de cristal de CdS, el cual se obtuvo en el plano (002), se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Parámetros de red de los materiales CdS soportados sobre MgO con variación de temperatura y tamaños de cristal.

Muestra	Parámetro de red (Å)		Tamaño de cristal MgO ⁽²²⁰⁾ (Å)	Tamaño de cristal CdS ⁽⁰⁰²⁾ (Å)
	d ₍₂₂₀₎	a = b = c		
Mg4	1.49	4.22	6.34	--
Mg5	1.49	4.22	7.99	--
Mg9	1.49	4.22	13.19	--
CdS/Mg4	1.49	4.22	9.73	12.54
CdS/Mg5	--	--	--	8.96
CdS/Mg9	1.48	4.21	12.72	6.39

3.1.3 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Los espectros FTIR de los materiales Mg4, Mg5 y Mg9 se muestran en la Figura 3.4, muestra banda a 3705 cm⁻¹, asociadas a las bandas de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H) en los sitios o defectos de baja coordinación [104] perteneciente del Mg(OH)₂, posiblemente formado del agua de vapor del aire, la banda pronunciada alrededor de los 1500 cm⁻¹ corresponde a iones carbonato adsorbidos y la banda en 555 cm⁻¹ corresponde a las bandas de vibración de Mg-O.

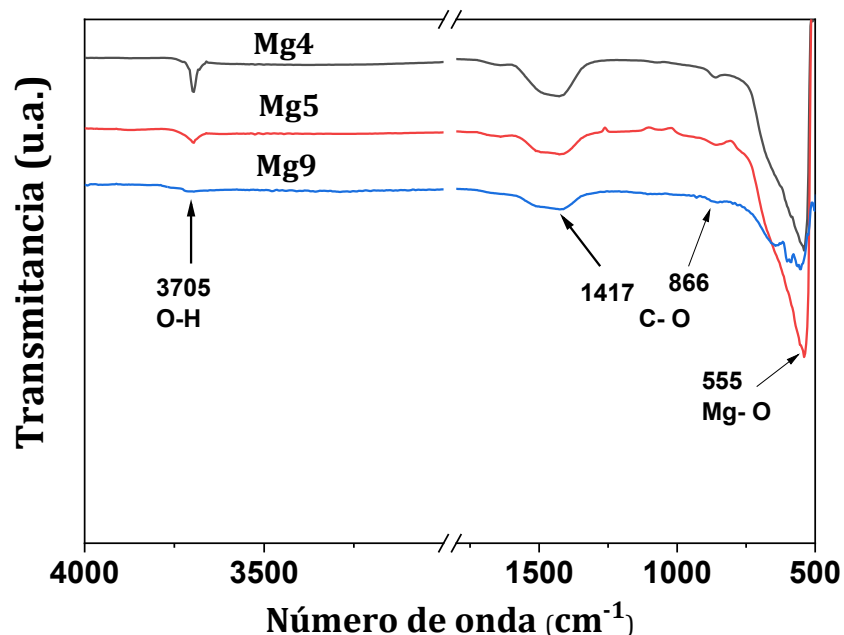


Figura 3.4. Espectros FTIR de MgO calcinado a diferentes temperaturas.

Los espectros FTIR de los materiales laminares (CdS/Mg4 y CdS/Mg5) y para el CdS/Mg9 (Figura 3.5) muestran pequeñas bandas a 3624 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H) y va disminuyendo conforme aumentamos la temperatura de calcinación, a 1500 cm^{-1} la banda es característica de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [105]. Las bandas a 1517 y 1415 cm^{-1} se asocian a las bandas de flexión de los enlaces N-H y C-O, de la etilendiamina unida a la superficie de las partículas de CdS y los carbonatos adsorbidos, respectivamente [106, 107]. Este resultado sugiere que el complejo de CdS-EN híbrido se formó sobre el soporte $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A 555 cm^{-1} se aprecia la banda característica del enlace Mg-O [108].

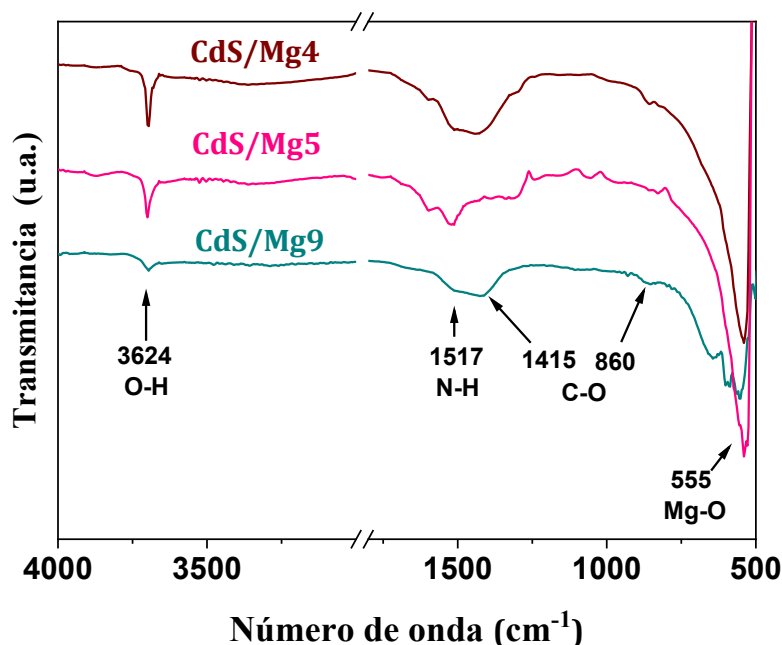


Figura 3.5. Espectros FTIR de CdS soportado sobre MgO calcinados a diferentes temperaturas.

3.1.4 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales CdS soportados se muestran en la Figura 3.6 (A y B). Los materiales laminares soportados exhiben una absorción en la región UV entre 190 y 230 nm correspondiente a las transiciones electrónicas Mg-O [109], sin embargo estas transiciones no pueden observarse claramente (en estos materiales soportados) porque se solapan con el borde de absorción de CdS. Este borde de absorción se observa en la región de la luz visible cerca de 360-470 nm, principalmente a 360 nm, atribuido a la transición intrínseca de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor CdS. Esto coincide con el espectro de emisión (línea) de la lámpara LED azul utilizada para las pruebas fotocatalíticas, lo que sugiere que estos materiales soportados CdS/Mg4 y CdS/Mg5 tienen baja capacidad de absorción en la región azul (Figura 3.6A), y como se mostró en la Figura 3.1A, para el material CdS/Mg4 la producción de H₂ aumenta considerablemente después de 3 horas de reacción, este cambio de pendiente probablemente se deba a fenómenos de adsorción del material. Por otro lado, el material CdS/Mg9 puede absorber hasta 480

nm, principalmente a 450 nm, sin embargo, este material fue el que mostró menos actividad, por lo que probablemente haya mayor recombinación de cargas.

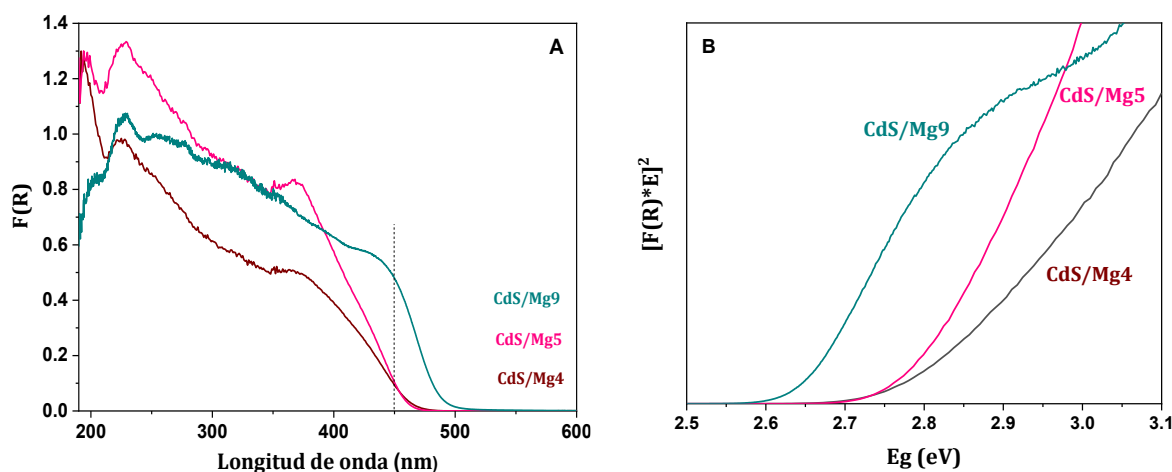


Figura 3.6. A) Espectros UV-Vis de reflectancia difusa, B) Energía de banda prohibida estimados utilizando el método de Kubelka-Munk de los materiales CdS soportados en MgO calcinados a diferentes temperaturas.

Las energías de banda prohibida de estos materiales se calculan utilizando el gráfico de Tauc, a partir de la ecuación de Kubelka-Munk modificada $(F(R) \cdot E)^2$ vs E_g , donde $n = 2$ considerando una transición permitida indirecta, se muestra en la Figura 3.6B. Por lo tanto, la energía de banda prohibida se determina extrapolando la porción de línea recta a la abscisa con un coeficiente de absorción cero. Las energías de la banda de separación de los materiales resultantes se dan en la Tabla 3.2. El valor de E_g para el MgO está alrededor de los 3.5 eV y el valor de E_g de CdS es 2.6 eV; al soportarlos, los valores están alrededor de 2.7 eV, lo cual sugiere que mantiene propiedades del CdS y hace que se genere el par electrón-hueco con mayor facilidad (menor energía) disminuyendo la recombinación de éstos.

En la Tabla 3.2 se incluyen las áreas específicas de los materiales, se puede apreciar el incremento de áreas al incorporar el CdS, debido al método de síntesis empleado, lo que supone un cambio en la morfología del material. La muestra CdS/Mg5, presenta una mayor área específica probablemente a la formación de las láminas del material.

Tabla 3.2. Energía de banda prohibida y el área de superficie específica de CdS soportados en MgO calcinado a diferentes temperaturas.

Muestra	Eg (eV)	Área específica (m ² /g)	Tamaño de cristal CdS ⁽⁰⁰²⁾ (Å)
CdS	2.60	31	5.46
Mg4	3.40	27	--
Mg5	3.53	31	--
Mg9	3.59	46	--
CdS/Mg4	2.79	55	12.54
CdS/Mg5	2.78	78	8.96
CdS/Mg9	2.61	54	6.39

3.1.5 Microscopía Electrónica de Barrido

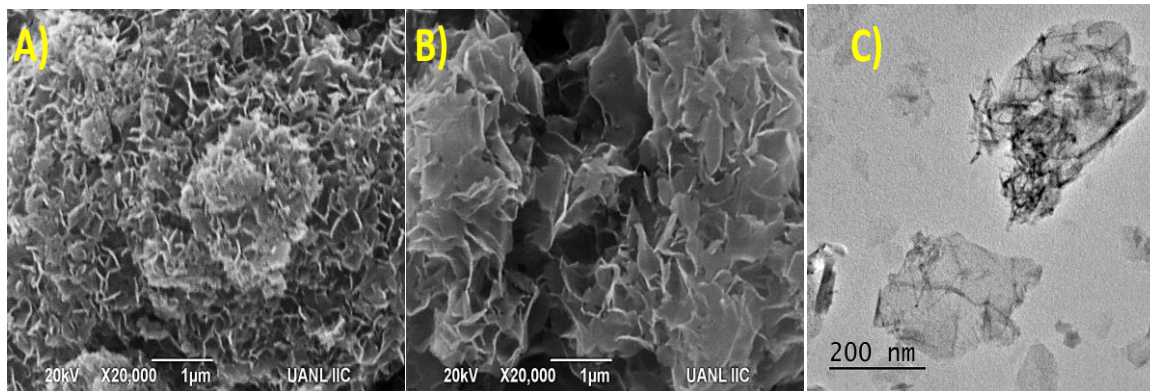


Figura 3.7. Micrografías SEM de las muestras de CdS soportados; A) CdS/Mg4, B) CdS/Mg5 y CdS/Mg9.

Los resultados obtenidos por SEM de las muestras de CdS soportados sobre Mg4, Mg5 y Mg9 se muestran en la Figura 3.7A-C. Estas micrografías SEM de acuerdo con los resultados encontrados en la sección de rayos X, se observa la morfología tipo laminar de Mg(OH)₂ que se obtuvo después de la etapa de impregnación de CdS. Sin embargo, para CdS/Mg4, las dimensiones de las hojas laminares son más

pequeñas por lo que probablemente haya una mejor dispersión de CdS sobre el MgO lo que hace que su actividad se vea favorecida. Las láminas del material CdS/Mg5 muestra laminas más grandes de lo que admite la muestra CdS/Mg4, lo que probablemente sea la causa de la mayor área específica. Para el material CdS/Mg9 se puede apreciar que el soporte $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se encuentra como hojuela y el CdS como barras aglomeradas en el soporte.

3.2 Efecto del precursor para obtener MgO como soporte

3.2.1 Producción fotocatalítica de H_2

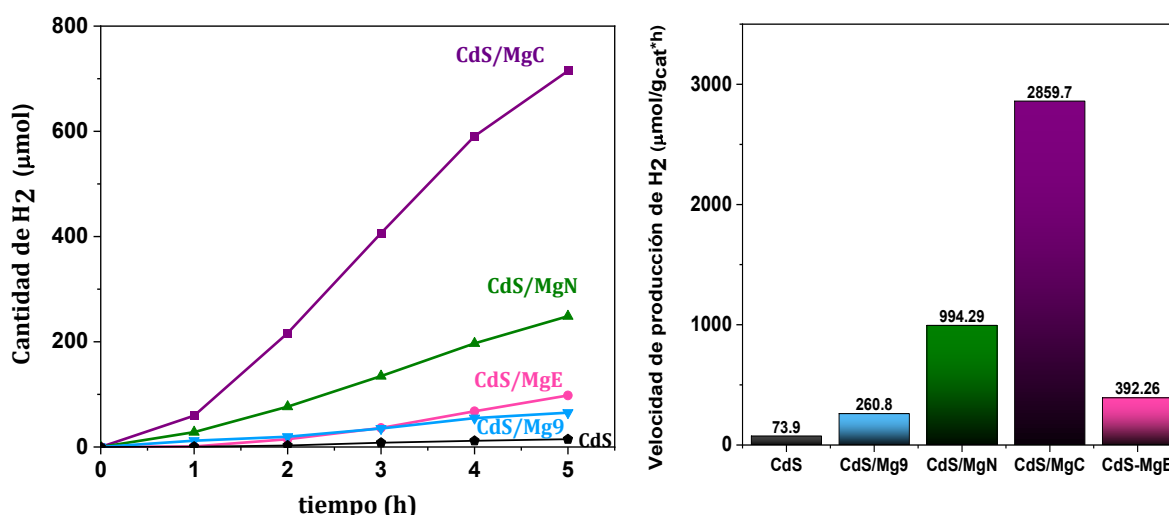


Figura 3.8. A) cantidad de H_2 producida para CdS/Mg9 y CdS/MgC CdS/MgN y CdS/MgE en presencia de 50% vol. de metanol, B) Tasa de producción de hidrógeno por hora.

La Figura 3.8A muestra la producción de H_2 para los materiales soportados. Los materiales CdS/MgN y CdS/MgC, después de la primera hora de reacción, la producción de H_2 aumenta moderadamente e incrementa considerablemente durante la reacción restante, el material CdS/MgC presentó el mayor rendimiento a 5 h de reacción, $2859.7 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, por otro lado, los materiales CdS/Mg9 y CdS/MgE, presentaron muy baja actividad. La tasa de producción de H_2 (Figura 3.8B) se estandarizó considerando la cantidad de CdS soportado. Para el CdS/MgC es 4 veces más activo que el CdS/MgN.

Teniendo estos resultados, se procedió a realizar la variación de sulfuro de cadmio al 10 y el 15% soportado en MgC por el método de precipitación.

3.2.2 Difracción de Rayos X

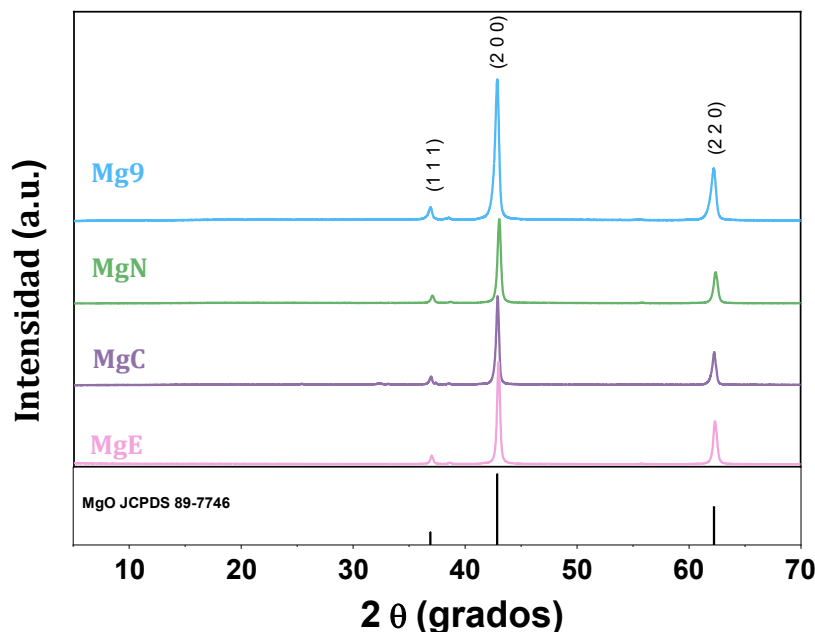


Figura 3.9. Patrones de DRX de MgO obtenidos a partir de diferentes precursores de MgO, calcinados a 900°C durante 4 horas.

La Figura 3.9 muestra los patrones de rayos X obtenidos de Mg9, MgC, MgN y MgE que se obtuvieron a partir de MgO comercial, MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ respectivamente, todas calcinadas a 900°C. Exhiben picos de reflexión en 36.84°, 42.84° y 62.20° (2θ), que representan los planos (111), (200) y (220) de la fase cúbica de MgO (de acuerdo con JCPDS 89-7746) [111].

El tamaño de cristal de las diferentes muestras de MgO se calcula usando la ecuación de Scherrer, los cuales se encuentran en la Tabla 3.3.

La Figura 3.10A muestra los patrones de rayos X de los CdS soportados en Mg9, MgC, MgN y MgE respectivamente. Todos los materiales muestran picos en 36.90°, 42.85° y 62.15° (2θ), correspondientes a los planos (111), (200) y (220) de la fase cúbica de MgO.

Tabla 3.3. Parámetros de red de los materiales MgO de diferentes precursores calcinados a 900°C y los materiales CdS soportados sobre MgO de diferentes precursores calcinados a 900°C y los tamaños de cristal.

Muestra	Parámetro de red (Å)		Tamaño de cristal MgO ⁽²⁰⁰⁾ (Å)	Tamaño de cristal CdS ⁽⁰⁰²⁾ (Å)
	MgO			
	d ⁽²⁰⁰⁾	a = b = c		
Mg9	2.11	4.22	13.53	--
MgN	2.10	4.20	20.97	--
MgC	2.11	4.22	24.02	--
MgE	2.10	4.20	23.76	--
CdS/Mg9	2.11	4.22	12.72	6.39
CdS/MgN	2.11	4.21	21.04	10.29
CdS/MgC	2.10	4.21	27.16	9.48
CdS/MgE	2.10	4.20	23.72	5.90

Sin embargo, para la muestra de CdS/Mg9 exhibe picos en 18.63, 38.01, 50.89 y 58.57° (2θ) correspondientes a los planos (001), (101), (102) y (110) de la fase hexagonal de Mg(OH)₂ (de acuerdo a JCPDS 44-1482) [101].

En todos los casos, los materiales exhiben picos en 25.10°, 26.66° y 28.48° correspondientes a los planos (100), (002) y (101) de la fase hexagonal de CdS (de acuerdo a JCPDS 41-1049) [103], (desde 20 a 35 ° (2θ), Figura 3.10B), que se ve favorecida por la cantidad de etilendiamina utilizada en este método de síntesis, además de que mejora el crecimiento de tamaño de cristal de CdS, el cual se obtuvo en el plano (002), se muestran en la Tabla 3.3.

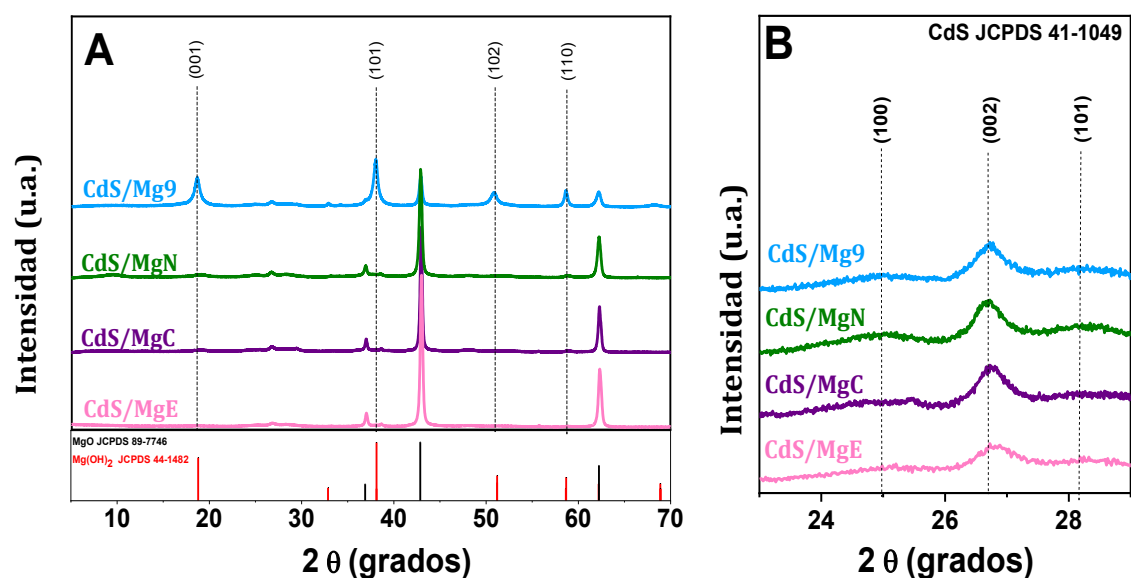


Figura 3.10. A) Patrones de difracción de rayos X de los CdS soportados sobre MgO proveniente de diferente precursor, calcinados a 900°C, B) Ampliación de los difractogramas en el rango de 23 a 29° para destacar los picos de CdS.

3.2.3 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Los espectros FTIR de los materiales sintetizados (Figura 3.11) muestran pequeñas bandas a 3690 cm^{-1} asociados a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H) [112]. Las bandas a 1512 y 1315 cm^{-1} se asocian a las bandas de flexión de enlaces N-H y C-N, respectivamente de la etilendiamina vinculada a la superficie de las partículas de CdS [106, 107]. La presencia de etilendiamina es más evidente en la muestra de CdS/MgC, quien presenta mayor actividad, este resultado sugiere que el complejo de CdS-EN híbrido se formó sobre el soporte que probablemente tuvo mejor cristalización. Las bandas a $548\text{-}644\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las vibraciones de Mg-O en estos materiales [108].

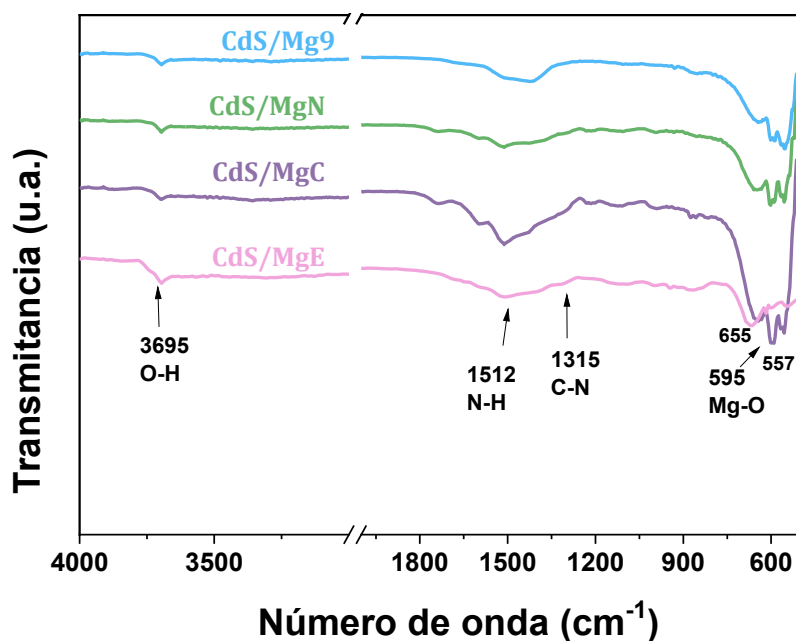


Figura 3.11. Espectros FTIR de CdS soportado sobre MgO proveniente de diferente precursor calcinados a 900°C.

3.2.4 Fisisorción de Nitrógeno

La Figura 3.12 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 para el soporte (MgO) y las muestras de CdS/MgO. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, todos los soportes de MgO son isotermas de tipo IV con lazo de histéresis H3 [113] que está asociado a poros en forma de hendidura [114, 115]. Después de la deposición de CdS, las isotermas cambiaron drásticamente para todos los CdS/MgO, donde se observó un alto volumen adsorbido y una histéresis pronunciada a presiones relativas altas.

En el caso de CdS/Mg9, el aumento en el volumen adsorbido y la histéresis de ensanchamiento pueden deberse a las dos contribuciones: a) la presencia del $Mg(OH)_2$ y b) las nanofibras CdS parcialmente segregadas. Para CdS/MgN, la histéresis de ampliación puede deberse solo a las nanofibras CdS aisladas o segregadas. En el caso de las muestras CdS/MgC y CdS/MgE, se puede observar una histéresis ligeramente expansiva sugiriendo una estructura mesoporosa que puede originarse por la presencia de nanofibras CdS dispersadas homogéneamente en el soporte de MgO.

El área de superficie específica, calculada mediante el método BET, varía cuando CdS está disperso o segregado en soporte de MgO, los valores se reportan en la Tabla 3.4.

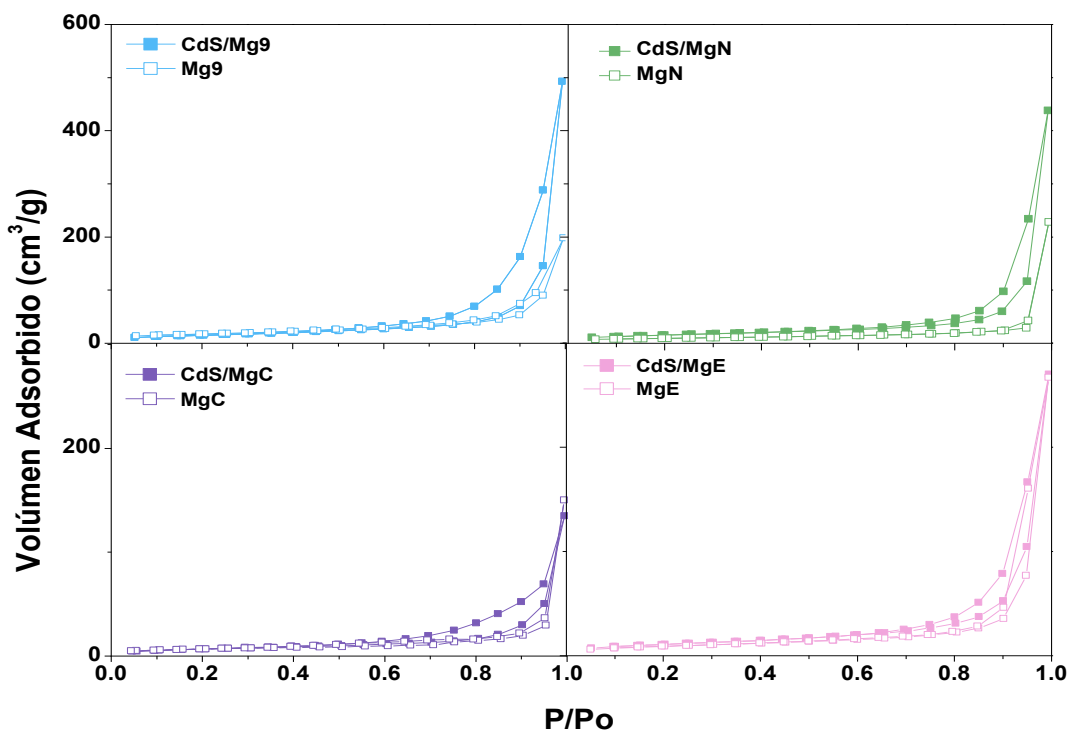


Figura 3.12. Isothermas de adsorción-desorción de los materiales CdS soportado sobre Mg9, MgN, MgC y MgE calcinados a 900° C.

3.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión

Los resultados obtenidos por TEM de las muestras de CdS soportados en los MgO de diferentes precursores se muestran en la Figura 3.13. Para la muestra de CdS/Mg9 (Figura 3.13A) se puede apreciar, por SEM, el soporte se encuentra de una forma escamosa de gran tamaño (200-500 nm) y el CdS se están formando fibras, donde una parte está parcialmente dispersa sobre la hojuela de MgO y otra se encuentra segregada. Por otro lado, la muestra CdS/MgN (Figura 3.13B), CdS está completamente aislado y segregado fuera del soporte de copos de MgO, lo que sugiere que no están en contacto.

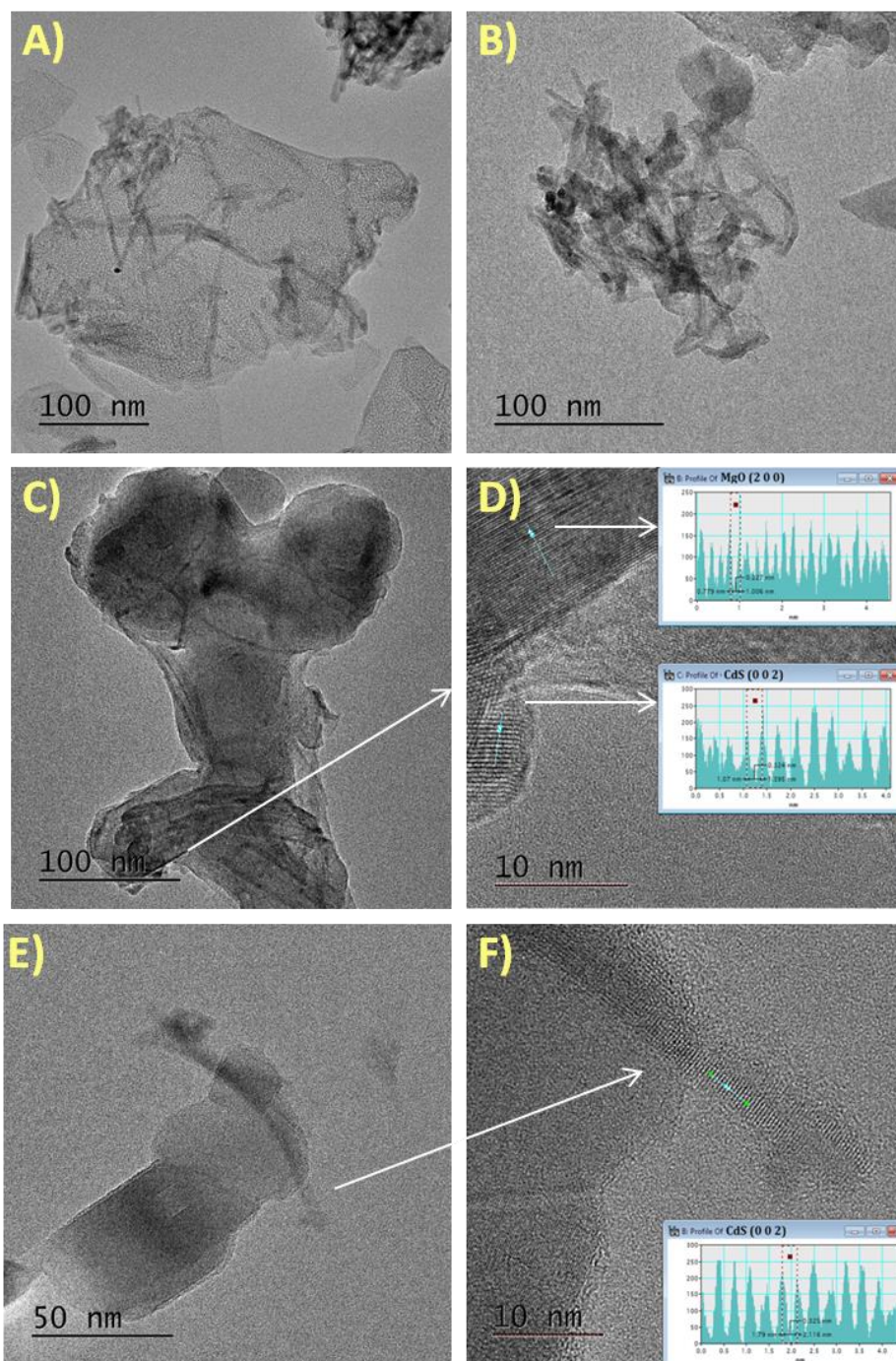


Figura 3.13. Micrografías TEM de las muestras de CdS soportados; A) CdS/Mg9, B) CdS/MgN, C-D) CdS/MgC y E-F) CdS/MgE.

Finalmente, para las muestras CdS/MgC y CdS/MgE (Figura 3.13C-D y 3.13E-F, respectivamente), las fibras de CdS se encuentran homogéneamente dispersas sobre la hojuela de MgO. Las distancias que se calcularon fueron de 0.324 nm que

corresponde con el plano (0 0 2) de la fase hexagonal del CdS [116] y de 0.227 nm correspondientes al plano (2 0 0) de la fase cubica de MgO [114]. Esto sugiere una fuerte interacción entre CdS y MgO. Sin embargo, el MgO soportado en la muestra de CdS/MgE (Fig 3.13E) está en forma de cubos, donde el CdS está menos disperso.

3.2.6 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa

En la Figura 3.14A se muestran los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los materiales soportados. Los valores de banda prohibida de energía para estos materiales fueron estimados usando el método Kubelka–Munk (Figura 3.14B). En la Tabla 3.4 se encuentran los valores de E_g de todos los materiales sintetizados. Existe un incremento en el valor del E_g de los materiales soportados, ya que para el CdS se ha reportado un valor de 2.4 eV, esto se debe al traslape de bandas del MgO y del CdS, debido a una posible fuerte interacción entre el soporte MgO y la fase activa de CdS.

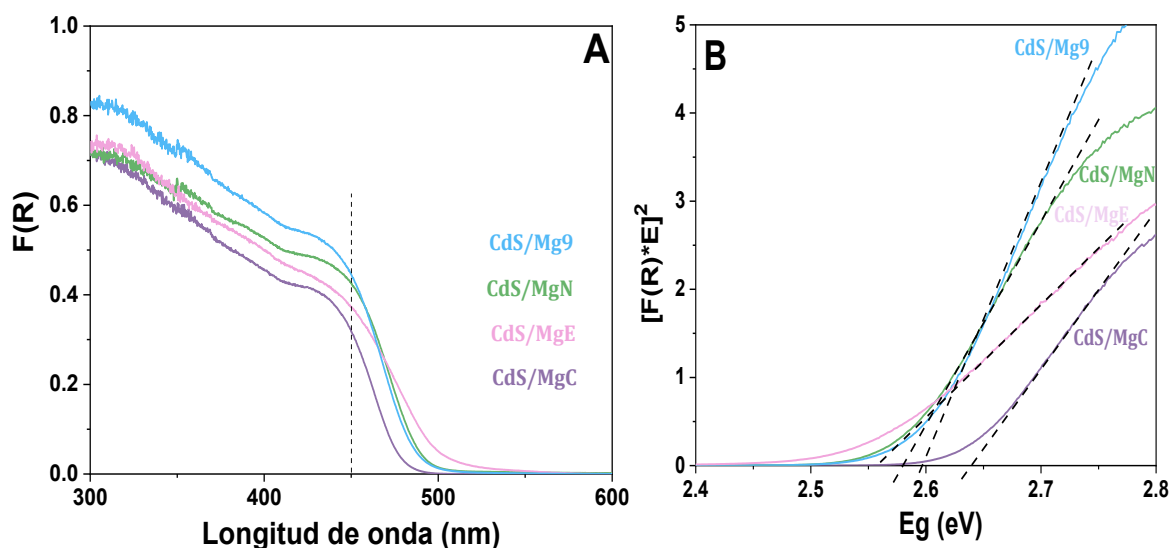


Figura 3.14. A) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis y B) Energía de banda prohibida estimados utilizando el método de Kubelka-Munk de los diferentes precursores de Mg calcinados a 900 °C impregnados con CdS.

Tabla 3.4. Datos del tamaño de los cristales, la energía de banda prohibida y el área de superficie específica de CdS soportados en los diferentes MgO calcinados a 900°C.

Muestra	Eg (eV)	Área específica (m ² /g)	Tamaño de cristal MgO ⁽²⁰⁰⁾ (Å)
Mg9	2.59	54	23.76
MgN	6.19	30	24.02
MgC	5.93	23	24.02
MgE	5.68	33	20.97
CdS/Mg9	2.61	54	23.72
CdS/MgN	2.57	55	27.16
CdS/MgC	2.63	25	27.16
CdS/MgE	2.55	41	21.04

3.3 Efecto de la cantidad de CdS sobre MgO

3.3.1 Producción fotocatalítica de H₂

La Figura 3.15A muestra la producción de H₂ para los materiales soportados. Los tres materiales, después de la primera hora de reacción, la tasa de producción de H₂ aumenta considerablemente y se mantiene constante durante la reacción restante, mientras que CdS/MgC5 presentó el mayor rendimiento a 5 h de reacción, sin embargo, la velocidad de reacción disminuye ligeramente después de la cuarta hora y se mantiene constante. La tasa de producción de H₂ (Figura 3.15B) se estandarizó

considerando la cantidad de CdS soportado. Para el CdS5/MgC es casi 5 veces más activo que el CdS15/MgC y dos veces más activo que CdS10/Mg.

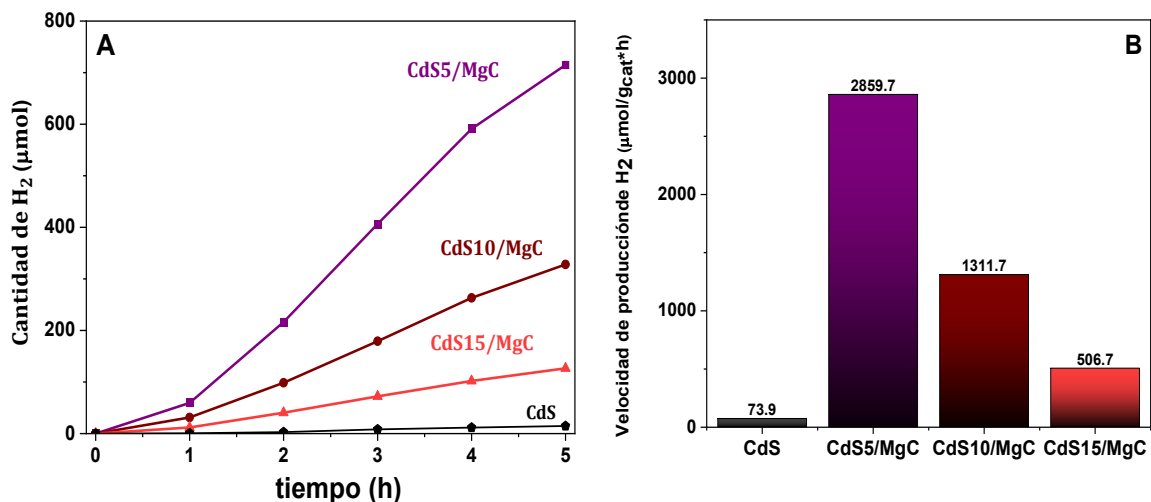


Figura 3.15. A) Cantidad de H₂ producida para los materiales con variación de CdS soportado en MgC en presencia de 50% vol. de metanol, B) Velocidad de producción de hidrógeno por hora.

3.3.2 Difracción de Rayos X

La Figura 3.16 muestra los patrones de rayos X de los materiales soportados en MgC con sulfuro de cadmio al 5, 10 y 15% respectivamente. Los tres materiales muestran planos característicos del MgO en 36.97°, 42.86° y 62.32° (2θ), que representan los planos (111), (200) y (220) de la fase cúbica de MgO (de acuerdo con JCPDS 89-7746); además la muestra CdS15/MgC muestra dos picos pequeños a 18,61° y 38.07° en (2θ), correspondientes a los planos (001), (101) de la fase hexagonal de Mg(OH)₂ (de acuerdo con JCPDS 07-0239) [110, 111] lo cual indica que durante el proceso de síntesis se formó parcialmente Mg(OH)₂ indicando una mezcla de fases.

En todos los casos, los materiales exhiben picos en 25.10°, 26.70° y 28.39° correspondientes a los planos (100), (002) y (101) de la fase hexagonal de CdS (de acuerdo a JCPDS 41-1049) [103], que se ve favorecida por la cantidad de etilendiamina utilizada, además de que mejora el crecimiento de tamaño de cristal de CdS, el cual se obtuvo en el plano (002). En la Tabla 3.5 se muestran los parámetros de red y tamaño de cristal de estos materiales.

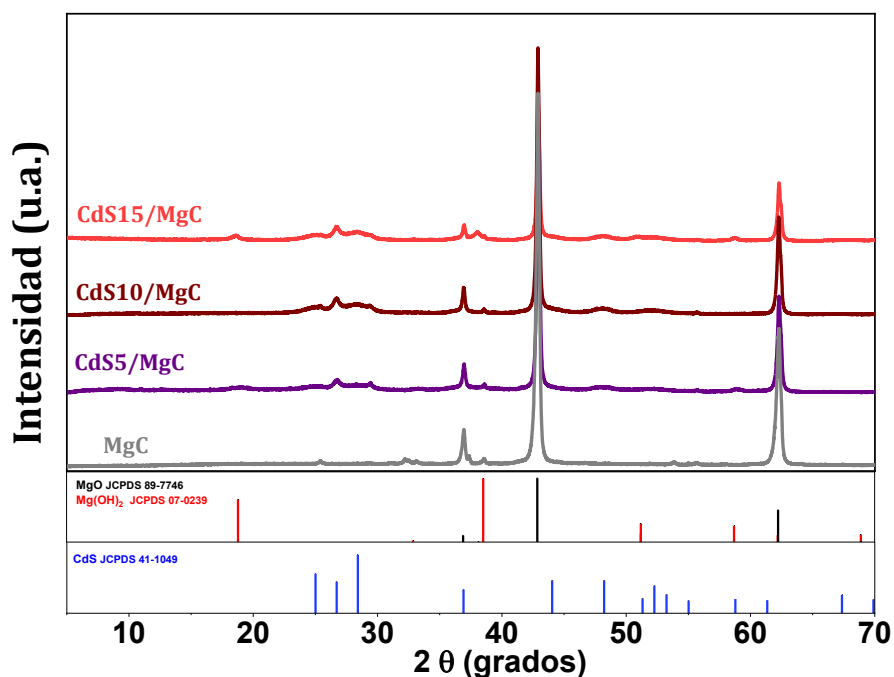


Figura 3.16. Patrones de DRX de CdS/MgC variando la cantidad de CdS

3.3.3 FTIR

Los espectros FTIR de los materiales CdS5/MgC y CdS15/MgC (Figura 3.17) muestran pequeñas bandas a 3695 cm^{-1} asociados a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H) [45]. Sin embargo, la baja transmitancia de estas bandas se debe a la baja cristalinidad de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Por otro lado, para CdS10/MgC, las bandas asociadas al grupo hidroxilo (O-H) característica del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es más intensa. En la muestra CdS5/CdS se observan las bandas a 1512 y 1315 cm^{-1} que se asocian a las vibraciones de estiramiento de enlaces -N-H y C-N, respectivamente de la molécula de etilendiamina vinculada a la superficie de las partículas de CdS [106], este resultado sugiere que el complejo de CdS-EN híbrido se formó sobre el soporte, probablemente esto hace que el material sea más activo en la producción de H_2 . Las bandas a 548 - 644 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de Mg-O en estos materiales [108].

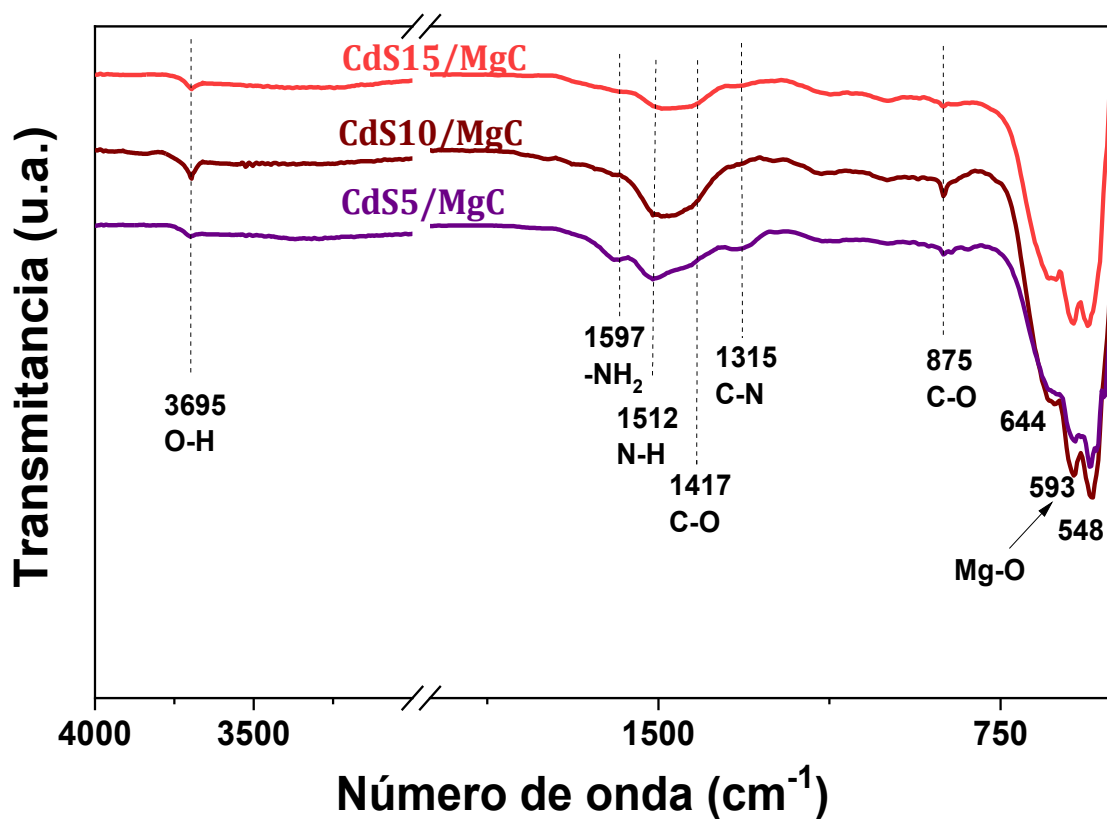


Figura 3.17. Espectros FTIR de CdS al 5, 10 y 15% en peso soportado sobre MgC.

3.3.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa

En la Figura 3.18A se muestran los espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los materiales soportados. La muestra MgC presenta su borde de absorción a menores longitudes de onda, posteriormente a la impregnación de CdS, hay un corrimiento de su borde de absorción a longitudes de onda mayores, lo cual nos está indicando una modificación en las propiedades electrónicas del nuevo material. Los valores de banda prohibida de energía para estos materiales fueron estimados usando el método Kubelka–Munk (Figura 3.18B). En la Tabla 3.5 se encuentran los valores de E_g de estos materiales. Existe un incremento en el valor del E_g de los materiales soportados, ya que para el CdS se ha reportado un valor de 2.4 eV, esto se debe al traslape de bandas del MgO y del CdS, debido a una posible interacción entre el soporte MgO y la fase activa de CdS.

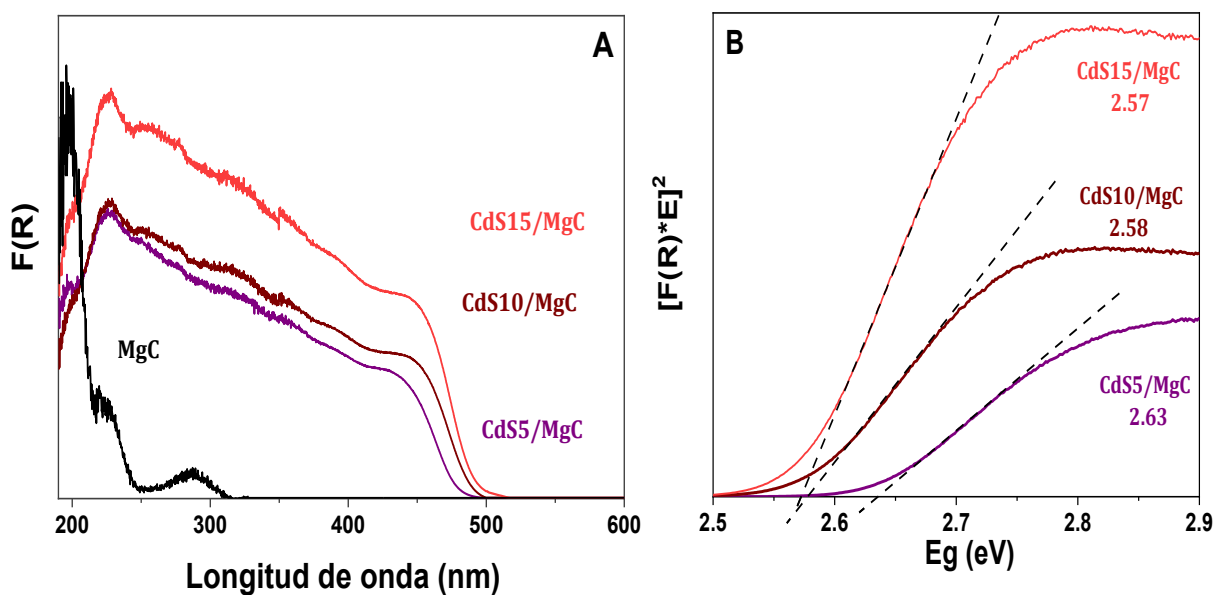


Figura 3.18. A) Espectros de reflectancia difusa UV-Vis y B) Energía de banda prohibida estimados utilizando el método de Kubelka-Munk de los materiales impregnados de CdS al 5, 10 y 15% sobre MgC.

Tabla 3.5. Datos de tamaño de cristal, la energía de banda prohibida y el área superficial de la variación de CdS soportado en MgC.

Muestra	Parámetro de red (Å)		Tamaño de cristal MgO ⁽²⁰⁰⁾ (Å)	Tamaño de cristal CdS ⁽⁰⁰²⁾ (Å)	Eg (eV)	Área específica (m²/g)
	MgO					
	d ₍₂₀₀₎	a = b = c				
MgC	2.11	4.22	24.02	--	5.93	23
CdS5/MgC	2.10	4.21	27.16	9.48	2.63	25
CdS10/MgC	2.11	4.21	28.02	9.99	2.58	50
CdS15/MgC	2.10	4.21	28.22	10.03	2.57	44

Capítulo 4. Resultados del efecto de la sulfuración de materiales HDL ZnAlCd

4.1 Evaluación fotocatalítica

La Figura 4.1 muestra la producción de H_2 por gramo de catalizador a lo largo del tiempo. La evaluación fotocatalítica se llevó a cabo bajo luz ultravioleta ($\lambda = 270 \text{ nm}$, $I = 6.0 \text{ mW/m}^2$), usando 20 mg del fotocatalizador y 200 mL de una solución metanol-agua (50 – 50 % en volumen). Como se puede observar, la actividad fotocatalítica va aumentando conforme vamos aumentando la cantidad de azufre. Las constantes de velocidad de los materiales se encuentran en la Figura 4.1 b). La muestra con una constante de velocidad baja es el material ZAC, con $808.29 \text{ } \mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$ y el material con el valor de constante de velocidad mayor es el material ZAC-100S con $7403 \text{ } \mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$.

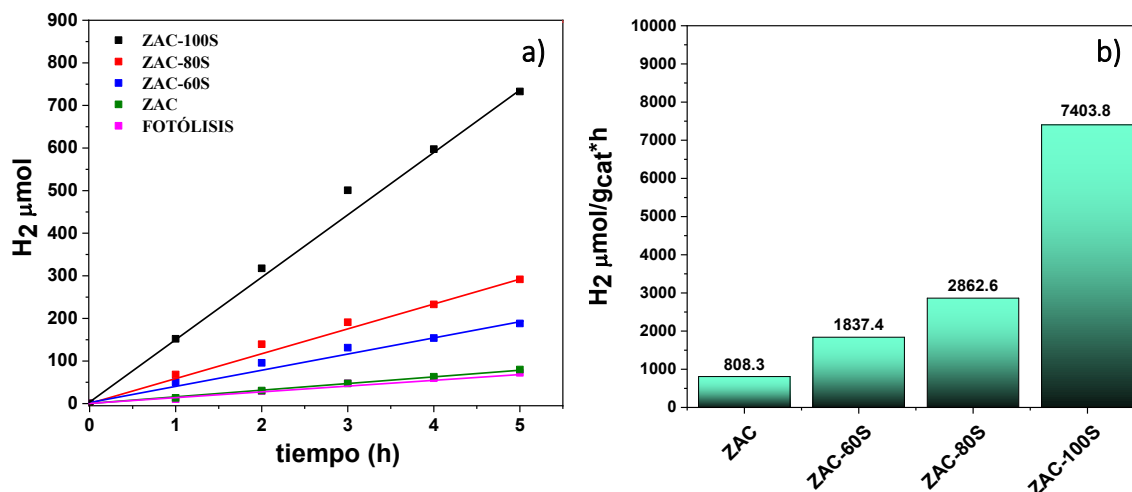


Figura 4.1. a) Producción de hidrogeno y b) constantes de velocidad para los materiales ZnAl-HDL sintetizados.

Adicionalmente en la Figura 4.1 a) muestra la producción de H_2 para la fotolisis (sin fotocatalizador) bajo las mismas condiciones de los materiales sintetizados, obteniendo un valor de $72 \text{ } \mu\text{mol}$ después de 5 horas de reacción.

Se realizaron evaluaciones adicionales con la muestra ZAC-100S, usando sólo 200 mL de agua, la producción de hidrógeno se puede observar en la Figura 4.2 a), la constante de velocidad fue igual a $1326 \text{ } \mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$. (Figura 4.2 b), la cual, fue mayor para la muestra ZAC evaluada en una mezcla metanol-agua. Los resultados sugieren que los materiales sintetizados pueden ser una buena opción para producir

hidrógeno verde. Además, los costos económicos y ecológicos se podrían reducir mucho más, ya que se podría prescindir de agentes de sacrificio como el metanol, como se muestra a continuación.

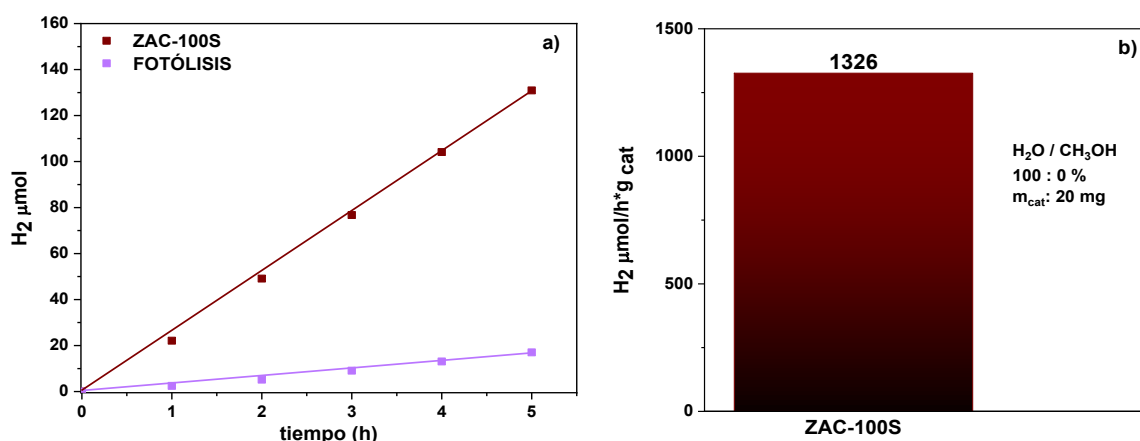


Figura 4.2 a) Producción de hidrogeno y b) constante de velocidad del material ZAC-100S en 200 mL de agua.

4.2 Difracción de Rayos X

En la figura 4.3 se puede observar que se obtuvieron materiales con buena cristalinidad, las muestra ZAC, ZAC-60S y ZAC-80S presentan los planos (003), (006), (012), (015), (018), (110) y (113) que son característicos de la estructura tipo hidrotalcita, (COD-ID: 00144738); en estas muestras también se puede observar que en 12° de 2θ ($\blacktriangle$) el plano (200) correspondiente a la fase HZT (COD-ID:9007481). La presencia de ambas fases tiene sentido ya que los materiales fueron sintetizados a 98°C y secados a 80°C . La formación de HDL's depende del reactivo limitante ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) y por otro lado el reactivo en exceso ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) que reacciona con urea que también se encuentra en exceso, y por lo tanto no se incorpora el Zn^{2+} completamente entre las láminas de HDL's

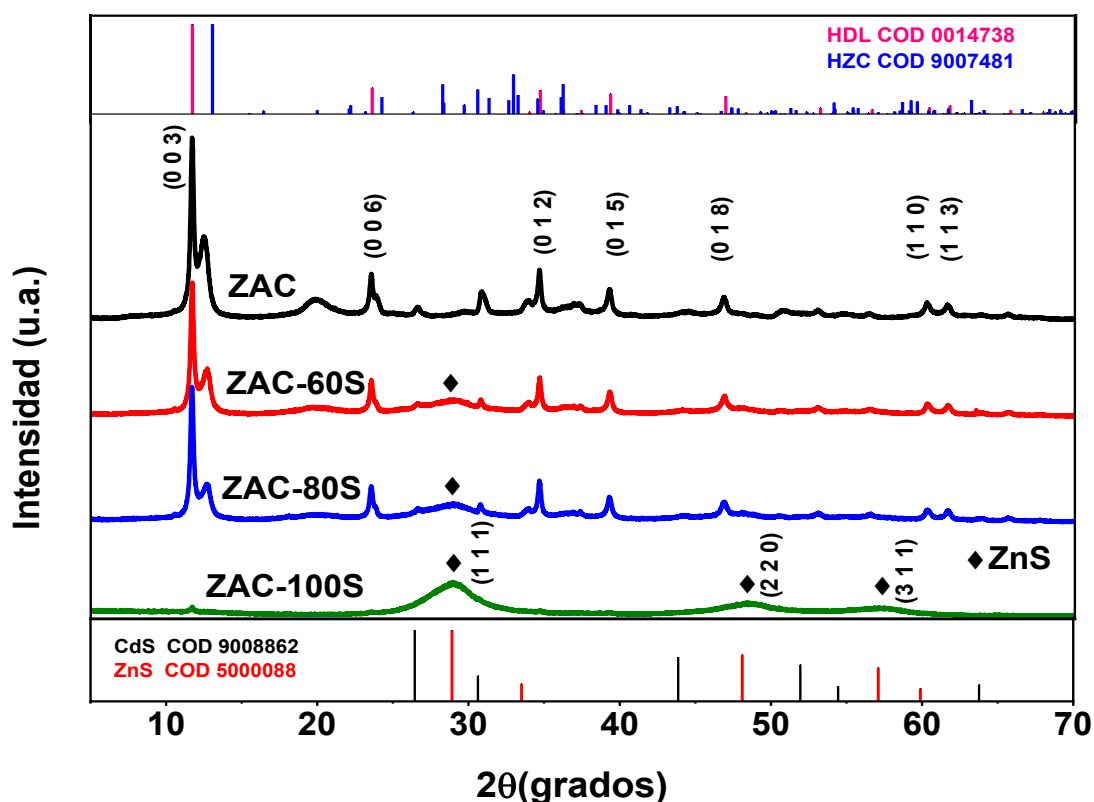


Figura 4.3. Difractogramas de los materiales ZnAl-HDL modificados con azufre.

La presencia de azufre en las muestras ZAC-60S y ZAC-80S fue confirmada por la señal de difracción exhibida en 29° de 2θ , el cual coincide con el plano (111) del sulfuro de zinc (COD-ID: 1100043), ZnS (♦). Para la muestra ZAC-100S se observa un cambio completo en su estructura; el difractograma obtenido sugiere que la mayoría de los cationes Zn^{2+} reaccionaron con azufre para obtener ZnS en un alto porcentaje. Sin embargo, el plano (003) permanece visible, pero con una señal débil en 11° de 2θ , lo que confirma la presencia de ZnAl-HDL en menor porcentaje.

La difracción de rayos X no pudo confirmar la presencia de sulfuro de cadmio, posiblemente porque está altamente disperso y su concentración es muy baja. La Tabla 4.1 muestra los parámetros de red de los materiales sintetizados. La distancia interplanar d , el tamaño de cristal y los parámetros a y c fueron determinados para ZnAl-HDL en el plano (003). Los parámetros fueron determinados para una estructura hexagonal, los cuales corresponden a los valores publicados en previos

trabajos, usando una relación molar de Zn:Al 3:1 [117, 118]. Los promedios en los parámetros de red fueron: $d = 7.53 \pm 3 \text{ \AA}$, $a = 3.06 \text{ \AA}$ y $c = 22.60 \pm 0.08 \text{ \AA}$.

Adicionalmente se determinaron los parámetros de red en el plano (111) para la muestra ZAC-100S para una estructura cubica centrada en la cara de ZnS, y un radio atómico (r) de 0.184 nm para el ión S^{2-} . Se calcula la distancia interplanar $d = 3.1 \text{ \AA}$ y $a = 5.6 \text{ \AA}$, estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura [119]. Esta información se presenta debido a que en la Figura 4.3 se observa una mayor presencia de ZnS en la muestra ZAC-100S.

Tabla 4.1. Parámetros de red para los materiales ZnAl-HDL y ZAC-XS.

Parámetros de red (Å)				
Material	$d_{(003)}$	$a = 2 \times d_{(110)}$	$c = 3 \times d_{(003)}$	Tamaño de cristal HDL (Å)
ZAC	7.55	3.06	22.65	27.58
ZAC-60S	7.55	3.06	22.65	31.59
ZAC-80S	7.56	3.06	22.68	25.47
ZAC-100S	7.50	---	22.52	11.39

Material	$d_{(111)}$	$a = (4 \times r/2^{0.5})$	$a = b = c$	Tamaño de cristal ZnS (Å)
ZAC-100S	3.05	5.42	5.42	2.30

Los parámetros cristalográficos que se muestran en la Tabla 4.1 de los materiales ZAC-60S y ZAC-80S no varían al adicionar azufre, conservan su estructura. Sin embargo, para la muestra ZAC-100S, la estructura ZnAl-HDL en el plano (111) muestra una distancia interplanar menor, $d = 7.50 \text{ \AA}$, al igual que el parámetro $c =$

22.52 Å. Esto indica que algunas laminas en ZnAl-HDL han colapsado por la pérdida de grupos hidroxilo y carbonatos, los cuales son responsables del arreglo laminar.

En cuanto al tamaño de cristal, la muestra ZAC-60-S presenta el tamaño más grande (31.9 nm) y la muestra con el menos tamaño de cristal es de ZAC-100S (11.39 nm). Esto sugiere que la muestra ZAC-60S tiene el área superficial más pequeño para la reacción fotocatalítica, mientras que ZAC-100S tiene el área más grande. Sin embargo, en la Figura 4.1 se observa que en la muestra ZAC-100S las especies ZnS y ZnAl-HDL coexisten, por lo tanto, si hay un mayor porcentaje de ZnS en la muestra, el tamaño de cristal de ZnS (37.80 nm) será quien determine el área superficial disponible en la muestra.

4.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis

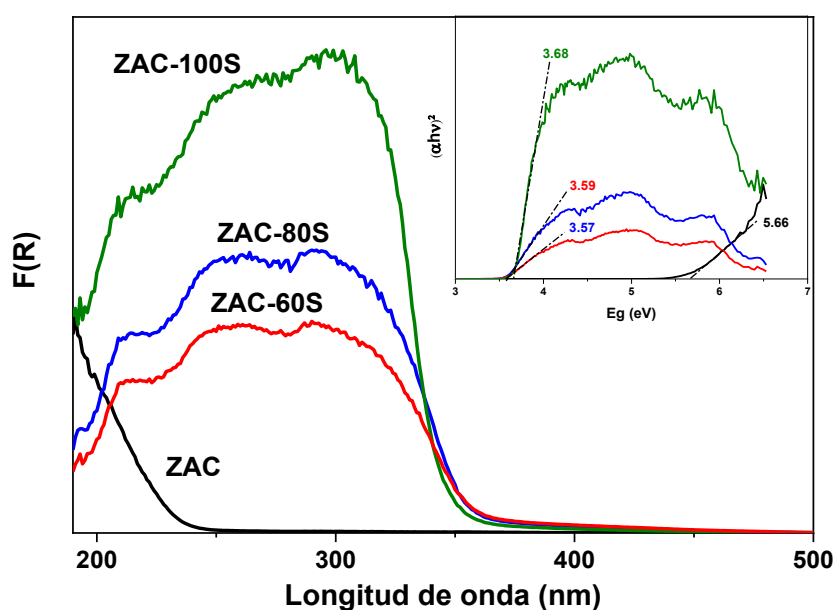


Figura 4.4. Espectroscopia de reflectancia difusa y determinación de la banda de energía prohibida de los materiales ZnAl-HDL modificados con azufre.

La Figura 4.4 muestra los espectros de banda prohibida de los materiales sintetizados, observamos que el material ZAC presenta el borde de absorción

alrededor de los 190 nm, y cuando es sulfurado presenta un incremento de la absorción de radiación electromagnética pero además un corrimiento de la absorción a menor energía, presentando el borde de absorción alrededor de los 310 nm. La energía de banda prohibida fue determinada usando la gráfica de Tauc a partir de la ecuación de Kubelka-Munk modificada (Ecuación 4.1); donde E_g es la banda prohibida (eV), h es la constante de Planck (J s), B es la constante de absorción, ν es la frecuencia de la luz (s^{-1}) y (α) es el coeficiente de extinción, que es proporcional a $F(R)$, si $n = 0.5$ corresponde a una transición electrónica directa.

$$\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Se determino el valor de E_g graficando $\alpha(h\nu)^2$ vs $h\nu$ extrapolando la zona lineal del espectro con la abscisa al origen.

Los valores de E_g se encuentran reportados en la Tabla 4.2 y en la Figura 4.4, el material ZAC tiene un valor de E_g de 5.65 eV, de acuerdo con la literatura, los materiales ZnAL-HDL exhiben una energía de banda prohibida a 3.1-3.8 eV [75, 80]. Este valor de la banda de energía prohibida puede ser explicado por la presencia de hidrocincita, cuyo valor reportado en la literatura es de ~5 eV [120]. Por otro para las muestras ZAC-60S, ZAC-80S y ZAC100S exhiben valores de energía de banda prohibida de 3.57, 3.59 y 3.68 eV respectivamente, estos concuerdan con los valores reportado para ZnAl-HDL y ZnS [121]. Un beneficio de obtener valores menores de E_g en los materiales es que el par electrón-hueco se genera con mayor facilidad, a menor energía.

4.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

En la figura 4.5 se muestran los espectros IR de los materiales sintetizados. Las muestras presentan vibraciones en 3399 cm^{-1} que corresponden a la presencia de grupos hidroxilos dentro de la estructura tipo hidrotalcita; sin embargo, en la muestra ZAC-100S se muestra una señal más débil atribuido a una menor concentración de

grupos hidroxilo, lo cual origina una contracción y pérdida de la red tipo HDL observada en los DRX (Tabla 4.1), confirmando que las especies OH^- y CO_3^{2-} son responsables de mantener la estructura laminar.

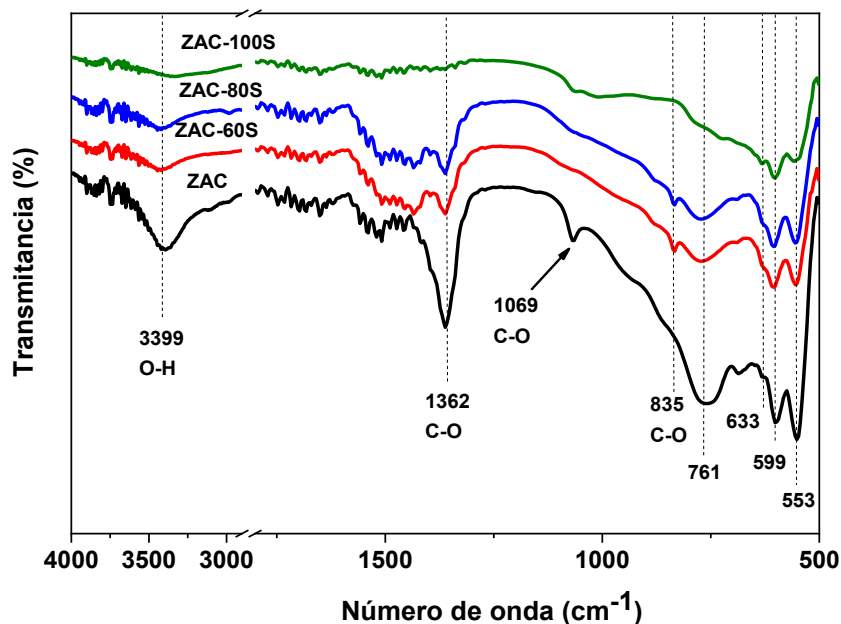


Figura 4.5. Espectroscopia Infrarroja con Trasformada de Fourier para los materiales ZnAl-HDL modificados con azufre.

Las bandas observadas en 1362, 1069 y 835 cm^{-1} corresponden a diferentes modos vibracionales de los iones carbonato. Como se puede observar la muestra ZAC muestra una mayor presencia de estas especies. La hidrocincita comparte el mismo arreglo laminar que el del material ZnAl-HDL con una pequeña diferencia, para la hidrocincita, la especie responsable de mantener el arreglo laminar son los iones carbonato. En este sentido, los resultados de DRX, FTIR y ERD para la muestra ZAC apuntan que la hidrocincita está presente en la muestra. Por el contrario, la espectroscopía FTIR para las muestras ZAC-60S y ZAC-80S muestran un bajo porcentaje de iones carbonato en sus bandas. Para la muestra ZAC-100S la presencia de iones carbonatos no fue observada, esto implica la transformación de enlaces Zn-O presentes en el material HDL y en la hidrocincita a enlaces de naturaleza Zn-S cuando una cantidad mayor de azufre es agregada.

La región entre 500-800 cm^{-1} corresponden a vibraciones del metal-oxígeno-metal en las láminas de ZnAl-HDL, que confirman la presencia de enlaces Zn-O-Al. Por otro lado, las bandas en 761 y 633 cm^{-1} corresponden al modo de estiramiento de los enlaces de Al-OH y de Zn-OH respectivamente [118, 122]. Para la muestra ZAC-100S las bandas a 761 cm^{-1} no son visibles debido a que no se favorece la formación de ZnAl-HDL, lo cual se puede confirmar en los DRX.

4.5 Fotoluminiscencia

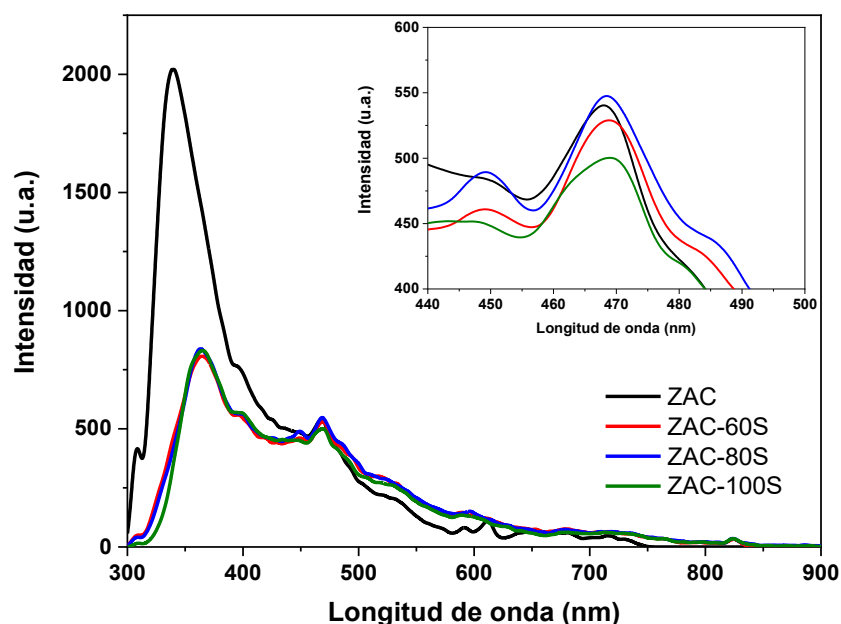


Figura 4.6. Espectros de fotoluminiscencia de los ZnAl-HDL modificados con azufre.

La Figura 4.6 muestra los espectros de fotoluminiscencia, fueron obtenidos con una longitud de onda para la excitación de 299 nm. Como se puede observar, la muestra ZAC presenta las intensidades más grandes en 364 nm que corresponde a la recombinación del par electrón/hueco y la banda de absorción en 469 nm que corresponden a la formación de vacancias de azufre, al realizar un acercamiento en los ejes x-y, podemos observar que la muestra ZAC-100S tiene una velocidad de recombinación más lenta, esto se atribuye a un alto porcentaje de vacancias en el material, lo cual puede explicar el mejoramiento del rendimiento fotocatalítico [123].

4.6 Fisisorción de N₂

Los isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno que se muestran en la Figura 4.7 son de tipo IV que corresponden a materiales mesoporosos con un lazo de histéresis tipo H3 que se puede asociar a las láminas del material ZnAl-HDL [74], reportado anteriormente, las superficies específicas (S_{BET}) de los materiales sintetizados van aumentando conforme se va incrementando el porcentaje de Zn²⁺, esto es explicado por DRX, el tamaño de cristal de los materiales ZnAl-HDL es más pequeño en las muestras ZAC-80S (25.47 nm) y ZAC-100S(11.37 nm) que el de la muestra ZAC (27.58 nm). Por otra parte, la muestra ZAC-60S tiene un tamaño de cristal más grande que la muestra ZAC por lo tanto se espera que el área específica sea menor, pero fue más grande (Tabla 4.2). Aunque para la muestra ZAC-60S el área aportada por el ZnAl-HDL es menor, no debemos olvidar la contribución aportada por ZnS. Esta es la razón por la que la muestra presenta una gran área específica que parte de un material tipo HDL a un nuevo material sulfurado.

Tabla 4.2. Parámetros determinantes para la actividad fotocatalítica.

Material	E _g (eV)	Tamaño de cristal (Å)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poro} (m ³ g ⁻¹)
ZAC	5.66	27.58	18	0.12
ZAC-60S	3.57	31.59	40	0.16
ZAC-80S	3.58	25.47	43	0.16
ZAC-100S	3.67	25.47 ₍₀₀₃₎	105	0.30
		2.30 ₍₁₁₁₎		

La Figura 4.7 muestra la variación del ancho en el lazo de histéresis, la literatura refiere que el ancho disminuye cuando el área específica y la capacidad de adsorción

disminuyen también [124], los resultados de fisisorción de N_2 lo respaldan. El material ZAC-100S mostró mayor ancho y mayor capacidad de adsorción.

La coexistencia de dos materiales origina heterouniones modificando la morfología del material e incrementando la presencia de defectos estructurales como las vacancias, que son sitios donde un átomo debería estar, pero no lo está. Un incremento de “sitios vacíos” resulta un volumen de poro más grande. La muestra ZAC-100S en fisisorción de N_2 exhibe el volumen de poro más grande ($0.30 \text{ m}^3/\text{g}$) y concuerda con el estudio de fotoluminiscencia, el cual sugiere que esta muestra tiene un mayor porcentaje de vacancias. En adición, el incremento en el volumen de poro puede ser originado por el crecimiento de ZnS entre las láminas de ZnAl-HDL.

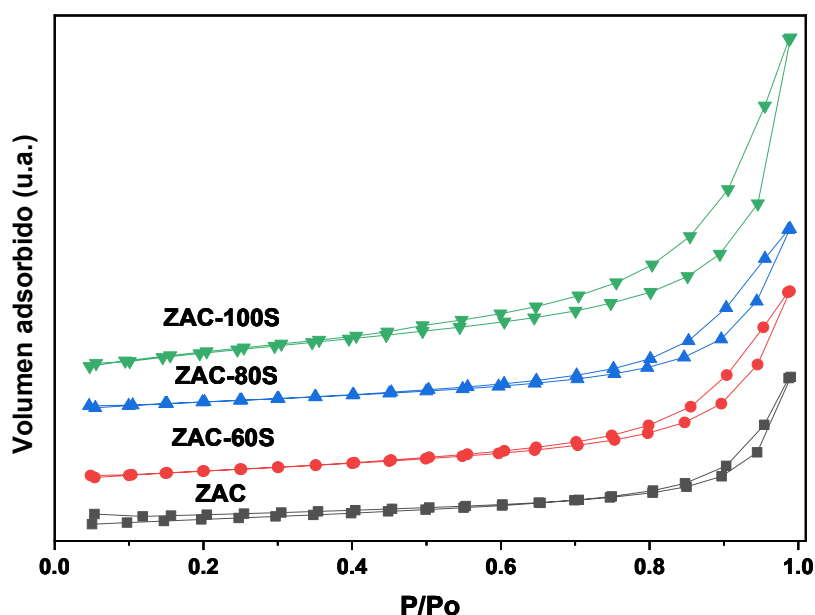


Figura 4.7. Isotermas de fisisorción de N_2 de los ZnAl-HDL modificados con azufre.

4.7 Análisis Rietveld y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EED)

Se llevó a cabo un análisis Rietveld y EED de muestras seleccionadas para confirmar las especies como hidrocincita y compuestos de cadmio, las cuales no pudieron ser verificadas en las caracterizaciones ya utilizadas hasta el momento. Se realizó un análisis Rietveld para las muestras ZAC y ZAC-100S (Figura 4.8), se utilizaron los

softwares X'Pert HighScorePlus para la identificación de fases presentes, y Fullproof Suite para determinar el porcentaje de cada fase. Para el material ZAC se determinaron las fases cristalinas de ZnAl-HDL, hidrocincita (HZT) e hidruro de aluminio (AlH_3) con porcentajes de 86, 5 y 9% respectivamente, con valores de confiabilidad de $R_{wp}(\%) = 18.4$, $R_{exp}(\%) = 6.63$, 4.0 y $\text{Chi}^2 = 7.7$; para la muestra ZAC-100S exhibe las fases ZnS, CdSO_4 y ZnAl-HDL en 96.64, 1.71 y 1.65%, respectivamente, con valores de confiabilidad de $R_{wp}(\%) = 10.7$, $R_{exp}(\%) = 8.6$, $RB(\%) = 4.0$ y $\text{Chi}^2 = 1.53$. sin embargo, en este análisis no se pudo identificar CdS, lo cual no implica que esté presente.

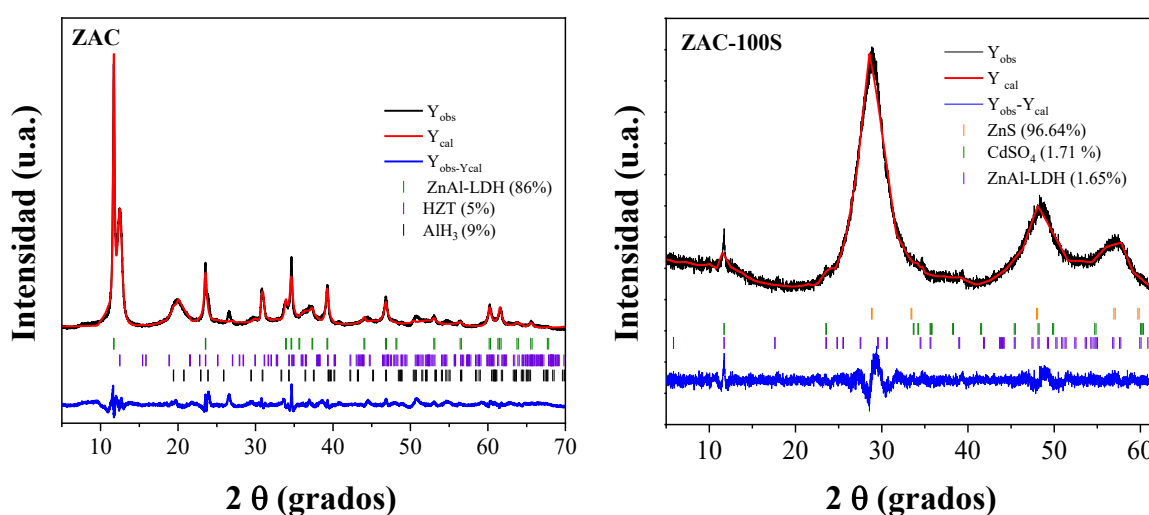


Figura 4.8. Análisis Rietveld de los materiales ZAC y ZAC-100S.

El análisis Rietveld revela la presencia de hidrocincita en la muestra ZAC y sulfato cadmio en la muestra ZAC-100S. Sin embargo, el porcentaje de sulfato de cadmio es extremadamente pequeño. Esto puede ser explicado por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, donde exhibe que el cadmio está altamente disperso en comparación al Zn, Al y S. En la Figura 4.9 se presenta la muestra ZAC-100S donde muestra que Al, Zn, S y Cd están distribuidos uniformemente en la muestra y en el cual se verifica que se obtiene un material compuesto, en ausencia de especie con cúmulos grandes y aislados.

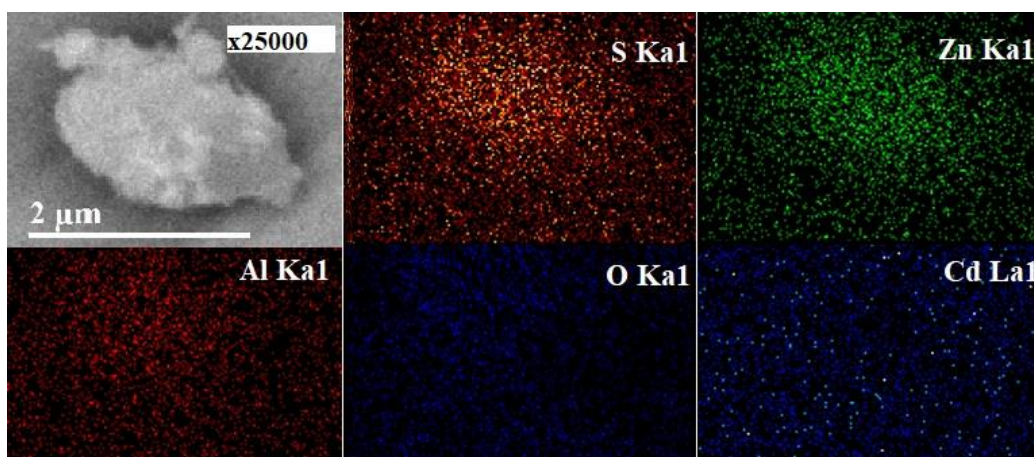


Figura 4.9. Mapeo de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EED) e imagen SEM de la muestra ZAC-100S.

4.8 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Figura 4.10 a) y 4.10 b) muestran la morfología de ZAC-100S, se puede observar partículas amorfas, que se constituyen por la aglomeración de partículas esféricas con un radio nominal de 3.6 μm . Las partículas más grandes muestran un diámetro nominal alrededor de 500nm. Las partículas amorfas son originadas por una pobre cristalización donde el arreglo atómico infinitesimal ocurre en la zona límite. De acuerdo con la Figura 4.10 c) se confirma que el material ZAC-100S es un composito con diferentes zonas, donde efectivamente, los arreglos atómicos son demasiado cortos.

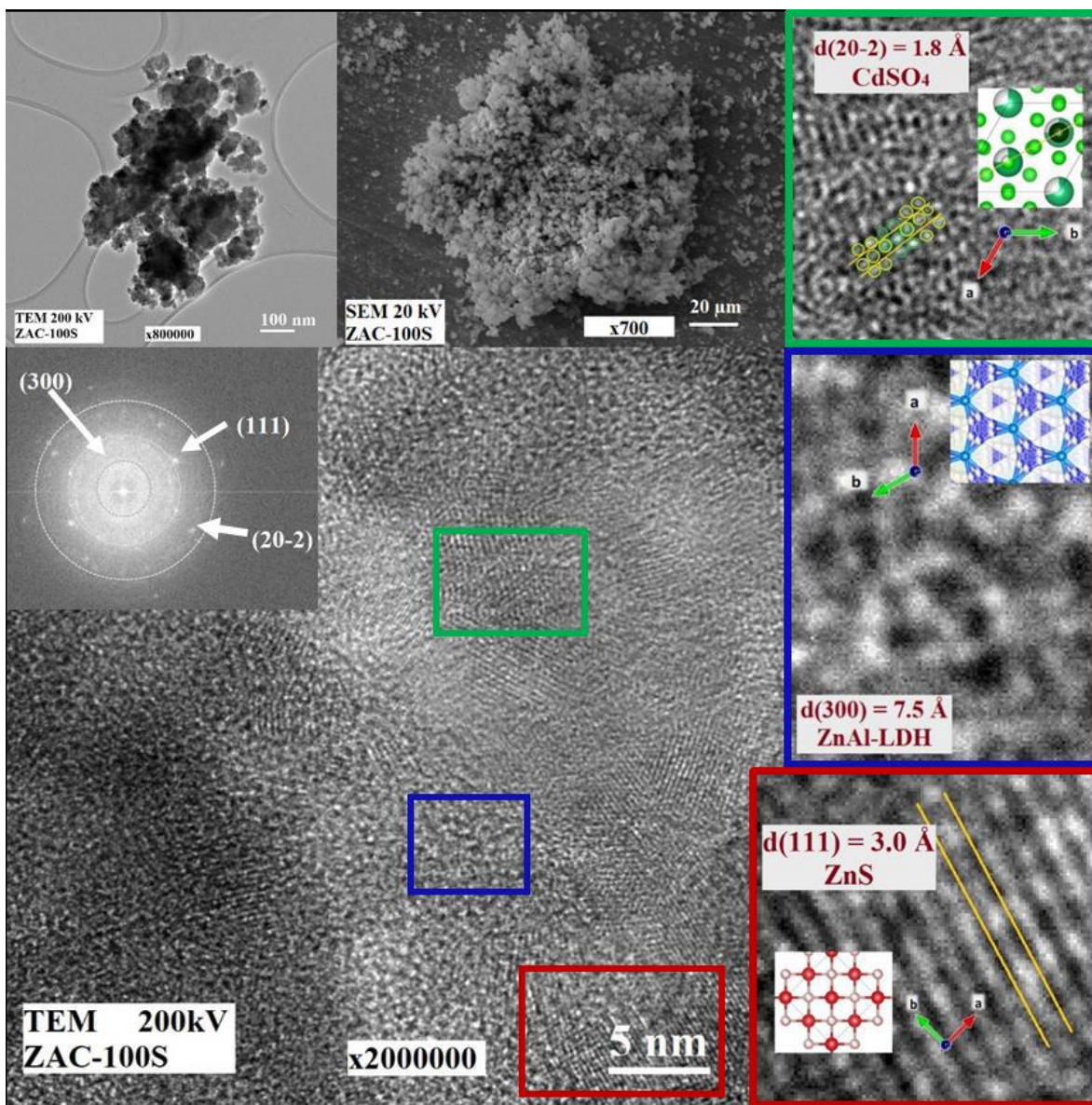


Figura 4.10. a, c, d, e, a y f) MET para la muestra ZAC-100S y determinación de las distancias interplanares; b) MEB de la muestra ZAC-100S.

La Figura 4.10 c) también muestra el patrón de difracción de electrones. Este resultado apunta que el material es policristalino. Los planos de reflexión (300), (111) y (20-2) fueron identificados y coinciden con ZnAl-HDL, ZnS y CdSO_4 , respectivamente. Las distancias interplanares fueron calculadas con el software Gatan Microscopy Suite, las Figuras 4.10 d), e) y f) muestran los resultados para cada zona identificada. En las zonas identificadas, las distancias interplanares para el plano (20-2) fue de 1.8 Å, que corresponde al CdSO_4 , el plano (300)

correspondiente a ZnAl-HDL fue de 7.5 Å, y el (111) de ZnS fue de 3.05Å. Se corroboró correctamente la identificación de las zonas y sus planos trazando la estructura cristalina característica de cada material mediante el software VESTA (Visualización para Análisis Electrónico y Estructural) y comparándolos entre sí.

Sin embargo, el material es de color amarillo, lo cual nos permite inferir que hay pequeñas trazas de CdS formadas, pero que no se logran identificar.

4.9 Mecanismo de reacción

La Figura 4.11 muestra el posible mecanismo de reacción. Las energías de bandas de conducción (E_{BC}) y las bandas de valencia (E_{BV}) fueron ilustradas de acuerdo con los valores reportados en la literatura. Los materiales que constituyen el compuesto de la muestra ZAC-100S tiene los siguientes valores (E_g , E_{BC} , E_{BV}). Para ZnAL-HDL $\sim$ (3.5 eV, 1.5 eV, -2.0 eV) [125]; ZnS $\sim$ (3.68 eV, 2.56 eV, -1.12 eV) [126]; CdSO₄ $\sim$ (3.05 eV, 0.77 eV, 3.82 eV) [127].

La reacción fotocatalítica se produce cuando se irradia luz UV sobre la muestra ZAC-100S. Los fotones de la luz UV son absorbidos por el material y luego transfieren toda su energía a los electrones atómicos. La energía del fotón incidente (4.6 eV) es mayor que la energía de enlace de ciertos electrones orbitales. Por lo tanto, estos últimos se liberan (e^-) de orbitas de alta energía. Así, se genera el movimiento de los huecos a través del material y se emitirán electrones. Estos electrones tienen una energía cinética igual a la energía del fotón incidente menos la energía de enlace (E_E) [128].

La energía cinética de los electrones fotogenerados ($\sim 4.6 - E_E$ eV) en la Figura 4.11 es suficiente para superar la energía de banda prohibida de los semiconductores identificados en los estudios como CdSO₄ (3.05 eV), ZnS (3.68 eV) y ZnAL-HDL (3.50 eV). La banda prohibida en fotocatalisis debe entenderse como la energía necesaria para que un electrón fotogenerado que está unido en el fotocatalizador quede libre y pueda participar en reacciones de oxidación y reducción. En este caso se cumple la condición.

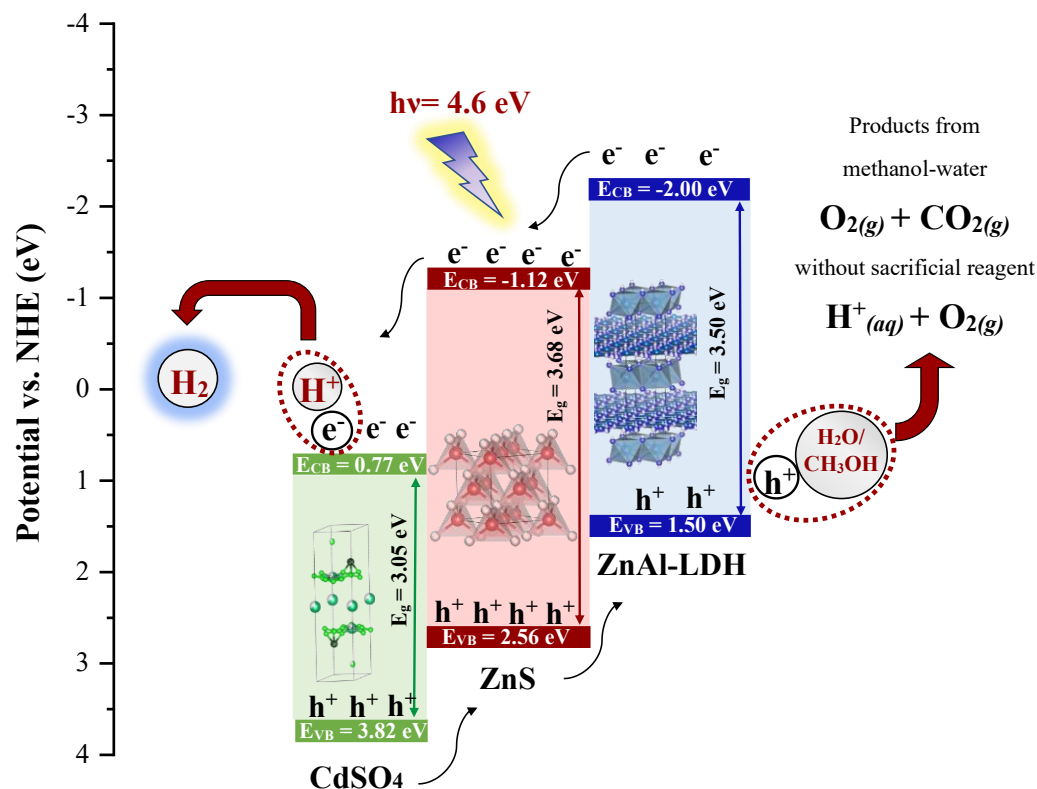


Figura 4.11. Mecanismo de reacción para la muestra ZAC-100S.

Para el sistema compuesto de la Figura 4.11, la absorción fotónica la llevan a cabo los electrones con enlaces más fuertes (por ejemplo, la capa de energía K) de cada compuesto, lo que se debe a que esas zonas tienen una alta concentración de electrones. Además, es importante mencionar que la absorción fotónica se ve favorecida en átomos con un número atómico grande [129]. Por lo tanto, se espera que el CdSO_4 tenga más electrones fotogenerados, y, por tanto, huecos. Sin embargo, no es del todo cierto, la presencia de heterouniones de tipo II origina la transferencia de huecos [130]. Las vacancias (h^+) en CdSO_4 serán ocupadas por electrones de menor energía presentes en la banda de valencia del ZnS . Consecutivamente, los huecos del ZnS serán ocupados por los electrones de menor energía presentes en ZnAl-HDL . No ocurre lo mismo con el ZnAl-HDL ya que el déficit electrónico no se compensa fácilmente con otros electrones de menor energía. Por lo tanto, la presencia de huecos en ZnAl-HDL es mayor que en CdSO_4 . La acumulación de electrones en CdSO_4 y huecos en ZnAl-HDL toma lugar. El proceso

de water splitting y reformado catalítico han sido bien estudiados y discutidos. El mecanismo para cada uno de ellos se resume a continuación [131, 132].

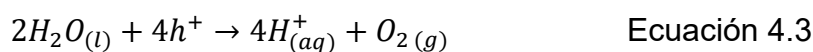
4.10 Water splitting

Las reacciones realizadas para la muestra ZAC-100S en agua son las siguientes. (Ecuación 4.2) Los huecos y los electrones fotogenerados por la radiación ultravioleta llegan a la superficie del fotocatalizador (Ecuación 4.3). El agua absorbida en la superficie del fotocatalizador reacciona con los huecos fotogenerados para producir oxígeno y protones (H^+) (Ecuación 4.4). Los protones reaccionan con los electrones fotogenerados para producir H_2 . Para este caso, la síntesis de un material compuesto permitió una adecuada separación de portadores de carga, se minimizó la recombinación entre los huecos y electrones por lo que mucho de ellos llegan a la superficie para lograr una tasa constante de producción de H_2 igual a $1326 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$.

Formación del par electro-hueco:



Oxidación



Reducción

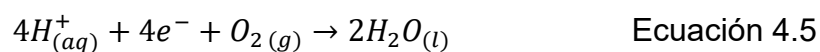


4.11 Reformado catalítico

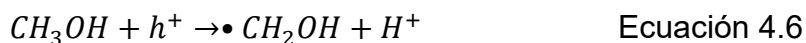
Nuestro caso no es completamente un proceso de reformado catalítico, ya que se usó una mezcla metanol-agua (50 – 50 % en volumen). En este caso, el objetivo es que el metanol, CH_3OH desempeñe un papel de agente de sacrificio. El mecanismo de reacción en una solución de metanol-agua para los experimentos de la Figura 4.9 usando las muestras ZnAL-HDL sulfuradas se describe a continuación. Las reacciones (Ec. 4.2), (Ec. 4.3) y (Ec. 4.4) se llevan a cabo normalmente. La (Ec. 4.5)

puede tener una reacción inversa a la (Ec. 4.3) para el water splitting, esto no es factible porque los reactivos h^+ y e^- disminuirían si se lleva a cabo la reacción (Ec. 4.4). (Ec. 4.6) El CH_3OH minimiza la recombinación electrón/hueco haciendo uso de los h^+ como reactivos, además reduce la presencia de oxígeno del medio para evitar la reacción (Ec. 4.5). (Ec. 4.7) La oxidación del metanol produce los reactivos necesarios (H^+ y e^-) para que se lleve a cabo la reacción (Ec.4.4). De esta manera la producción de H_2 se mejora notablemente utilizando metanol como reactivo de sacrificio, alcanzando una constante de velocidad para la muestra ZAC-100S de $7403 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$.

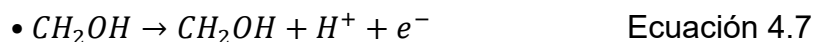
Reacción inversa:



Reacción de metanol:



Oxidación de metanol:



Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas

Los estudios realizados con materiales usando el precursor de Mg^{2+} , conocido como un material de alta basicidad intrínseca, nos lleva a concluir que podemos obtener diferentes materiales dependiendo del método de síntesis, uso de precursor, temperatura y tratamientos posteriores del material de Mg^{2+} .

Para la variación de temperatura para el MgO comercial, en los DRX se puede apreciar que conforme vamos aumentando en temperatura de calcinación para el MgO se vuelven más cristalino, sin embargo, al soportar el CdS, su estructura cambia y hay una mezcla de fases de MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, el CdS soportado sobre la muestra calcinada a 400°C presenta buenos resultados en la producción de hidrógeno, con un valor de $584.4 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$.

Cuando hacemos la comparación del precursor de Mg^{2+} calcinados a 900°C , todas muestran sólo la fase de MgO, sin embargo, después de soportar el CdS, sólo la muestra comercial muestra la mezcla de fases MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ya que los otros materiales permanecen únicamente con la fase MgO y la de CdS, siendo el material CdS/MgC, proveniente del precursor carbonato de magnesio quien presenta mejor actividad en la producción de hidrógeno, con un valor de $2859.7 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, multiplicando nuevamente la productividad de H_2 , bajo las mismas condiciones de reacción.

Al realizar la variación de CdS impregnada sobre MgO, los resultados demuestran que 5% en peso de CdS se obtiene una mejor producción de hidrógeno, a mayores concentraciones de CdS la actividad disminuye.

Estos resultados demuestran que estos materiales pueden ser usados en la reacción de producción de hidrógeno en una mezcla de metanol-agua, usando luz visible (azul), y pueden mejorar la productividad de H_2 modificando los precursores y métodos de síntesis, además la presencia de MgO con alta estabilidad cristalina calcinados a 900°C en donde la mayor fase cristalina coexistente de MgO respecto a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ favorece una mayor productividad de hidrógeno. Con estos resultados podemos asegurar que se pueden modular las propiedades electrónicas en materiales considerados como dieléctricos como es el MgO y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para que sean activos en la producción de hidrógeno.

Por otro lado, los compositos básicos ZnAl-HDL sulfurados fueron sintetizados con éxito mostrando una alta fotoactividad en la producción de hidrogeno. En estos materiales se corrobora la naturaleza heterogénea donde el incremento nominal de azufre (formando sulfuros) modifica el crecimiento cristalino de cada componente que los constituye y origina un incremento en el área superficial específica. Además, se redujo la energía de banda prohibida, haciéndola adecuada para que se produzca la absorción de fotones. La coexistencia de especies químicas de CdSO_4 , ZnS , ZnAl-HDL y posiblemente CdS favoreció la formación de heterouniones que facilitan la transferencia de huecos y electrones, además de permitir la correcta separación de los portadores de carga. Una de las aportaciones mucho más importantes en el estudio de este material ZnAl-HDL es que el acoplamiento de las bandas de valencia y de conducción permiten la producción de H_2 en ausencia de un agente de sacrificio. Los resultados obtenidos en este trabajo deben mantener la investigación en muestras no calcinadas y buscar sistemas compositos adecuados, cuya banda de valencia y de conducción permitan la producción de H_2 en ausencia de un agente de sacrificio.

Bibliografía.

1. Cheng, W. and S. Lee, *How Green Are the National Hydrogen Strategies?* Sustainability, 2022. **14**(3).
2. Liu, Z., et al., *Semiconductor heterojunctions for photocatalytic hydrogen production and Cr(VI) Reduction: A review*. Materials Research Bulletin, 2022. **147**: p. 111636.
3. Chen, X., et al., *Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation*. Chemical Reviews, 2010. **110**(11): p. 6503-6570.
4. Huang, S., et al., *CdS-Based Semiconductor Photocatalysts for Hydrogen Production from Water Splitting under Solar Light*, in *Nanotechnology for Sustainable Energy*. 2013, American Chemical Society. p. 219-241.
5. Abrams, B.L. and J.P. Wilcoxon, *Nanosize Semiconductors for Photooxidation*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2005. **30**(3): p. 153-182.
6. Arora, M.K., et al., *Activity of cadmium sulfide photocatalysts for hydrogen production from water: Role of support*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999. **38**(7): p. 2659-2665.
7. Kakuta, N., et al., *Photoassisted hydrogen production using visible light and coprecipitated zinc sulfide.cntdot.cadmium sulfide without a noble metal*. The Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**(5): p. 732-734.
8. Antoniadou, M., et al., *Photocatalysis and photoelectrocatalysis using (CdS-ZnS)/TiO₂ combined photocatalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **107**(1): p. 188-196.
9. Subrahmanyam, M., V.T. Supriya, and P.R. Reddy, *Photocatalytic H₂ production with CdS-based catalysts from a sulphide/sulphite substrate: An effort to develop MgO-supported catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 1996. **21**(2): p. 99-106.
10. Sathish, M. and R.P. Viswanath, *Photocatalytic generation of hydrogen over mesoporous CdS nanoparticle: Effect of particle size, noble metal and support*. Catalysis Today, 2007. **129**(3â€“4): p. 421-427.
11. Sushchenko, E.D., et al., *Supported MgO-V₂O₅/Al₂O₃ catalysts for oxidative propane dehydration: Effect of the molar Mg : V ratio on the phase composition and catalytic properties of samples*. Kinetics and Catalysis, 2017. **58**(5): p. 630-641.
12. Aboelfetoh, E.F., M. Fichtelkord, and R. Pietschnig, *Structure and catalytic properties of MgO-supported vanadium oxide in the selective oxidation of cyclohexane*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. **318**(1): p. 51-59.
13. Garcia, E., et al., *Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de MgO*. Avances en Química, ISSN 1856-5301, Vol. 5, Nº. 1, 2010, pags. 36-44, 2010.
14. GulkovÃj, D., O. Å olcovÃj, and M. ZdraÅ¼il, *Preparation of MgO catalytic support in shaped mesoporous high surface area form*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **76**(1â€“3): p. 137-149.
15. Hornak, J., *Synthesis, Properties, and Selected Technical Applications of Magnesium Oxide Nanoparticles: A Review*. International Journal of Molecular Sciences, 2021. **22**(23).
16. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.
17. Schneider, J. and D.W. Bahnemann, *Undesired Role of Sacrificial Reagents in Photocatalysis*. The Journal of Physical Chemistry Letters. **4**(20): p. 3479-3483.

18. Jiang, J., et al., *Investigation on the highly active SrTiO₃ photocatalyst toward overall H₂O splitting by doping Na ion*. Journal of Catalysis, 2020. **390**: p. 81-89.
19. Sarahan, M.C., et al., *K₄Nb₆O₁₇-derived photocatalysts for hydrogen evolution from water: Nanoscrolls versus nanosheets*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(7): p. 1678-1683.
20. Sumedha, H.N., et al., *Novel 3D-flower shaped KTaO₃ perovskite for highly efficient photocatalytic and H₂ generation ability*. Scientific Reports, 2022. **12**(1): p. 10776.
21. Chen, X. and W. Shangguan, *Hydrogen production from water splitting on CdS-based photocatalysts using solar light*. Frontiers in Energy. **7**(1): p. 111-118.
22. Zhang, K. and L. Guo, *Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production*. Catalysis Science & Technology. **3**(7): p. 1672-1690.
23. Daskalaki, V.M., et al., *Solar Light-Responsive Pt/CdS/TiO₂ Photocatalysts for Hydrogen Production and Simultaneous Degradation of Inorganic or Organic Sacrificial Agents in Wastewater*. Environmental Science & Technology. **44**(19): p. 7200-7205.
24. Knözinger, H. and K. Kochloefl, *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
25. Henrich, V.E., *The surfaces of metal oxides* Rep. Prog. Phys, 1985. **48**: p. 140.
26. Idriss, H.a.B., Mark A., *Active Sites on Oxides: From Single Crystals to Catalysts*. Advances in Catalysis, 2000. **45**: p. 133.
27. Knözinger, E., et al., *Hydroxyl groups as IR active surface probes on MgO crystallites*. Surface Science, 1993. **290**(3): p. 388-402.
28. Tanabe, K., Misono, M. Ono, Y.. Hattori, H., *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties*. Elsevier, 1989: p. 1154.
29. Xu, B.-Q., et al., *Nano-MgO: novel preparation and application as support of Ni catalyst for CO₂ reforming of methane*. Catalysis Today, 2001. **68**(1&2&3): p. 217-225.
30. Choudhary, V.R. and D.K. Dumbre, *Magnesium oxide supported nano-gold: A highly active catalyst for solvent-free oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by TBHP*. Catalysis Communications, 2009. **10**(13): p. 1738-1742.
31. Chesnokov, V.V., et al., *Oxidative dehydrogenation of butane over nanocrystalline MgO, Al₂O₃, and VO_x/MgO catalysts in the presence of small amounts of iodine*. Journal of Catalysis, 2003. **218**(2): p. 438-446.
32. Vidal-Michel, R. and K.L. Hohn, *Effect of crystal size on the oxidative dehydrogenation of butane on V/MgO catalysts*. Journal of Catalysis, 2004. **221**(1): p. 127-136.
33. Aramendy-Ariza, M.A., et al., *Magnesium Oxides as Basic Catalysts for Organic Processes: Study of the Dehydrogenation"Dehydration of 2-Propanol*. Journal of Catalysis, 1996. **161**(2): p. 829-838.
34. Takahashi, N., *Simple and rapid synthesis of MgO with nano-cube shape by means of a domestic microwave oven*. Solid State Sciences, 2007. **9**(8): p. 722-724.
35. Wu, M.-C., et al., *Synthesis and characterization of ultra-thin MgO films on Mo(100)*. Chemical Physics Letters, 1991. **182**(5): p. 472-478.
36. Kato, Y., et al., *Thermal analysis of a magnesium oxide/water chemical heat pump for cogeneration*. Applied Thermal Engineering, 2001. **21**(10): p. 1067-1081.
37. Klug, K.L. and V.P. Dravid, *Observation of two- and three-dimensional magnesium oxide nanostructures formed by thermal treatment of magnesium diboride powder*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(9): p. 1687-1689.
38. Fernández-García, M., et al., *Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties*. Chemical Reviews, 2004. **104**(9): p. 4063-4104.
39. Zhang, W., et al., *Supported cobalt oxide on MgO: Highly efficient catalysts for degradation of organic dyes in dilute solutions*. Applied Catalysis B: Environmental. **95**(1&2): p. 93-99.

40. Stoyanova, M., et al., *Catalytic performance of supported nanosized cobalt and iron-cobalt mixed oxides on MgO in oxidative degradation of Acid Orange 7 azo dye with peroxymonosulfate*. Applied Catalysis A: General. **476**(0): p. 121-132.
41. Costa, V.c.V., et al., *Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions*. Journal of Catalysis. **292**(0): p. 148-156.
42. Guo, Y., et al., *Effect of support's basic properties on hydrogen production in aqueous-phase reforming of glycerol and correlation between WGS and APR*. Applied Energy. **92**(0): p. 218-223.
43. Králová, V.S.a.D., *TiO₂/ZnS/CdS Nanocomposite for Hydrogen Evolution and Orange II Dye Degradation*. International Journal of Photoenergy, 2011. **2011**: p. 14.
44. V. Tambwekar, S., et al., *Photocatalytic H₂ production of CdS-ZnS over MgO and Al₂O₃ supported oxides*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1998, Elsevier. p. 337-340.
45. Wang, P., et al., *Morphology control and growth mechanism of magnesium hydroxide nanoparticles via a simple wet precipitation method*. Ceramics International. **37**(8): p. 3365-3370.
46. Ma, H., Z. Chen, and Z. Mao, *Controlled growth of magnesium hydroxide crystals and its effect on the high-temperature properties of cotton/magnesium hydroxide composites*. Vacuum. **95**(0): p. 1-5.
47. Ma, X., et al., *Preparation of magnesium hydroxide nanoflowers from boron mud via anti-drop precipitation method*. Materials Research Bulletin. **56**(0): p. 113-118.
48. Sierra-Fernandez, A., et al., *Synthesis and morpho-structural characterization of nanostructured magnesium hydroxide obtained by a hydrothermal method*. Ceramics International. **40**(8, Part A): p. 12285-12292.
49. Jang, J.S., et al., *Fabrication of CdS nanowires decorated with TiO₂ nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(21): p. 5975-5980.
50. Zhang, B., et al., *Shape effects of CdS photocatalysts on hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy. **38**(18): p. 7224-7231.
51. Stroyuk, O.L., et al., *Electron energy factors in photocatalytic methylviologen reduction in the presence of semiconductor nanocrystals*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **210**(2-3): p. 209-214.
52. Jang, J.S., et al., *Fabrication of CdS/TiO₂ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from aqueous H₂S solution under visible light*. Chemical Physics Letters, 2006. **425**(4-6): p. 278-282.
53. Ningzhong Bao, L.S., Tsuyoshi Takata, and Kazunari Domen, *Self-Templated Synthesis of Nanoporous CdS Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Hydrogen Production under Visible Light*. Chem, Mater, 2008. **20**: p. 7.
54. Wang Qingqing, X.G., Han Gaorong, *Solvothermal synthesis and characterization of uniform CdS nanowires in high yield*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**: p. 5.
55. Yuexiang Li, †, et al., *Synthesis of CdS Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution*. J. Phys. Chem., 2009. **113**: p. 6.
56. Xiao, J., et al., *Synthesis, characterization of CdS/rectorite nanocomposites and its photocatalytic activity*. Physics and Chemistry of Minerals, 2007. **34**(4): p. 275-285.
57. Shangguan, W. and A. Yoshida, *Synthesis and photocatalytic properties of CdS-intercalated metal oxides*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001. **69**(2): p. 189-194.
58. Sathish, M., B. Viswanathan, and R.P. Viswanath, *Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(7): p. 891-898.

59. Zhang, Y.J., L.C. Liu, and D.P. Chen, *Synthesis of CdS/bentonite nanocomposite powders for H₂ production by photocatalytic decomposition of water*. Powder Technology, 2013. **241**(0): p. 7-11.
60. Deshpande, A., et al., *Interfacial and physico-chemical properties of polymer-supported CdS/ZnS nanocomposites and their role in the visible-light mediated photocatalytic splitting of water*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **333**(1): p. 263-268.
61. Sahu, N., S.N. Upadhyay, and A.S.K. Sinha, *Kinetics of reduction of water to hydrogen by visible light on γ -alumina supported Pt-CdS photocatalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(1): p. 130-137.
62. Chen, X., et al., *In situ photodeposition of NiO_x on CdS for hydrogen production under visible light: Enhanced activity by controlling solution environment*. Applied Catalysis B: Environmental. **152-153**(0): p. 68-72.
63. Markovskaya, D.V., et al., *The influence of the sacrificial agent nature on transformations of the Zn(OH)₂/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S photocatalyst during hydrogen production under visible light*. RSC Advances, 2020. **10**(3): p. 1341-1350.
64. Hou, Z., et al., *Fabrication of CdS/Zn₂GeO₄ heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic H₂ evolution activity*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(54): p. 28649-28655.
65. Xing, P., et al., *Effectively H₂ generation over CdS/KTa_{0.75}Nb_{0.25}O₃ composite via water splitting*. Journal of Colloid and Interface Science, 2019. **552**: p. 622-632.
66. Zhang, K., et al., *Well-designed NiS/CdS nanoparticles heterojunction for efficient visible-light photocatalytic H₂ evolution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2022. **47**(25): p. 12605-12614.
67. Wang, B., et al., *Rational designing 0D/1D Z-scheme heterojunction on CdS nanorods for efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution*. Chemical Engineering Journal, 2021. **412**: p. 128690.
68. Li, W., et al., *CdS/CeO_x heterostructured nanowires for photocatalytic hydrogen production*. Journal of Materials Chemistry A., 2013. **1**(13): p. 4190-4193.
69. Bai, J., et al., *Regulating interfacial morphology and charge-carrier utilization of Ti₃C₂ modified all-sulfide CdS/ZnIn₂S₄ S-scheme heterojunctions for effective photocatalytic H₂ evolution*. Journal of Materials Science & Technology, 2022. **112**: p. 85-95.
70. Wang, K., et al., *Hexagonal CdS single crystals coupled with layered CoAl LDH—a step-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2021.
71. Chubar, N., et al., *Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability*. Advances in Colloid and Interface Science, 2017. **245**: p. 62-80.
72. Forano, C., et al., *Layered Double Hydroxides (LDH)*, in *Handbook of Clay Science*, G.L.E. Faiza Bergaya, Editor. 2013, Elsevier Amsterdam, The Netherlands. p. Volume 5 Techniques and Applications Chapter 14.1, 745-782.
73. Kaur, H., S. Singh, and B. Pal, *A brief review on modified layered double hydroxides for H₂ production through photoinduced H₂O splitting*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2021. **16**: p. 100451.
74. Li, A., et al., *Fabrication and Characterization of Novel ZnAl-Layered Double Hydroxide for the Superadsorption of Organic Contaminants from Wastewater*. ACS Omega, 2020. **5**(25): p. 15152-15161.
75. Suárez-Quezada, M., et al., *H₂ production by the water splitting reaction using photocatalysts derived from calcined ZnAl LDH*. Fuel, 2019. **240**: p. 262-269.

76. He, X., X. Qiu, and J. Chen, *Preparation of Fe(II)–Al layered double hydroxides: Application to the adsorption/reduction of chromium*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017. **516**: p. 362-374.
77. Rodriguez-Rivas, F., et al., *Cr³⁺ substituted Zn-Al layered double hydroxides as UV–Vis light photocatalysts for NO gas removal from the urban environment*. Science of The Total Environment, 2020. **706**: p. 136009.
78. Zhang, J., et al., *Uncovering the synergy between Mn substitution and O vacancy in ZnAl-LDH photocatalyst for efficient toluene removal*. Applied Catalysis B: Environmental, 2021. **296**: p. 120376.
79. Nguyen, T.K.N., et al., *Zn-Al layered double hydroxide-based nanocomposite functionalized with an octahedral molybdenum cluster exhibiting prominent photoactive and oxidation properties*. Applied Clay Science, 2020. **196**: p. 105765.
80. Gil, J.J., et al., *Efficient ZnS–ZnO/ZnAl-LDH composite for H₂ production by photocatalysis*. Renewable Energy, 2020. **145**: p. 124-132.
81. Mostafa, M.S., et al., *Synthesis of novel CoBiTi LDH and fabrication of LDH-LDO 3D-Heterojunction for enhanced infrared induced water splitting to hydrogen*. Journal of Cleaner Production, 2022. **340**: p. 130663.
82. Fan, Z., et al., *Construct 3D NiCo-LDH/Cu₂O p-n heterojunction via electrostatic self-assembly for enhanced photocatalytic hydrogen evolution*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022.
83. Adeli, B. and F. Taghipour, *Atomic-scale synthesis of nanoporous gallium–zinc oxynitride-reduced graphene oxide photocatalyst with tailored carrier transport mechanism*. RSC Advances, 2020. **10**(25): p. 14906-14914.
84. Zhou, H., et al., *Fabrication of CdS/NiFe LDH heterostructure for improved photocatalytic hydrogen evolution from aqueous methanol solution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(31): p. 14328-14336.
85. Zheng, C., G. Jiang, and Z. Jin, *ZnCdS/NiAl hydrotalcite S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution*. International Journal of Hydrogen Energy, 2022. **47**(1): p. 292-304.
86. Yang, M., et al., *Pristine hexagonal CdS assembled with NiV LDH nanosheet formed p-n heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen evolution*. Applied Surface Science, 2021. **548**: p. 149212.
87. Navarro, R.M., et al., *Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light: Concept and Catalysts Development*, in *Advances in Chemical Engineering*. 2009, Academic Press. p. 111-143.
88. Maeda, K., *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. **12**(4): p. 237-268.
89. Parida, K.M., et al., *Visible light response photocatalytic water splitting over CdS-pillared zirconium–titanium phosphate (ZTP)*. International Journal of Hydrogen Energy. **35**(11): p. 5262-5269.
90. Tsuji, I., et al., *Photocatalytic H₂ Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-Controlled (AgIn)_xZn₂(1-x)S₂ Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Their Surface Nanostructures*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(41): p. 13406-13413.
91. Buehler, N., K. Meier, and J.F. Reber, *Photochemical hydrogen production with cadmium sulfide suspensions*. The Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**(15): p. 3261-3268.

-
92. Miwa, T., et al., *Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite*. International Journal of Hydrogen Energy. **35**(13): p. 6554-6560.
 93. Kawai, T. and T. Sakata, *Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1980(15): p. 694-695.
 94. Brown, F.C., *Física de los sólidos*. 2da. ed, ed. S.A. Editorial Reverté. 2004, España.
 95. Charles P. Poole, F.J.O., *Introducción a la nanotecnología*, ed. R. S.A. 2007, Barcelona.
 96. Albella, J.M., Cintas, A. M., Miranda, T., Serratos, J.M., *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización*, ed. CSIC. 1993, Madrid. 753.
 97. Harold F. Walton, J.R., *Análisis químico e instrumental moderno*, ed. S.A. Editorial Reverté. 2005, España. 393.
 98. M., C.S.L., *Introducción a la catálisis heterogénea*. 2002, Bogotá. 439
 99. Alfonso José Vázquez Vaamonde, J.J.d.D., Juan J. Damborenea González, *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*, ed. CSIC. 2000, Madrid. 501-524.
 100. Alavi, M.A. and A. Morsali, *Syntheses and characterization of Mg(OH)₂ and MgO nanostructures by ultrasonic method*. Ultrasonics Sonochemistry. **17**(2): p. 441-446.
 101. Patel, M.K., et al., *A Label-Free Photoluminescence Genosensor Using Nanostructured Magnesium Oxide for Cholera Detection*. Scientific Reports. **5**: p. 17384.
 102. Paul, M., et al., *New mesoporous magnesium-aluminum mixed oxide and its catalytic activity in liquid phase Baeyer-Villiger oxidation reaction*. Chemical Engineering Science. **71**(0): p. 564-572.
 103. Chen, Y.-T., et al., *A facile route to preparation of CdS nanorods*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **77**(3): p. 734-737.
 104. Kumar, A. and J. Kumar, *On the synthesis and optical absorption studies of nano-size magnesium oxide powder*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008. **69**(11): p. 2764-2772.
 105. Zhu, Y., et al., *Growth and characterization of Mg(OH)₂ film on magnesium alloy AZ31*. Applied Surface Science. **257**(14): p. 6129-6137.
 106. Hernández-Gordillo, A., S. Oros-Ruiz, and R. Gázquez, *Preparation of efficient cadmium sulfide nanofibers for hydrogen production using ethylenediamine (NH₂CH₂CH₂NH₂) as template*. Journal of Colloid and Interface Science. **451**(0): p. 40-45.
 107. Chen, G., et al., *Facile green extracellular biosynthesis of CdS quantum dots by white rot fungus Phanerochaete chrysosporium*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. **117**: p. 199-205.
 108. Meshkani, F. and M. Rezaei, *Facile synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area*. Powder Technology, 2009. **196**(1): p. 85-88.
 109. Mageshwari, K., et al., *Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications*. Powder Technology. **249**: p. 456-462.
 110. Wang, W., et al., *Facile synthesis of magnesium oxide nanoplates via chemical precipitation*. Materials Letters, 2007. **61**(14-15): p. 3218-3220.
 111. Jeon, K.-J., et al., *Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts*. Nat Mater. **10**(4): p. 286-290.
 112. Wang, L., T. Shinohara, and B.-P. Zhang, *XPS study of the surface chemistry on AZ31 and AZ91 magnesium alloys in dilute NaCl solution*. Applied Surface Science. **256**(20): p. 5807-5812.
 113. Thommes, M., et al., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, in *Pure and Applied Chemistry*. p. 1051.

114. Chowdhury, I.H., et al., *Effect of anion type on the synthesis of mesoporous nanostructured MgO, and its excellent adsorption capacity for the removal of toxic heavy metal ions from water*. RSC Advances. **6**(8): p. 6038-6047.
115. Zhou, J., S. Yang, and J. Yu, *Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **379**(1): p. 102-108.
116. Hernández-Gordillo, A., et al., *Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs*. Catalysis Today. **266**: p. 27-35.
117. Thite, V.D. and S.M. Giripunje, *Adsorption and photocatalytic performance of ZnAl layered double hydroxide nanoparticles in removal of methyl orange dye*. Nanotechnology for Environmental Engineering, 2022. **7**(1): p. 57-66.
118. Mendoza-Damián, G., et al., *Improved photocatalytic activity of SnO₂-ZnAl LDH prepared by one step Sn⁴⁺ incorporation*. Applied Clay Science, 2016. **121-122**: p. 127-136.
119. Lalithadevi, B., K. Mohan Rao, and D. Ramananda, *Investigations on structural and optical properties of starch capped ZnS nanoparticles synthesized by microwave irradiation method*. Chemical Physics Letters, 2018. **700**: p. 74-79.
120. Tzompantzi, F., et al., *Preparation and characterization of the polycrystalline material Zn₅(OH)₆(CO₃)₂. Determination of the active species in oxide-reduction processes*. Fuel, 2020. **281**: p. 118471.
121. Torres-Ricárdez, R., et al., *Electrodeposited stoichiometric zinc sulfide films*. Ceramics International, 2020. **46**(8, Part A): p. 10490-10494.
122. Seftel, E.M., et al., *Synthesis, characterization and thermal behavior of hydrotalcite-type Mg_xZn_yAl*. Revue Roumaine de Chimie, 2007. **52**(11): p. 1033-1037.
123. Berlin, I.J., et al., *Influence of oxygen atmosphere on the photoluminescence properties of sol-gel derived ZrO₂ thin films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012. **64**(2): p. 289-296.
124. Saiah, F.B.D., B.-L. Su, and N. Bettahar, *Nickel-iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **165**(1): p. 206-217.
125. Bian, X., et al., *Layered double hydroxide-based photocatalytic materials toward renewable solar fuels production*. InfoMat, 2021. **3**(7): p. 719-738.
126. Wu, A., et al., *ZnO-dotted porous ZnS cluster microspheres for high efficient, Pt-free photocatalytic hydrogen evolution*. Scientific Reports, 2015. **5**(1): p. 8858.
127. Project, T.M., *The Materials Project. Materials Data on CdSO₄ by Materials Project*. 2020.
128. Schirripa Spagnolo, G., A. Postiglione, and I. De Angelis, *Simple equipment for teaching internal photoelectric effect*. Physics Education, 2020. **55**(5): p. 055011.
129. Hussein, E.M.A., CHAPTER ONE - MECHANISMS, in *Radiation Mechanics*, E.M.A. Hussein, Editor. 2007, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 1-65.
130. Tan, X.-Q., et al., *Point-to-face contact heterojunctions: Interfacial design of 0D nanomaterials on 2D g-C₃N₄ towards photocatalytic energy applications*. Carbon Energy, 2022. **4**(5): p. 665-730.
131. Takata, T., et al., *Photocatalytic water splitting with a quantum efficiency of almost unity*. Nature, 2020. **581**(7809): p. 411-414.
132. Guzman, F., S.S.C. Chuang, and C. Yang, *Role of Methanol Sacrificing Reagent in the Photocatalytic Evolution of Hydrogen*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(1): p. 61-65.

-
133. Beltrán-Telles, A., Morera-Hernández, M., López-Monteagudo, F., and Villela-Varela, R., *Prospectiva de las energías eólica y solar fotovoltaica en la producción de energía eléctrica*, CienciaUAT, 2017, 11(2), 105-117.
 134. Contreras-Rascón, J., Díaz-Reyes, J., Flores-Pacheco, A., Serrano-De La Rosa, LE, del Ángel-Vicente, P., Morales, R., and López-Salazar, *Enhanced photoluminescence effects in nanostructured cubic CdS matrix doped with Cu²⁺ obtained by chemical Bath deposition*, 2020, Journal of Materials Research and Technology 9(1), 364-372.
 135. Sing, K. S., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and applied chemistry, 1985, 57(4), 603-619.

ANEXO

Las hidrotalcitas frescas han mostrado que pueden producir hidrógeno, pero al ser calcinadas presentan buena actividad en la degradación de contaminantes, antibióticos, entre algunos otros compuestos orgánicos, usando el fotocatalizador en polvo.

Sin embargo, se ha propuesto depositar el catalizador en placas de vidrio para poder mantener la mayor cantidad y sea más fácil su recuperación. Para poder depositar el material sobre la placa de vidrio se utiliza cemento blanco como pegamento, colocando una relación 1:1 en peso del cemento:catalizador.

Se realizaron pruebas en las reacciones de degradación de 200 mL de 20 ppm de Ciprofloxacino, en un reactor de vidrio usando la placa y el catalizador en polvo, se usó una lámpara de 254 nm de baja intensidad y potencia de 4.2 mW/cm^2 , se montó el sistema como se muestra en la Figura A1.

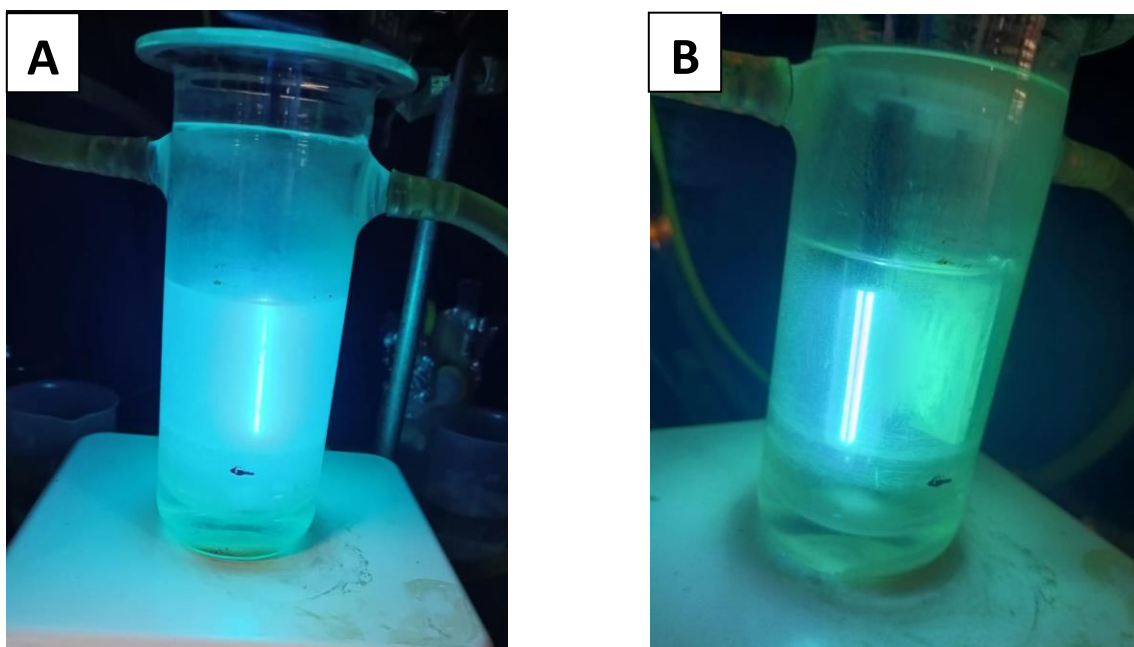


Figura A1. Sistema para la degradación de ciprofloxacino. A) en polvo y B) en placa.

La reacción se siguió durante 5 horas, tomando muestras cada hora, se sigue por espectroscopía UV-Vis, se muestran los resultados en la Figura A2.

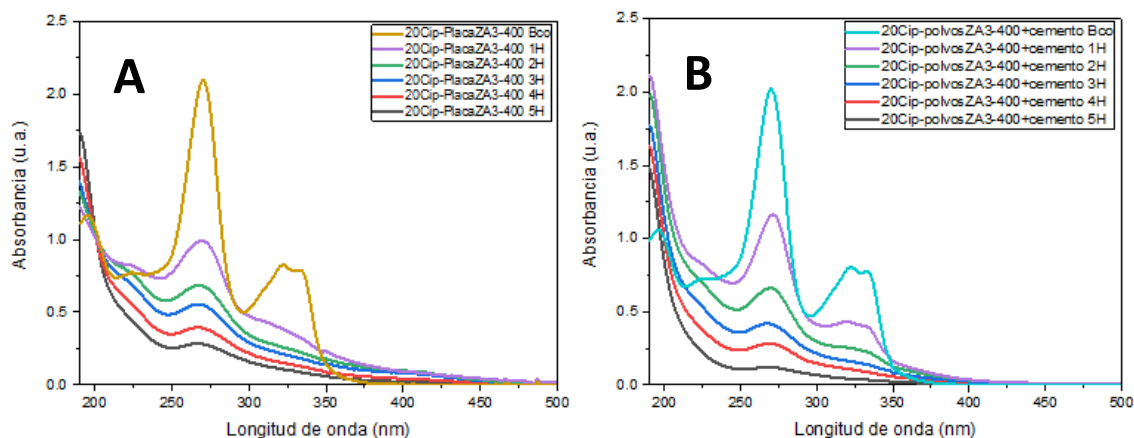


Figura A2. Degradación de 200 mL de 20 ppm de Ciprofloxacina usando el ZA3-400 y el cemento en A) la placa y B) en polvo.

En la Figura A2 se puede apreciar que degradó con mayor eficiencia usando la mezcla en polvo del cemento-catalizador (93.9%), debido a una mejor dispersión en la solución, sin embargo, utilizando la placa también se obtienen buenos resultados (86.5%), siendo una opción viable para usarlas en este tipo de reacciones.

A la placa se le dieron 4 usos en dicha reacción y sigue manteniendo su actividad. Posteriormente se le dio un tratamiento térmico y volvió a reactivarse.

A continuación, se muestra el porcentaje de degradación de cada prueba que se realizó. Se siguió la longitud de onda en 270 nm.

ZA3-400 placa			
tiempo (h)	Abs (u.a.)	Concentración [ppm]	% Degradado
0	2.095988	20.270677	0
1	0.9927724	9.60128046	52.6346334
2	0.679506	6.57162476	67.580635
3	0.549363	5.31298839	73.78978315
4	0.39103	3.78172147	81.34388174
5	0.28191	2.72640232	86.55001842

ZA3-400 placa C2			
tiempo (h)	Abs (u.a.)	Concentración [ppm]	% Degradado
0	2.095988	20.270677	0
1	1.016901	9.8346325	51.48345315
2	0.744684	7.20197292	64.4709798
3	0.596964	5.77334623	71.51873007
4	0.471399	4.55898453	77.50946093
5	0.369116	3.56978723	82.38940299

ZA3-400 placa C3			
tiempo (h)	Abs (u.a.)	Concentración [ppm]	% Degradado
0	2.074681	20.0646132	0
1	0.799952	7.73647969	61.4421687
2	0.712427	6.89000967	65.66088955
3	0.565698	5.47096712	72.73325393
4	0.444147	4.29542553	78.59203415
5	0.281033	2.7179207	86.45415849

ZA3-400 placa C4			
tiempo (h)	Abs (u.a.)	Concentración [ppm]	% Degradado
0	2.008536	19.424913	0
1	0.98733	9.54864603	50.84330079
2	0.746961	7.2239942	62.81067404
3	0.603915	5.8405706	69.93257776
4	0.501829	4.85327853	75.01518519
5	0.415953	4.02275629	79.29073713

ZA3-400 placa recalcinada			
tiempo (h)	Abs (u.a.)	Concentración [ppm]	% Degradado
0	1.987587	19.2223114	0
1	0.839877	8.12260155	57.74388744
2	0.608215	5.88215667	69.39932692
3	0.48107	4.65251451	75.79627961
4	0.35765	3.45889749	82.00581912
5	0.273122	2.64141199	86.25861409

polvo cemento + ZA3-400			
tiempo (h)	Abs (u.a.)	Concentración [ppm]	% Degradado
0	2.022686	19.5617602	0
1	1.15775	11.1968085	42.76175343
2	0.663686	6.41862669	67.18788779
3	0.417243	4.03523211	79.37183527
4	0.28198	2.7270793	86.05913127
5	0.121638	1.17638298	93.98631325

También se realizó una prueba con una placa de cemento en la degradación de ciprofloxacino, los resultados se muestran en la Figura A3.

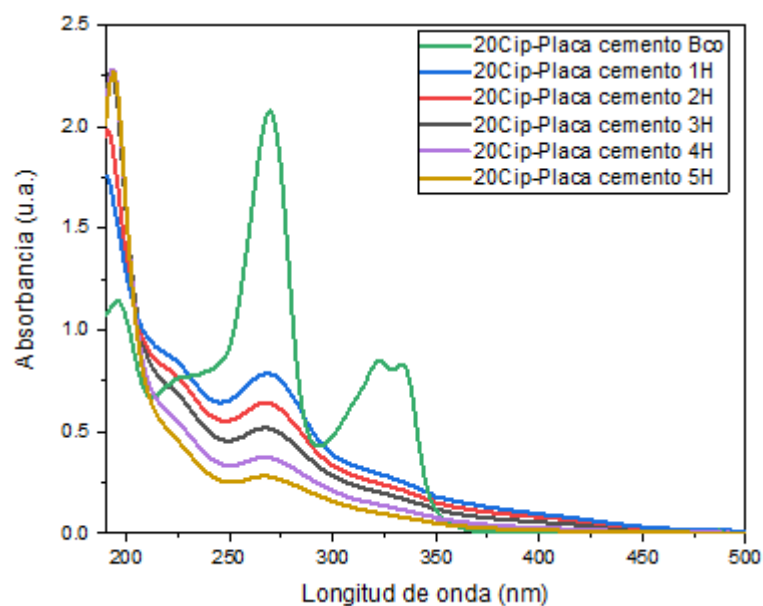


Figura A3. Degradación de 200 mL de 20 ppm de Ciprofloxacina usando la placa con cemento.

Los porcentajes de degradación se muestran a continuación:

placa cemento			
tiempo (h)	Abs (u.a.)	Concentración [ppm]	% Degradado
0	2.074681	20.0646132	0
1	0.783192	7.57439072	62.25000374
2	0.637861	6.16886847	69.25498426
3	0.514633	4.97710832	75.19459618
4	0.372658	3.60404255	82.0378169
5	0.278835	2.69666344	86.56010249

Al cabo de 5 horas se puede observar que el porcentaje de degradación siguiendo la longitud de onda de 270 nm es similar a la de mezcla de cemento y ZA3-400 en la placa (86.5%), sin embargo, la banda que aparece antes de 200 nm va incrementando usando sólo la placa de cemento en comparación a la placa que contiene la mezcla de cemento y catalizador, que no incrementa tanto su absorbancia, lo que indica una menor cantidad de intermediarios generados en la reacción.

Estos resultados nos indica que el cemento también puede ser usado como fotocatalizador.

Como futuras pruebas se pretende modificar las proporciones del cemento-catalizador, para encontrar la relación óptima en el uso de placas para degradación de contaminantes e inclusive utilizarlo en la producción de hidrógeno.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00194

Matricula: 2131800347

Alta eficiencia en la producción de hidrógeno usando materiales básicos modificados como cadmio y azufre a partir de la descomposición de soluciones metanol-agua

En la Ciudad de México, se presentaron a las 14:00 horas del día 1 del mes de diciembre del año 2025 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. MARIA DE LOS ANGELES MANTILLA RAMIREZ
DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA
DRA. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ
DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PEREZ
DR. JOSE LUIS ORTIZ QUIÑONEZ

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

DOCTORA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DE: ANGELA GABRIELA ROMERO VILLEGAS

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

Aprobar

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



ANGELA GABRIELA ROMERO VILLEGAS

ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALÍA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTA

DRA. MARIA DE LOS ANGELES MANTILLA RAMIREZ

VOCAL

DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

VOCAL

DRA. MARIA ELENA MANRIQUEZ RAMIREZ

VOCAL

DRA. ARIADNA ALICIA MORALES PEREZ

SECRETARIO

Jose Luis Ortiz Q
DR. JOSE LUIS ORTIZ QUIÑONEZ