



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Maestría en Ciencias (Química)

“Generación fotocatalítica de hidrógeno utilizando
semiconductores de CdS/TiO_2
a partir de la descomposición de soluciones Metanol-agua”

Tesis que presenta:

I.Q.P Jesús Herrera Ramos

Matrícula: 2163802777

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Química)

Asesor

Dr. José Ricardo Gómez Romero † in memoriam

Asesor

Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales

Coasesora

Dra. Socorro Oros Ruíz

Presidente

Dr. Raúl Pérez Hernández

Vocal

Dr. Juan Edgar Carrera Crespo

Secretaria

Dra. Diana Clemencia Guerrero Araque

Ciudad de México, 27 de febrero de 2024

Agradecimientos

En primer lugar les agradezco a mis padres y hermanos, por haberme brindado siempre su apoyo incondicional para poder cumplir todos mis objetivos personales y académicos.

A mis asesores: Dr. José Ricardo Gómez Romero († in memoriam) y a la Dra. Socorro Oros Ruíz, por haberme permitido formar parte de este proyecto, por el conocimiento transmitido, por el apoyo y asesoría para que este proyecto pudiera realizarse.

Al Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales, por el interés y apoyo brindado durante y después de la realización de la tesis, por la asesoría y sus conocimientos compartidos.

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

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

A los miembros del jurado: Dr. Raúl Pérez Hernández, Dr. Juan Edgar Carrera Crespo y Dra. Diana Clemencia Guerrero Araque, por sus comentarios, correcciones y discusiones para la mejora de este trabajo de investigación.

Al Proyecto Inter_Institucional; “Propiedades Catalíticas de Nuevos Materiales: Síntesis y Caracterización de Fotocatalizadores”, UAM, (21 Sep. 2023), SA-CD-356-23.

Al proyecto “Diseño de materiales fotocatalíticos y/o (foto)electrocatalíticos, para su aplicación en la producción de hidrógeno y remoción de contaminantes en medios acuosos”, aprobación de proyecto PEAPDI 2023, Interno UAM. Ciudad de México, a 27 de marzo de 2023

A “Convocatoria de CB-2017-2018”, proyecto A1-S-41124 denominado “Estudio de Parámetros Modulantes de la Selectividad en Materiales Fotocatalíticamente Activos”

Al proyecto SECTEI/152/2023 “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”.

A Juan José “Juanjo” († in memoriam), por su apoyo durante mi estancia en la maestría y su gran disposición al compartir sus conocimientos.

A Gaby por su invaluable amistad, por las largas y nutridas discusiones acerca de nuestros proyectos de tesis, por su apoyo incondicional, sus conocimientos compartidos y su complicidad en el laboratorio.

A Dalia, Moni y Miros, quienes me brindaron su apoyo y amistad estos últimos meses del término de tesis.

A Cielo, por su amistad y siempre motivarme para concluir este proyecto de investigación.

CONTENIDO

Resumen.....	1
I. Introducción.....	2
II. Objetivos.....	5
Objetivo general	5
Objetivos específicos	5
III. Hipótesis	6
1.- Antecedentes.....	8
1.1.- Generación fotocatalítica de hidrógeno a partir del agua	8
1.2.- Semiconductores.....	10
1.3.- Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	14
1.4.- Sulfuro de Cadmio (CdS)	15
1.5.- Agentes de sacrificio	16
1.5.1 Donadores de electrones inorgánicos	17
1.5.2 Donadores de electrones orgánicos	19
1.6 Trabajos relacionados con la producción de hidrógeno	21
2.- Metodología.....	23
2.1.- Síntesis del dióxido de titanio (TiO ₂).....	23
2.2.- Síntesis de los materiales CdS-TiO ₂ por el método de impregnación.....	24
2.3.- Síntesis de los materiales CdS-TiO ₂ por el método de fotodepósito.	26
2.4.- Fotodepósito de partículas metálicas (Ni)	27
2.5.- Técnicas de caracterización.....	29
2.5.1.- Fluorescencia dispersiva de rayos X (EDXRF).....	29
2.5.2.- Difracción de rayos X (DRX).....	31
2.5.3.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.5.4.- Propiedades texturales	33
2.5.5.- Espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa	38
2.6.- Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales	40
3.- Resultados y discusión	43
3.1.- Análisis elemental por fluorescencia dispersiva de rayos X (EDXRF)	43
3.2.- Difracción de rayos X (DRX).	43
3.3.- Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	48

3.4.- Propiedades texturales.....	49
3.5.- Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa.	55
3.6.- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental	60
3.7.- Espectroscopía de fotoluminiscencia	61
3.8.- Actividad fotocatalítica de los materiales.....	65
3.8.1.- Repetibilidad del material CdS-TiO ₂ 20% sintetizado por impregnación	74
3.9.- Modificación del material CdS-TiO ₂ 20% por el método de impregnación con partículas de níquel	74
3.10.- Ciclos de reacción.....	85
4.- Conclusiones.....	88
5.- Perspectivas.....	91
Referencias	92

Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto del método de síntesis de los materiales sulfuro de cadmio (CdS) soportados en óxido de titanio (TiO₂) evaluados en la producción fotocatalítica de hidrógeno mediante la descomposición de soluciones metanol - agua, evaluando los métodos de síntesis, impregnación y fotodepósito.

Los materiales sintetizados de CdS sobre TiO₂, por los métodos de impregnación y fotodepósito, fueron evaluados para contenidos de 5, 10, 20, 30 y 50% en peso de CdS, con la finalidad de encontrar la relación óptima (CdS/TiO₂) para la producción fotocatalítica de hidrógeno.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por, fluorescencia dispersiva de rayos X (EDXRF), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), fisisorción de nitrógeno, espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido (SEM), fotoluminiscencia y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas y ópticas.

La actividad fotocatalítica de los materiales CdS/TiO₂ para la producción de hidrógeno por descomposición de soluciones metanol-agua, fue evaluada en presencia de luz ultravioleta, utilizando una lámpara de longitud de onda de 254 nm y en presencia de luz visible, utilizando 4 lámparas de luz azul LED ($\lambda=450$ nm), irradiando 200 mL de una solución metanol-agua (1:1 v/v). El material que presentó la mayor actividad fue el fotocatalizador CdS-TiO₂ 20% ($570.5 \mu\text{molH}_2 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$) sintetizado por el método de impregnación, en presencia de luz visible, presentando una actividad 7.7 veces mayor comparado con el CdS puro ($73.9 \mu\text{molH}_2 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$). La actividad del material más activo (CdS-TiO₂ 20%) se mejoró en un factor de 2.7 veces al soportarle partículas de níquel (Ni), obteniendo un valor de $1\,535.0 \mu\text{molH}_2 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

I. Introducción

Los recursos típicamente usados para satisfacer las necesidades energéticas mundiales, tales como el petróleo y sus productos derivados, han sido ampliamente explotados y su combustión ha generado grandes efectos secundarios. La excesiva producción de CO₂, es una de ellas, cuyas altas cantidades en la atmósfera aumentan de forma exponencial y están directamente relacionadas al calentamiento global (Ver Figura 1) [1].

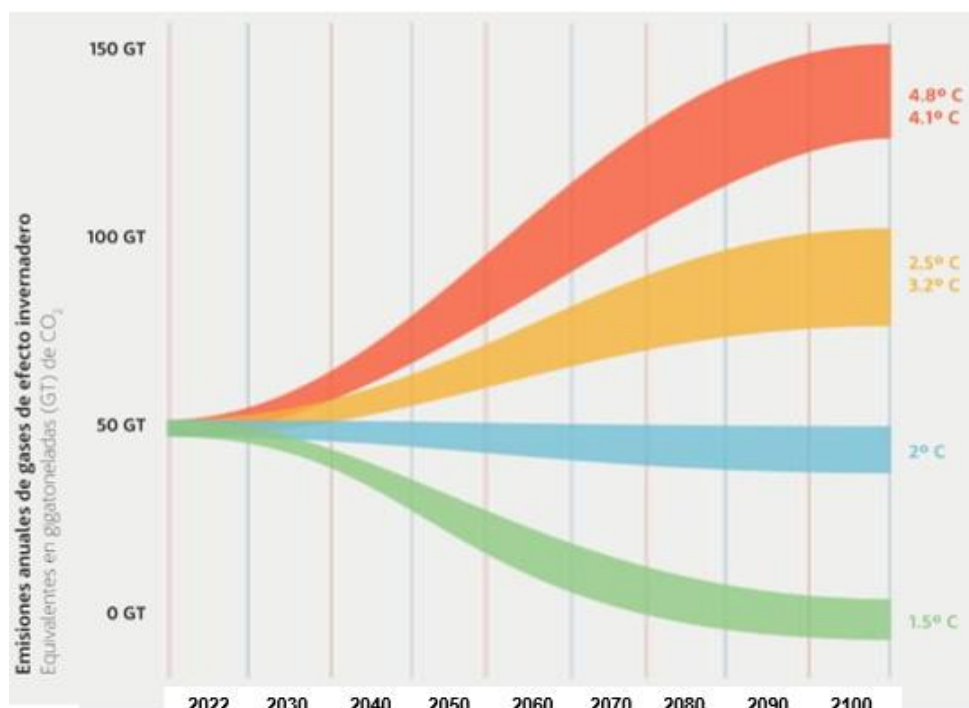


Figura 1. Emisiones de CO₂ en gigatoneladas con el aumento de temperatura, proyectado hacia el 2100. Fuente, Rastreador de acción climática en políticas y compromisos nacionales [1].

Debido a esta situación y a la necesidad de obtener combustibles más limpios y eficientes, el interés por combustibles alternativos y renovables para la producción de energía, ha incrementado rápidamente alrededor del mundo (Figura 2). El Hidrógeno (H₂) se podría usar extensamente como combustible, ya que tiene un alto rendimiento de energía y su combustión está libre de contaminantes [2].

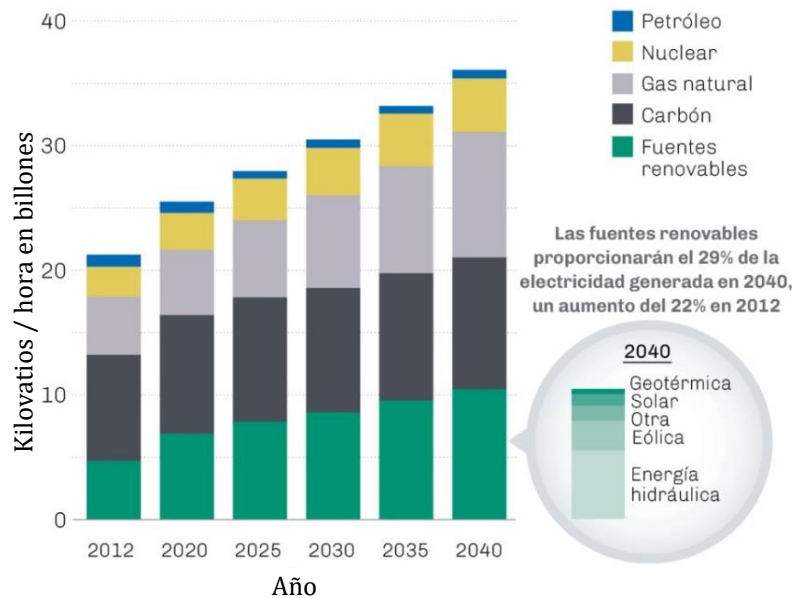


Figura 2. Crecimiento del uso de fuentes renovables para la producción de energía. Fuente, Administración sobre Asuntos Energéticos de Estados Unidos (U.S Energy Information Administration) [2]

La principal ventaja del uso de hidrógeno como energético radica en que durante su combustión únicamente se obtiene como producto agua, por lo tanto no emite gases de efecto invernadero, en comparación con los combustibles fósiles y la biomasa. Además, su energía específica de combustión (120 MJ/kg), es mayor en comparación con la del gas natural (50 MJ/kg) o con la del petróleo (44,6 MJ/kg) [3]. Sin embargo, su principal desventaja es la dificultad de almacenamiento para sus aplicaciones en el transporte [4].

Por esta razón, el hidrógeno es considerado como un combustible ideal para el futuro. Además se puede producir a partir de fuentes de energías limpias y renovables. La energía solar es una fuente principal de energía renovable además de ser una fuente prometedora para la producción de hidrógeno [5]. Sin embargo, en la actualidad, la energía renovable contribuye solamente con alrededor del 5% de la producción comercial del hidrógeno, principalmente a través de la hidrólisis del agua, mientras que el otro 95% del hidrógeno se deriva principalmente de combustibles fósiles [6].

El hidrógeno es usualmente obtenido del petróleo mediante el proceso de reformado con vapor de gas natural. Sin embargo, este proceso no es sostenible ya que el gas natural es una fuente de energía no renovable y el CO₂ producido es igual al producido en la combustión directa del combustible fósil. Por esta razón, en los últimos años, ha aumentado la atención por el desarrollo de otros métodos para la producción de H₂ utilizando fuentes renovables para reducir o evitar la producción de gases de efecto invernadero por combustibles fósiles (Figura 3) [7].

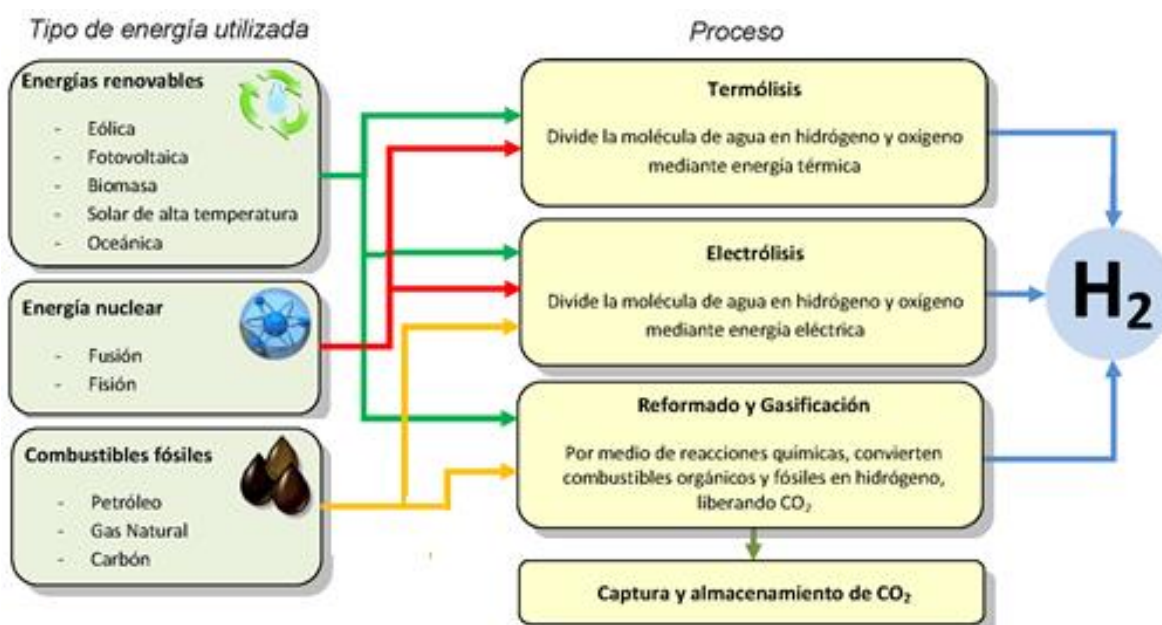


Figura 3. Principales fuentes de producción de hidrógeno. Fuente, Centro Nacional del Hidrógeno, España [7].

La conversión de la energía solar en energía química para la formación de hidrógeno se ha convertido en un tema desafiante y atractivo a nivel mundial. La producción de hidrógeno por el proceso de separación del agua con energía solar, generalmente puede ser dividida en tres categorías: separación termoquímica, separación fotobiológica y separación fotocatalítica. Debido a esto, la separación fotocatalítica de moléculas de agua usando energía solar ofrece una opción muy interesante y prometedora para la producción de hidrógeno [8].

II. Objetivos

Objetivo general

Realizar el estudio de la actividad fotocatalítica de los materiales CdS soportados en TiO_2 , en la generación de hidrógeno mediante la descomposición de soluciones metanol-agua, en presencia de luz visible y luz ultravioleta (UV).

Objetivos específicos

1. Sintetizar los semiconductores de dióxido de titanio (TiO_2) vía sol-gel y nanofibras de Sulfuro de Cadmio (CdS) vía impregnación y fotodepósito, para su evaluación en la producción vía fotocatalítica de hidrógeno por descomposición de soluciones metanol - agua en presencia de luz visible y luz ultravioleta.
2. Optimizar la relación de contenido de CdS en TiO_2 (evaluando 5, 10, 20, 30 y 50% en peso), para la producción fotocatalítica de hidrógeno en presencia de luz visible y luz ultravioleta.
3. Evaluar el método de síntesis para optimizar la actividad fotocatalítica de los materiales de CdS en TiO_2 , comparando los métodos de impregnación y fotodepósito.
4. Realizar la caracterización fisicoquímica de los materiales de CdS en TiO_2 , determinar sus propiedades y correlacionarlas con la actividad fotocatalítica obtenida para la producción de hidrógeno en presencia de luz visible y ultravioleta.
5. Modificar la superficie de los materiales con la relación óptima de CdS sobre TiO_2 , con partículas metálicas (Ni) para aumentar su actividad en presencia de luz visible o de luz ultravioleta.

III. Hipótesis

El acoplamiento de semiconductores de nanofibras de CdS sobre nanopartículas de TiO₂, mejorará la actividad fotocatalítica del par de semiconductores CdS / TiO₂ en presencia de luz visible, además de disminuir notablemente la fotocorrosión del CdS, aumentando su estabilidad y reduciendo la velocidad de la recombinación de los pares electrón - hueco, mejorando así la producción de hidrógeno mediante la descomposición de soluciones metanol - agua. La fotoactividad de estos compositos (CdS-TiO₂) puede ser aumentada al utilizar nanopartículas de metales no nobles como el níquel al depositarlas superficialmente como co-catalizadores.

Capítulo 1

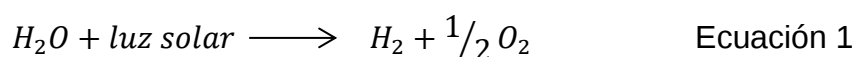
Antecedentes

1.- Antecedentes

1.1.- Generación fotocatalítica de hidrógeno a partir del agua

La luz solar irradia una gran cantidad de energía a la Tierra (aproximadamente 120,000 TW [9]), de esta radiación, el 5% tiene longitudes de onda menores a 400 nm, en el espectro de luz ultravioleta (UV), y un 49% de esta emisión se encuentra en el espectro visible, en longitudes de onda entre 400 - 750 nm [10].

Por ello, la energía solar puede ser usada para producir hidrógeno de diferentes maneras, por ejemplo, en forma de calor mediante procesos termoquímicos [11], [12], luz por procesos fotoelectroquímicos [13], fotosintéticos [14] o fotocatalíticos [15] o bien mediante el uso de electricidad (electrólisis [16]). Entre ellos, el más prometedor para la producción de hidrógeno a partir del agua (ecuación 1) es usando luz solar:



La reacción de separación del agua es termodinámicamente desfavorable, pues el cambio de la energía libre de Gibbs (ΔG_0) es positivo (237 KJ / mol, equivalente a 2,46 eV por molécula) por lo que el sistema requiere de energía para que se lleve a cabo la reacción.

Como el agua pura no absorbe la radiación solar, la separación del agua necesita ser llevada a cabo mediante el uso de un material capaz de absorber eficientemente la energía solar y así dividir la molécula del agua de forma indirecta (Figura 1.1), a este proceso se le conoce como fotocátalisis [17].

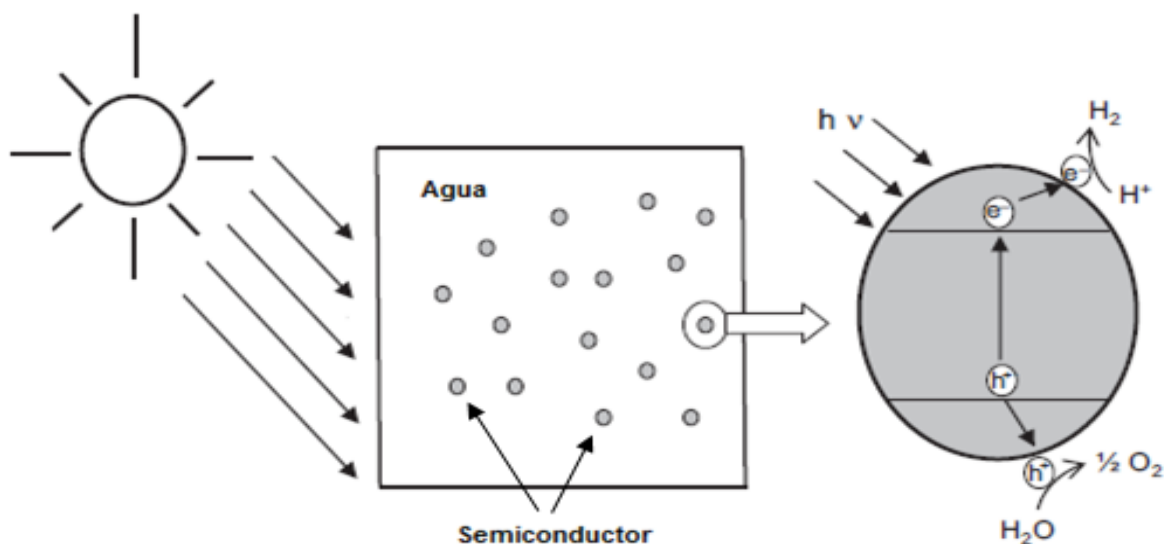


Figura 1.1. Separación del agua usando un semiconductor [17].

Los primeros estudios de esta reacción fueron realizados por Honda y Fujishima a principios de la década de 1970 [18]: ellos reportaron la descomposición del agua y estimaron el potencial redox para esta reacción (1.2 V vs NHE). En su experimento, una celda fotoelectroquímica, constituida de un electrodo de TiO_2 y uno de platino, fueron irradiados con luz UV produciendo la descomposición del agua; la reacción de oxidación del agua fue realizada en el electrodo de TiO_2 y la reducción del H^+ a H_2 fue realizada en el electrodo de platino (Figura 1.2) [19].

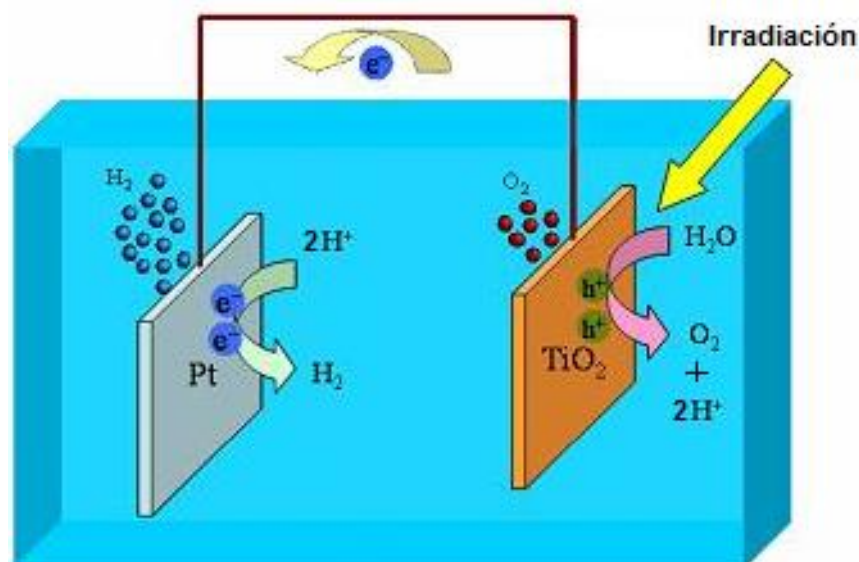


Figura 1.2. Diagrama esquemático de la celda fotoelectroquímica de Honda y Fujishima [19].

La fotocatalísis implica tres pasos principales (Ver Figura 1.3) [20]:

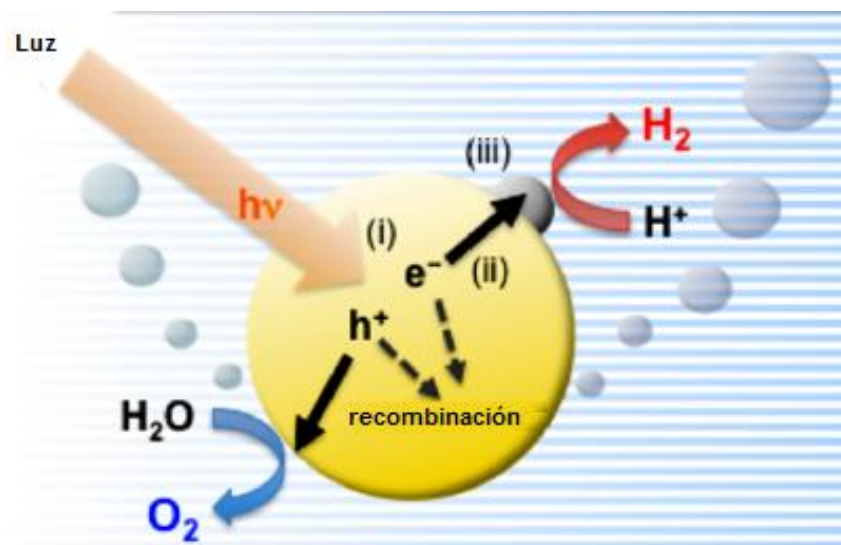


Figura 1.3. Proceso fotocatalítico en la descomposición del agua [20].

- 1.- El fotocatalizador absorbe fotones, con energías más altas que la banda prohibida del semiconductor, lo que lleva a la generación del par electrón (e^-) – hueco (h^+).
- 2.- Separación y migración de cargas en la superficie del material. En este paso puede haber recombinaciones de los electrones y huecos, disminuyendo el número de electrones que participan en la reacción de reducción del H^+ .
- 3.- Reacciones de óxido-reducción en la superficie del catalizador de las especies adsorbidas para producir H_2 y O_2 .

1.2.- Semiconductores

Se define como semiconductor al material, que dependiendo de diversos factores en el que se encuentre (temperatura ambiente, campo eléctrico o magnético, presión o radiación incidente), se comporta como un conductor o un aislante.

Una manera de poder explicar el comportamiento de un semiconductor, es a través de la teoría de bandas. En ella se describe que en un átomo aislado, sus electrones se distribuyen en ciertos niveles energéticos llamados orbitales. En un sólido, los átomos se unen unos con otros agrupándose de manera ordenada, de tal manera que se forma una red cristalina. Para cada átomo del sólido, la presencia de átomos vecinos afecta las órbitas en la que se encuentran sus electrones debido a su proximidad, lo que conlleva a un solapamiento de sus órbitas, dando como resultado la formación de zonas o bandas continuas donde se logran encontrar los electrones, las cuales son nombradas como bandas de energía. La banda de energía en donde se encuentran los electrones de valencia de los átomos se denomina como banda de valencia (BV), mientras que la banda de energía la cual se encuentra libre de electrones se denomina como banda de conducción (BC). Sin embargo, al aplicarle energía (dependiendo de la energía de banda prohibida) los electrones pueden transferirse de la banda de valencia a la banda de conducción. Existe una zona que separa la banda de valencia y la banda de conducción, en la cual no pueden encontrarse los electrones y es denominada como banda prohibida o band gap (E_g). [21]

Se define como conductor, al material que no presenta una banda prohibida ($E_g = 0\text{eV}$) entre la banda de valencia y la banda de conducción, ya que estas bandas se encuentran contiguas o superpuestas una con la otra. Debido a esta superposición, se requiere poca energía para que los electrones situados en la banda de valencia migren hacia la banda de conducción. Al aumentar la temperatura del conductor o al aplicársele un campo eléctrico, los electrones consiguen la suficiente energía para migrar de la banda de conducción. De forma general, un buen conductor posee una densidad alta de portadores de carga [21].

Por otro lado, un aislante es un material que tiene un ancho de banda prohibida mayor a 4.0 eV y una de sus características más importantes es que su banda de valencia está completamente llena mientras que la banda de conducción de encuentra vacía [21].

Un semiconductor tiene la característica de poseer una banda prohibida estrecha, menor a 4.0 eV. La banda de valencia se halla totalmente llena y la banda de conducción se encuentra vacía. Sin embargo, si a los electrones se les provee suficiente energía (mayor o igual a la banda prohibida) pueden pasar de la banda de valencia a la banda de conducción dejando vacancias en la banda de valencia, estas vacancias reciben el nombre de huecos. En la Figura 1.4, se representa el posicionamiento de las bandas de valencia y de conducción de los materiales [21].

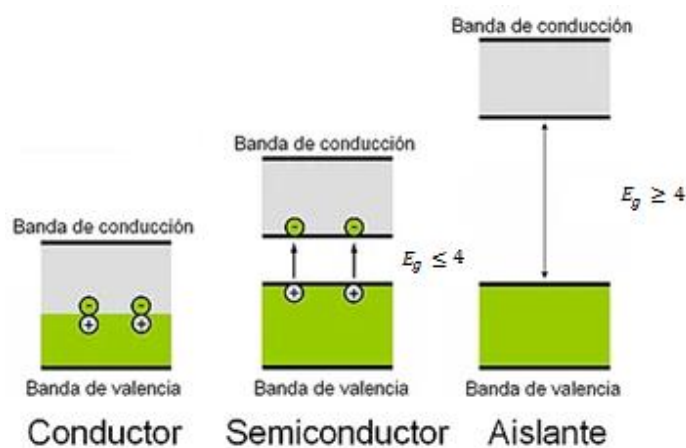


Figura 1.4. Posiciones de las bandas de valencia y conducción [21].

La estructura electrónica de un semiconductor juega un rol importante en la fotocatalisis. Para llevar a cabo la reacción de separación del agua, los fotocatalizadores deberán cumplir con algunos requisitos referentes a sus propiedades electroquímicas y semiconductores [22]:

- 1.- Debe tener potenciales apropiados para separar del agua (potencial de reducción < 0.0 V vs NHE y potencial de oxidación > 1.23 V vs NHE).
- 2.- Deberá ser capaz de mantener separados los electrones de los huecos.
- 3.- Minimizar la recombinación del par electrón – hueco.
- 4.- En ambientes acuosos, deberá presentar una buena estabilidad química a la corrosión y foto – corrosión.
- 5.- Adecuada transferencia de electrones desde la superficie del fotocatalizador hasta el agua.

Como se mencionó anteriormente, las bandas de valencia y conducción de un semiconductor, deben tener potenciales adecuados para que se puedan realizar la reacción de reducción de H^+ a H_2 y de oxidación de H_2O a O_2 . Por esta razón, la banda de conducción del semiconductor debe tener un potencial más negativo en comparación con el potencial de reducción de H^+ a H_2 y la banda de valencia del semiconductor debe ser más positiva que el potencial de oxidación del H_2O a O_2 . La diferencia entre estos potenciales deberá ser 1.23 V vs NHE, que es la energía mínima del fotón requerida para llevar a cabo la reacción (Figura 1.5) [23].

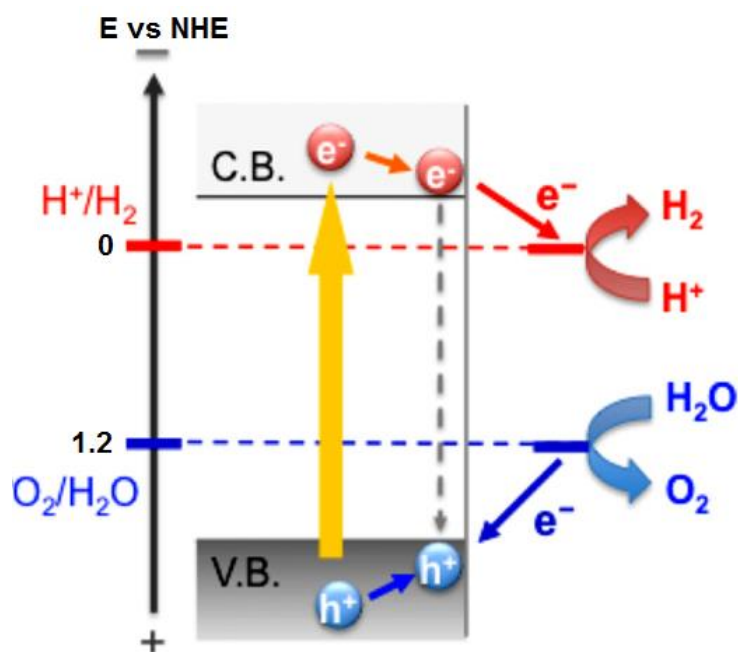


Figura 1.5. Posiciones de las bandas de valencia y conducción [23].

Los semiconductores que suelen utilizarse como fotocatalizadores, pueden presentar actividad bajo la luz visible o luz UV, esta dependerá del ancho de banda prohibido (para luz visible $E_g < 3$ eV y para la luz ultravioleta $E_g > 3$ eV). Óxidos metálicos (BiVO_4 [24], Ag_3VO_4 [25]) y sulfuros (CdS [26]), son algunos de los compuestos que presentan actividad bajo luz visible. Los niveles de energía de algunos semiconductores en medio acuoso, se presentan en la Figura 1.6.

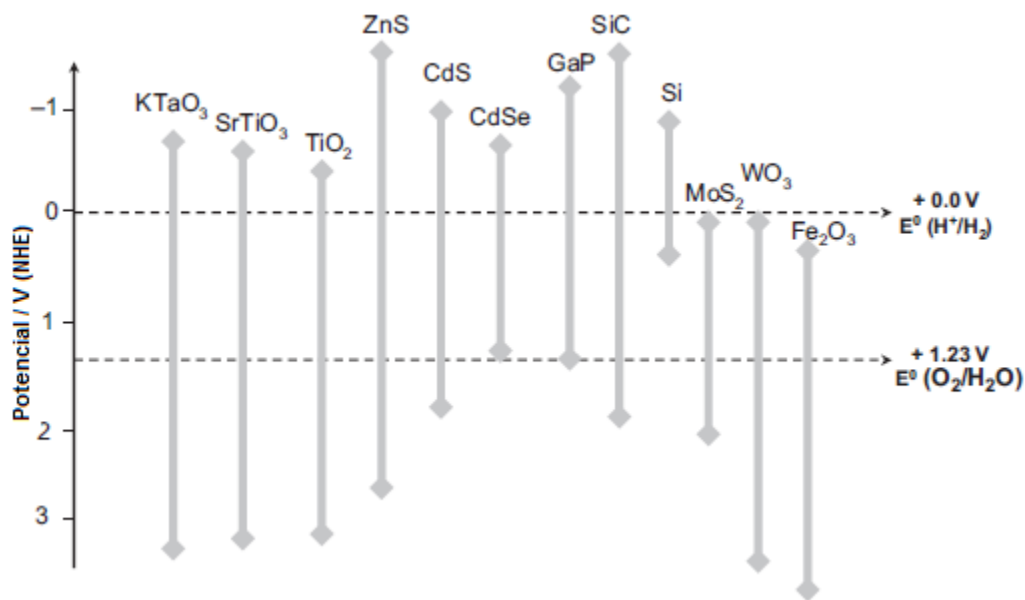


Figura 1.6. Niveles de banda prohibida de algunos semiconductores comparados con el potencial redox de descomposición del agua [17].

1.3.- Dióxido de Titanio (TiO_2)

En la corteza terrestre, uno de los elementos más abundantes es el titanio (9º lugar en abundancia [27]) y, como se presenta en la mayoría de los metales, su forma oxidada (TiO_2) es más estable. El TiO_2 se presenta en tres formas cristalinas anatasa, rutilo y brookita (Figura 1.7).

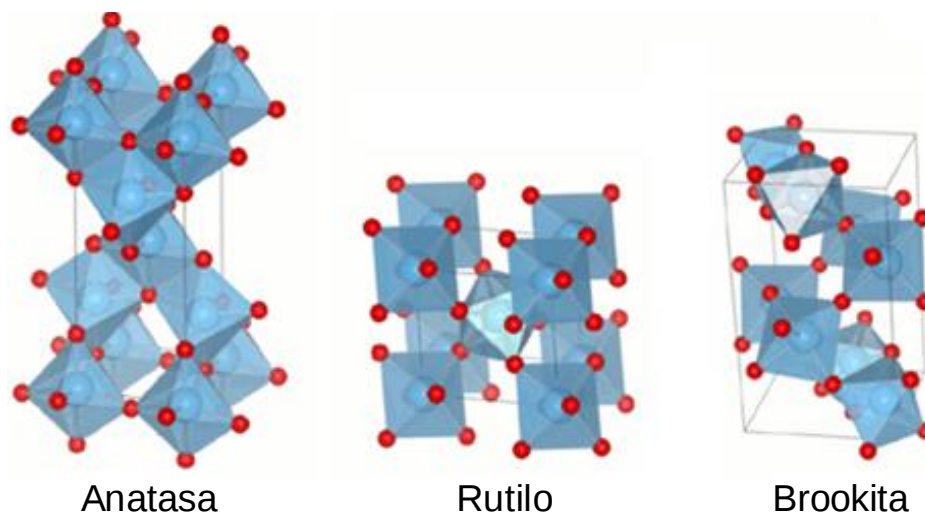


Figura 1.7. Estructuras cristalinas del óxido de titanio. Revista Colombiana de Materiales N. 5 pp. 179-185 Edición Especial Artículos Cortos

El TiO_2 es un semiconductor reportado ampliamente como fotocatalizador para transformar la energía solar en energía química debido a su alta estabilidad, abundancia, bajo costo, disponibilidad y no toxicidad [28, 29]. Sin embargo, el TiO_2 solo puede absorber la luz ultravioleta, que representa el 4% de la energía solar, debido a su gran banda prohibida (3.2 eV para anatasa), lo que limita en gran medida sus aplicaciones potenciales en el campo de la fotocatálisis en presencia de luz visible [30].

Es por ello que se han realizado varios estudios para extender la foto respuesta de TiO_2 hacia la región de la luz visible, entre ellos podemos mencionar el dopaje de metales o cationes en la red de TiO_2 [31, 32], el acoplamiento del TiO_2 con semiconductores capaces de absorber luz en la región del visible [33, 34] y la sensibilización de superficie [35, 36].

Se ha mostrado que al acoplar el TiO_2 con semiconductores como CdS [37], Fe_2O_3 [38], Bi_2WO_6 [39] y Cu_2O [40], los cuales poseen un ancho de banda prohibida estrecha ($E_g < 3.5$ eV), se mejora la capacidad de absorción de la luz visible.

1.4.- Sulfuro de Cadmio (CdS)

El sulfuro de cadmio (CdS) es uno de los fotocatalizadores que presentan actividad bajo la luz visible, pues tiene una banda prohibida estrecha. El CdS puede presentar dos formas cristalinas, wurtzita y blenda de zinc (Figura 1.8).

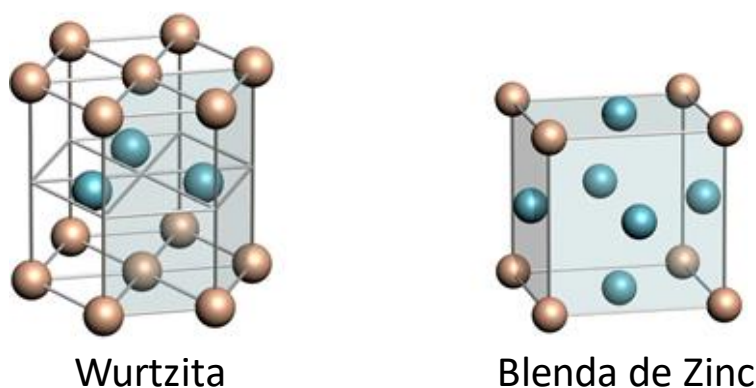


Figura 1.8. Estructuras cristalinas del sulfuro de cadmio

En los últimos años, el sulfuro de cadmio ha sido objeto de muchas investigaciones en este campo pues absorbe luz visible a longitudes de onda inferiores a 516 nm. [41].

El CdS, tiene un ancho de banda prohibida de 2.4 eV y su banda de conducción está ubicada hacia valores más negativos que el potencial de reducción del agua (la banda de conducción del CdS = - 0.8 V vs NHE [42] y el potencial de reducción del agua = 0 V vs NHE), por esta razón lo catalogan como uno de los fotocatalizadores más destacados entre los diversos sulfuros para la producción de H₂ por separación del agua [43].

Sin embargo, el CdS como fotocatalizador no es estable en la reacción de oxidación del agua bajo luz visible, ya que los iones S²⁻ presentan mayor susceptibilidad a la oxidación que el agua y provocan la fotodegradación del fotocatalizador [44]. Una forma para reducir la fotocorrosión de los sulfuros bajo irradiación es mediante el uso de agentes de sacrificio adecuados [45, 46].

1.5.- Agentes de sacrificio

Una de las limitantes que se presenta en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica, es que el proceso en donde sólo se emplea agua pura suele ser bastante ineficaz o incluso no es operativo en absoluto, debido a que la reacción inversa suele ser más rápida [47]. Además, la rápida recombinación del par electrón - hueco en algunos fotocatalizadores, dificulta la separación del agua para la producción de hidrógeno.

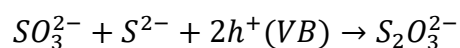
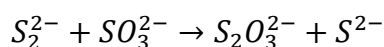
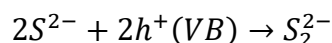
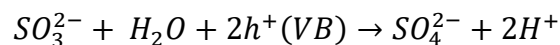
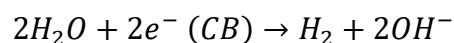
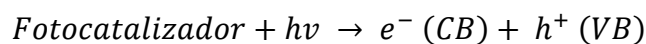
Sin embargo, la eficiencia de esta reacción se mejora mediante la adición de un agente de sacrificio, el cual, actúa como un agente reductor (donando electrones y oxidándose irreversiblemente) facilitando la reducción del agua por los electrones situados en la banda de conducción del fotocatalizador, mejorando así la

producción de hidrógeno a medida que el agente de sacrificio capta los huecos de la banda de valencia del fotocatalizador [48, 22]. Debido a que durante la reacción fotocatalítica los agentes de sacrificio se consumen, se requiere la adición continua de estos para mantener la producción de hidrógeno. Estos agentes de sacrificio pueden ser divididos en donadores de electrones inorgánicos y orgánicos.

1.5.1 Donadores de electrones inorgánicos

Los sulfuros (S^{2-}) y sulfitos (SO_3^{2-}), son donadores de electrones inorgánicos muy usados en la generación fotocatalítica de H_2 , ya que estos son eficientes captadores de huecos, lo que permite una separación efectiva de los portadores de carga [49 – 51].

Además, la fotocorrosión del CdS en la producción de H_2 , se puede suprimir de manera efectiva utilizando una mezcla de Na_2S / Na_2SO_3 [52], debido a que el nivel de energía de la VB del CdS es lo suficientemente positivo (+1.7 V vs NHE) para promover la oxidación de estos compuestos de azufre [53]. Usando esta solución mixta, la reacción fotocatalítica podría llevarse a cabo de la siguiente manera, evitando la degradación del fotocatalizador de sulfuro:



Otros iones que se han utilizado conjuntamente en la producción fotocatalítica de H_2 y O_2 , son los yoduros (I^- - como donador de electrones) y los yodatos (IO_3^- - como aceptor de electrones), respectivamente [54 – 56]. En sistemas mostrados en la figura 1.9, la producción de hidrógeno se lleva a cabo en la banda de conducción del fotocatalizador con el valor más negativo, reduciendo los protones para generar H_2 y el ión I^- atrapa los huecos de la banda de valencia oxidándose en IO_3^- . Por otro lado, la producción de oxígeno se lleva a cabo en el fotocatalizador con la banda de valencia más positiva, en donde el ión IO_3^- puede reaccionar con los electrones de la banda de conducción para formar el ión I^- y, por lo tanto, los huecos de la banda de valencia pueden oxidar el agua en oxígeno. De esta manera, usando estos sistemas conjuntos, la separación del agua vía fotocatalítica produce hidrógeno y oxígeno sin el consumo del agente de sacrificio.

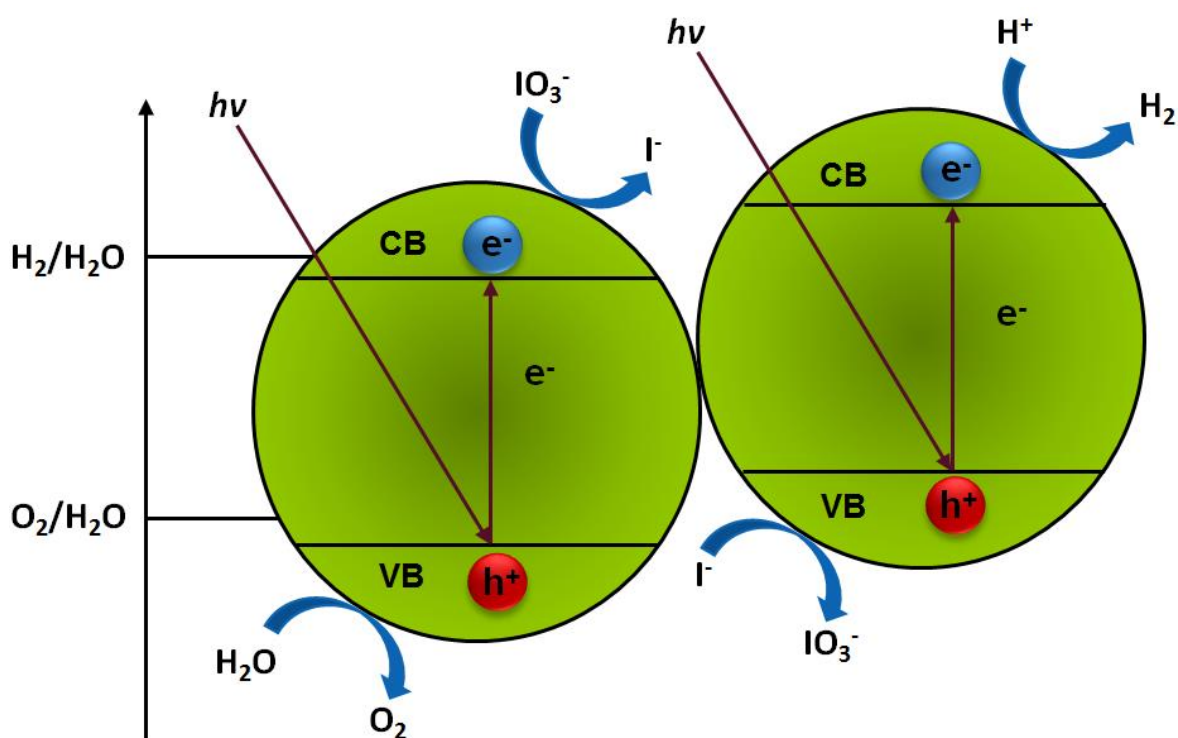
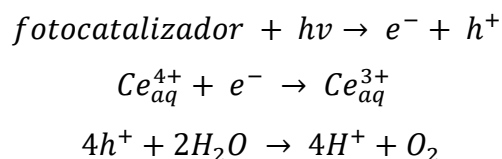
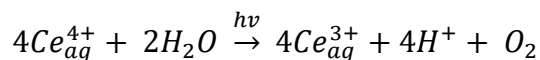


Figura 1.9. Producción fotocatalítica de H_2 y O_2 , utilizando como agentes de sacrificio los iones I^- y IO_3^- [54].

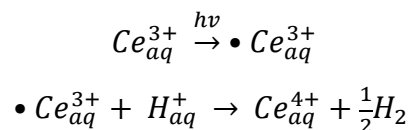
Los iones Ce^{4+} / Ce^{3+} [57], son otros agentes de sacrificio usados en la producción de hidrógeno. Cuando la energía del fotón es mayor que el bandgap del fotocatalizador, su energía es absorbida por el electrón generándose el par electrón – hueco, en la banda de conducción y valencia, respectivamente. El Ce_{aq}^{4+} adsorbido en la superficie del material, reacciona con los electrones en la superficie del fotocatalizador, reduciéndolo a Ce_{aq}^{3+} . Los huecos oxidan el agua, generando los protones H^+ y oxígeno molecular.



Siendo la reacción general:



El proceso primario implica la fotoexcitación directa de Ce_{aq}^{3+} a $\bullet Ce_{aq}^{3+}$. El estado excitado puede interactuar con el H^+ , dando lugar a la fotooxidación de esta especie y la formación de hidrógeno, según las reacciones:

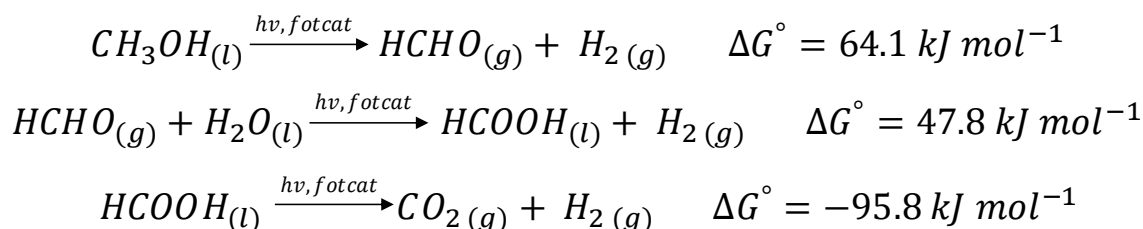


1.5.2 Donadores de electrones orgánicos

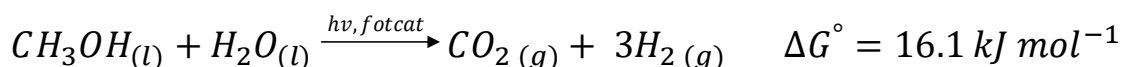
Diversos compuestos orgánicos tales como glicerol [58], ácido láctico [59], etanolaminas [60, 61], ácido oxálico [62], ácidos cloroacéticos [63], glucosa [64, 65] y alcoholes [66] se han empleado como captadores de huecos (es decir, como donadores de electrones) en la producción fotocatalítica de H_2 .

Dentro de ellos, el metanol es catalogado como un buen agente de sacrificio en la producción fotocatalítica de hidrógeno [67, 68], debido a que su reacción con los huecos fotogenerados es irreversible mejorando la separación del par electrón / hueco fotogenerado [69]. Varios trabajos sobre la producción fotocatalítica de hidrógeno, han reportado el uso del metanol como agente de sacrificio [70 - 74].

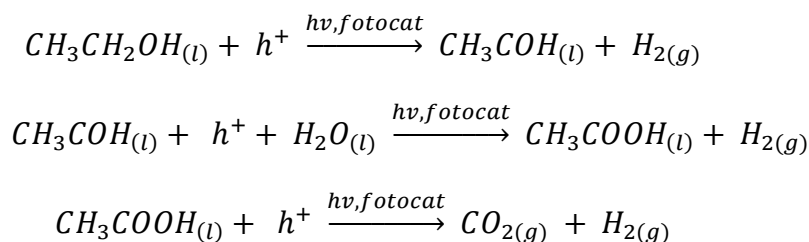
Kawai et al. [75], propuso un mecanismo de reacción general de la descomposición del metanol en la producción fotocatalítica de hidrógeno:



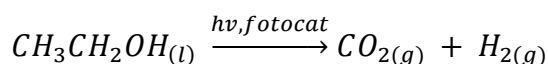
siendo la reacción general:



Otro agente de sacrificio orgánico utilizado en la generación fotocatalítica de H₂ es el etanol, pues es un compuesto sostenible y renovable [76 - 79]. El mecanismo de reacción general de la descomposición del etanol en la producción fotocatalítica de hidrógeno es:



Teniendo como ecuación general:



1.6 Trabajos relacionados con la producción de hidrógeno

Se han realizado diversos trabajos de investigación utilizando CdS y TiO₂ para la generación vía fotocatalítica de hidrógeno. Algunos de estos trabajos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Fotocatalizadores de CdS / TiO₂ reportados para la producción vía fotocatalítica de hidrógeno.

Fotocatalizador	Método de síntesis	Luz incidente	Agente de sacrificio	Actividad ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Ref.
CdS / TiO₂	In situ	Luz visible	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	16.51	[80]
CdS / TiO₂	Solvothermal	Luz visible	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	3,850	[81]
CdS / TiO₂	In situ	Luz visible	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	118,000	[82]
CdS / TiO₂	Hidrotermal	Luz visible	Ácido láctico	765	[83]
CdS / TiO₂	Precipitación	Luz visible	Ácido láctico	128,300	[84]
CdS / TiO₂	SILAR	Luz UV	Metanol	1,028	[85]
CdS / TiO₂	SILAR	Luz visible	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	678	[86]
CdS / TiO₂	Impregnación	Luz visible	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	12.7	[87]
CdS / TiO₂ / Pt	Precipitación	Luz visible	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	9,666	[88]
Au / CdS / TiO₂	Fotodepósito	Luz visible	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	583	[89]
Ni / CdS	Fotorreducción	Luz visible	Trietanolamina Eosina Y	11,775	[90]
Ni / CdS	Fotodepósito	Luz visible	Alcohol furfurílico	2,500	[91]
Ni / CdS	Fotodepósito	Luz visible	(NH ₄) ₂ SO ₃	25,848	[92]
Ni / CdS	Impregnación	Luz visible	(NH ₄) ₂ SO ₃	9,050	[93]

Capítulo 2

Metodología

2.- Metodología

2.1.- Síntesis del dióxido de titanio (TiO_2).

El dióxido de titanio fue preparado por el método sol-gel [94, 95]. Los reactivos empleados en la síntesis fueron: ácido nítrico (J.T. Baker), n-butóxido de titanio (Aldrich, 97%) y n-butanol (Aldrich, 99.4%).

Se mezclaron 44 mL de n-butanol, 18 mL de agua desionizada y 0.2 mL de ácido nítrico hasta obtener un pH = 3. La mezcla se calentó a 70°C por un lapso de 1 h, bajo reflujo y agitación constante. Después se adicionaron (gota a gota) 44 mL de n-butóxido de titanio. Los soles se dejaron añejar bajo reflujo y agitación por 24 h a 70°C (Figura 2.1).

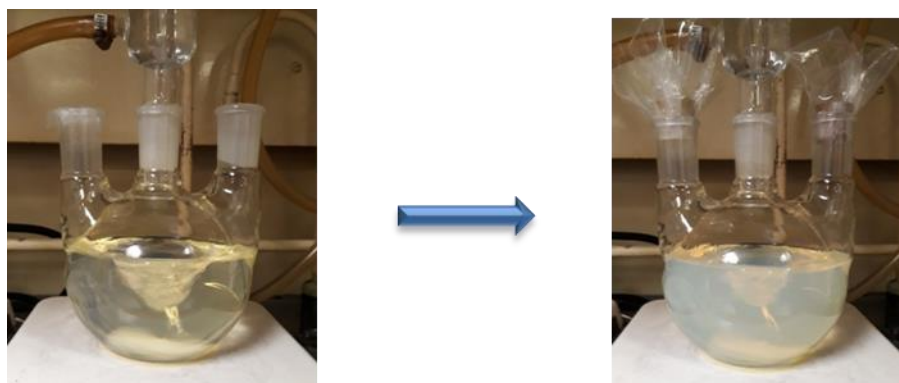


Figura 2.1. Síntesis del TiO_2 vía Sol-gel.

Los geles obtenidos fueron filtrados y secados a 90°C por 24 h en una estufa convencional para eliminar los restos de solvente. Los xerogeles obtenidos se molieron con un mortero de ágata hasta tener un polvo fino. Finalmente, los polvos se calcinaron a 500°C por 4 h con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. La síntesis se puede ejemplificar en el siguiente diagrama (Figura 2.2).

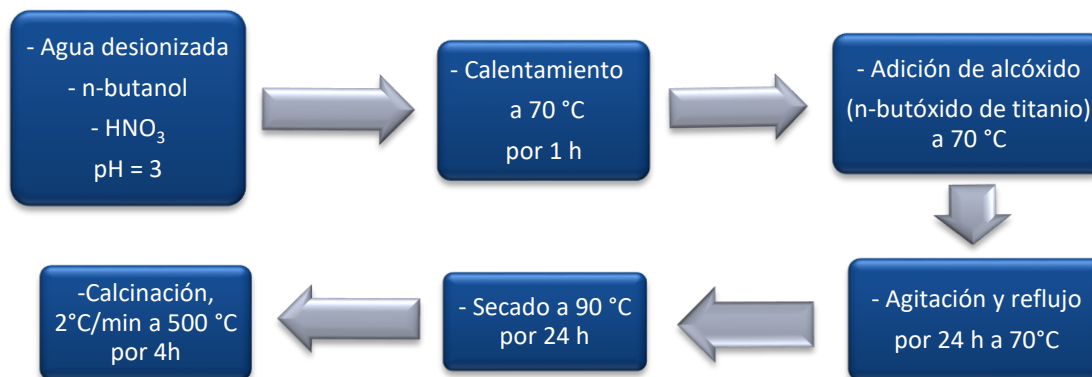


Figura 2.2. Diagrama de flujo de la síntesis del TiO_2 vía Sol-gel.

2.2.- Síntesis de los materiales CdS-TiO_2 por el método de impregnación.

Los reactivos que se emplearon en la síntesis fueron: n-butanol (Meyer, $\geq 99.4\%$), etanol desnaturalizado (Meyer 96°), nitrato de cadmio tetrahidratado (Aldrich, 98%), etilendiamina (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) y sulfuro de carbono (Aldrich, 99.9%).

Se colocaron 20 mL de agua bidestilada y 60 mL de n-butanol, en un matraz, bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente con 1.5 g de TiO_2 sintetizado por el método anteriormente descrito. Se agregaron las cantidades correspondientes de nitrato de cadmio tetrahidratado (previamente calculada) a la mezcla para obtener contenidos de 5, 10, 20, 30 y 50 % en peso respectivamente de CdS sobre el TiO_2 . Se añadieron 120 mL de etilendiamina (gota a gota) en agitación constante, al finalizar el goteo de etilendiamina se agregó disulfuro de carbono. La mezcla se mantuvo en calentamiento a 100°C , bajo reflujo y agitación constante por un lapso de 1 h. Una vez terminado el calentamiento, el sistema se dejó bajo agitación por un lapso de 1 h (Figura 2.3).



Figura 2.3. Síntesis de los fotocatalizadores por el método de impregnación.

El fotocatalizador fue recuperado por filtración y lavado, inicialmente, con 300 mL de una solución etanol-agua bidestilada en una relación 1:1 en volumen y finalmente con 300 mL de etanol raspando y suspendiendo el catalizador con una espátula. El fotocatalizador se secó a 80°C en una estufa convencional, por 1h, para evaporar los restos de solventes. Finalmente el catalizador recuperado se molió con un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo.

La síntesis se simplifica en el siguiente diagrama (Figura 2.4). La notación utilizada para estos catalizadores será CdS-TiO₂ – X%, donde X = 5, 10, 20, 30 o 50, que es el contenido % en peso de CdS.

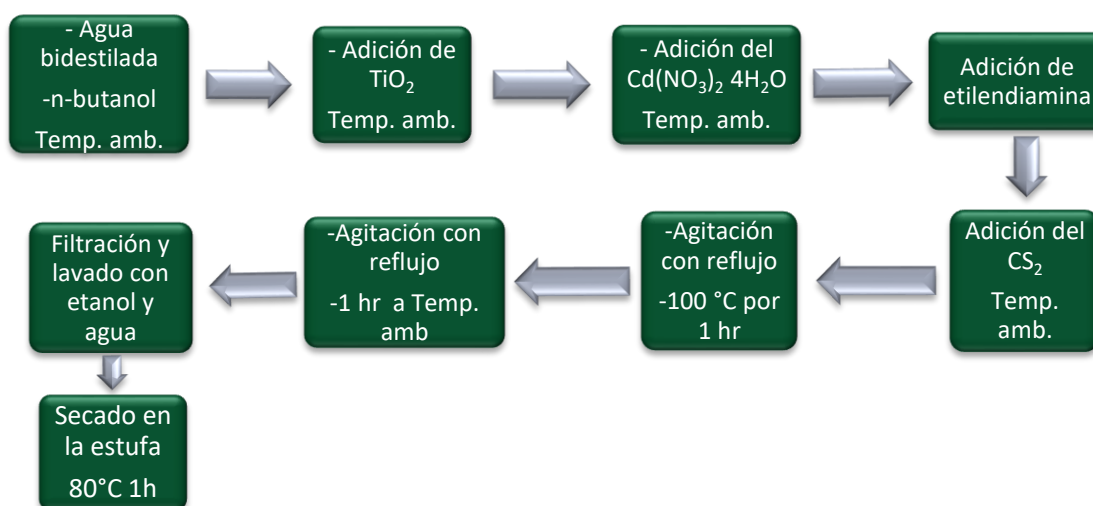


Figura 2.4. Diagrama de flujo de la síntesis por el método de impregnación.

2.3.- Síntesis de los materiales CdS-TiO₂ por el método de fotodepósito.

Para la síntesis de los materiales de CdS sobre TiO₂ preparados por el método de fotodepósito (CdS-TiO₂ FD) se empleó alcohol metílico (Meyer).

Se suspendieron en un vaso de precipitado de 1 L, 500 mg de TiO₂, preparados por el método Sol-gel, en una solución de 400 mL de agua bidestilada y 100 mL de metanol. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa con burbujeo de N₂ por 15 min agregando las cantidades correspondientes de CdS, sintetizado por el método de impregnación, para obtener contenidos de 5, 10, 20, 30 y 50 % en peso de CdS sobre TiO₂. La mezcla se burbujó con N₂ y se agitó por un lapso de 15 min. Al término de este lapso, se irradiaron con una lámpara UV de longitud de onda de 254 nm de baja intensidad y una potencia de 4.2 mW/cm², por 4 h con agitación y burbujeo de N₂ constante (Figura 2.5). Al terminar las 4 h, la mezcla se centrifugó a 9000 revoluciones por min (rpm) por 12 min. Los catalizadores recuperados de la centrifugación, fueron lavados con alcohol metílico y se centrifugaron nuevamente a 9000 rpm por 12 min. Los catalizadores se secaron a 80°C por 1 h en una estufa convencional para evaporar los restos de solventes. Finalmente, los catalizadores recuperados se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo, la síntesis se simplifica en el siguiente diagrama (Figura 2.6). La notación para identificar estos materiales será CdS-TiO₂ – X% FD, donde X = 5, 10, 20, 30 o 50, que es contenido % en peso de CdS.



Figura 2.5. Síntesis de los fotocatalizadores por el método de fotodepósito



Figura 2.6. Diagrama de flujo de la síntesis por el método de fotodepósito.

2.4.- Fotodepósito de partículas metálicas (Ni)

Para el fotodepósito de las partículas de níquel (Ni) en el material más activo ($\text{CdS-TiO}_2\text{-20\%}$), sintetizado por el método de impregnación, se emplearon los siguientes reactivos: alcohol metílico (Meyer), hidróxido de sodio (Reasol, 97%) y acetato de níquel (II) tetrahidratado (Aldrich, 98%).

Se suspendieron en un vaso de precipitado de 1L, 500 mg del material $\text{CdS-TiO}_2\text{-20\%}$, preparados por el método de impregnación, en una solución de 500 mL de agua bidestilada y 50 mL de metanol. La mezcla se mantuvo en agitación vigorosa con burbujeo de N_2 por 15 min. Se agregaron, aproximadamente, 0.5 g de hidróxido de sodio, manteniendo la agitación y el burbujeo de N_2 por 15 min. Posteriormente, se agregó la cantidad correspondiente de acetato de níquel (II) tetrahidratado para obtener un contenido de 0.5 % en peso de Ni sobre el material $\text{CdS-TiO}_2\text{-20\%}$, que de acuerdo con estudios previos es una cantidad óptima para la producción de hidrógeno vía fotocatalítica [96], manteniendo la agitación y el burbujeo de N_2 por 15 min más. Al término de este lapso, el material se irradió con 4 lámparas LED azul de longitud de onda de 450 nm de baja potencia (3 W) por 4 h, con agitación y burbujeo de N_2 constante (Figura 2.7).

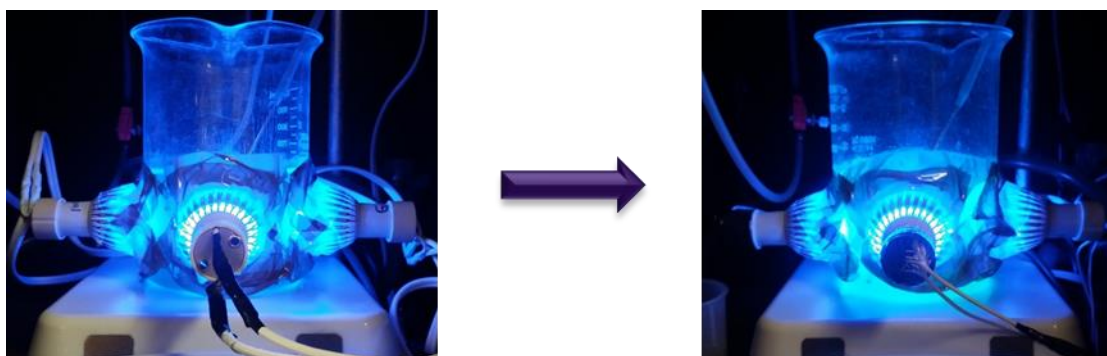


Figura 2.7. Fotodepósito de partículas de Ni.

Al terminar las 4 h, el catalizador se centrifugó a 9000 revoluciones por min (rpm) por 15 min, una vez recuperado fue lavado con alcohol metílico y centrifugado nuevamente a 9000 rpm por 15 min. El catalizador se secó a 80°C por 1 h en una estufa convencional para evaporar los restos de solventes. Finalmente el catalizador recuperado se molió en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo, la síntesis se simplifica en el siguiente diagrama (Figura 2.8). La notación para identificar este material será CdS-TiO₂ – 20% 0.5 % Ni.

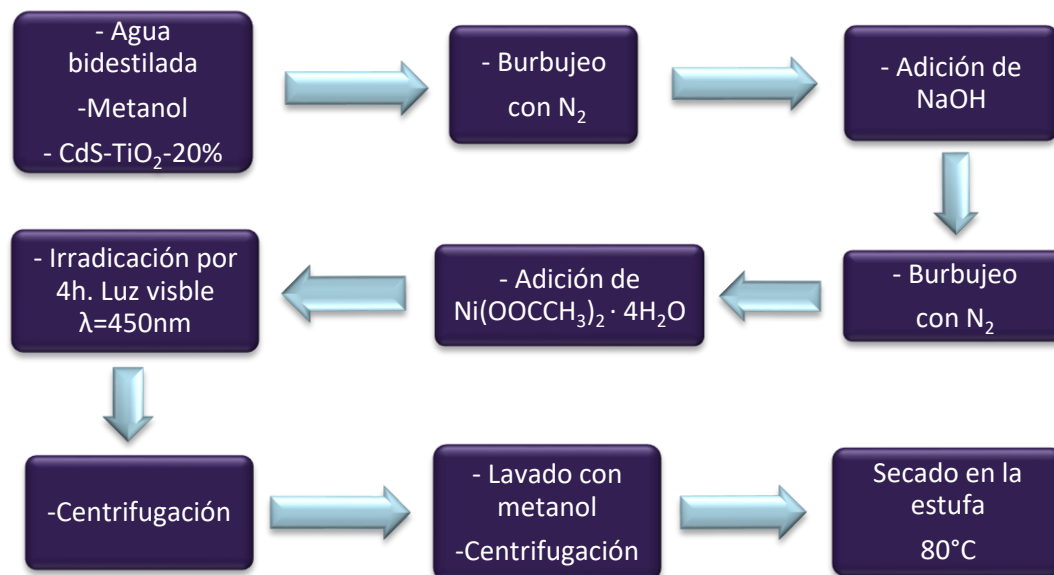


Figura 2.8. Diagrama de flujo del fotodepósito de partículas de Ni.

2.5.- Técnicas de caracterización

2.5.1.- Fluorescencia dispersiva de rayos X (EDXRF)

La espectroscopía de fluorescencia dispersiva de rayos X (EDXRF) es una técnica utilizada para la determinación cualitativa y cuantitativa de la composición elemental de una muestra [97, 98]. Esta técnica está basada en la emisión de rayos X, con un rango de energías de 1 a 60 keV. Al incidir la materia con una fuente de energía externa (como partículas cargadas, haz de rayos X, electrones acelerados o luz sincrotrón), la emisión resultante es debida a la excitación, y subsiguiente reordenamiento, de los electrones localizados en niveles de energía internos del átomo [99, 100].

Al hacer incidir partículas de alta energía con la materia, como rayos γ , electrones acelerados u otras radiaciones electromagnéticas, se puede dar el desprendimiento de electrones internos del átomo. Así, si un electrón enlazado es impactado con un fotón y la energía de enlace del electrón es menor a la energía del fotón, el electrón absorberá la energía total del fotón. Durante este proceso, el fotón desaparece y el electrón es eyectado de su capa (el cual es comúnmente llamado fotoelectrón). Este proceso es conocido como efecto fotoeléctrico. La energía con la que es emitido el fotoelectrón ($E - \phi$) es la diferencia entre la energía del fotón original (E) y la energía de enlace del electrón en su capa (ϕ). Este proceso es descrito en la figura 2.9, en ella se observa la remoción de un electrón de la capa K (Figura 2.9(a)). La energía de enlace de los electrones localizados en la capa K será ϕ_K . El espacio vacante generado en la capa K causa que el átomo se vuelva inestable (Figura 2.9 (b)). Para poder contrarrestar esta inestabilidad, será transferido un electrón de la capa L hacia la capa K llenando el espacio vacante, generando un diferencia de energía de enlace entre ambas capas la cual será disipada en forma de un fotón de rayos X (Figura 2.9(c)) [101, 102].

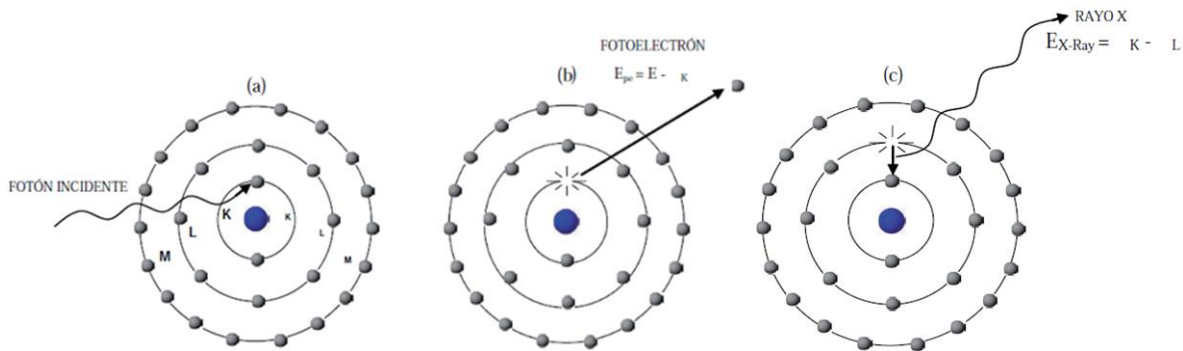


Figura 2.9. Generación de rayos X [97].

Debido a que las diferencias entre las capas de electrones son fijas y conocidas, la radiación que es emitida siempre tiene una energía característica, por lo que esta técnica es usada para determinar la abundancia de los elementos que componen una muestra [103].

Sus principales ventajas son:

- No ser destructivo: la radiación X no tiene ninguna influencia duradera en el material; conserva completamente su calidad.
- Rápido: el método EDXRF necesita una preparación de muestras muy simple y un rango de tiempos de medición cortos en segundos, raramente más de un minuto.
- Limpio: No se utilizan productos químicos.
- Seguro: método sin el uso de productos químicos peligrosos para el medio ambiente, la radiación X no representa ningún riesgo para el operador debido al diseño del instrumento de protección.

El equipo utilizado para analizar las muestras fue un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X JSX-1000S, con ánodo de rodio. El haz de rayos X se generó empleando un voltaje de 30 kV y fue colimado con una apertura de 9 mm.

2.5.2.- Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que se usa para la cuantificación e identificación de fases cristalinas, la cual se basa en el fenómeno característico de las ondas, dispersándolas cuando interactúan con un objeto con propiedades ordenadas [104].

Este método está basado en la interacción de los átomos de la muestra con la radiación electromagnética. Al ser bombardeada la muestra con el haz de rayos x, la difracción del haz difracta los planos de la estructura cristalina, interfiriendo de forma constructiva. La interferencia solo puede ocurrir si la diferencia en el recorrido es un múltiplo entero “n” de la longitud de onda λ . Los rayos difractados por el cristalito (encontrándose orientado aleatoriamente formando un ángulo θ con el haz), deben cumplir con la ecuación de Bragg (ecuación 2):

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Ecuación 2

donde:

n: es el orden de difracción.

λ : es la longitud de onda de la radiación

d: es la distancia interplanar

θ : es el ángulo de incidencia del haz con los planos del cristal

El tamaño de cristalito se estima con la ecuación de Debye Scherrer (ecuación 3):

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

Ecuación 3

donde:

D: es el tamaño de cristal

K: es una constante

λ : es la longitud de onda de la radiación incidente

β : es el ancho del pico

θ : es el ángulo de incidencia del haz

Para la obtención de los patrones de difracción de rayos x (DRX) de los materiales sintetizados, se utilizó un difractómetro de rayos X, marca Bruker AXS D2 Phaser, con un ánodo de cobre ($\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$), en el intervalo 2θ de 5° a 90° , con un tamaño de paso de 0.01° con duración de 0.6 s.

2.5.3.- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El fundamento de esta espectroscopía, se basa en la absorción de la radiación infrarroja ($200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) por las moléculas, generando una vibración característica en ellas. Cuando la energía del haz de luz infrarroja incidente sea igual a la energía necesaria para generar una transición vibracional en la molécula, esta luz será absorbida por la molécula, generando un espectro vibracional característico. Este espectro vibracional es considerado como una propiedad física única [105].

Las vibraciones pueden ser divididas en dos tipos: de tensión y de flexión. Cuando hay un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, se presentan vibraciones de tensión (Figura 2.10 (a)). Por otro lado, si se presentan cambios en el ángulo que forman dos enlaces, se presentan vibraciones de flexión (Figura 2.10 (b)).

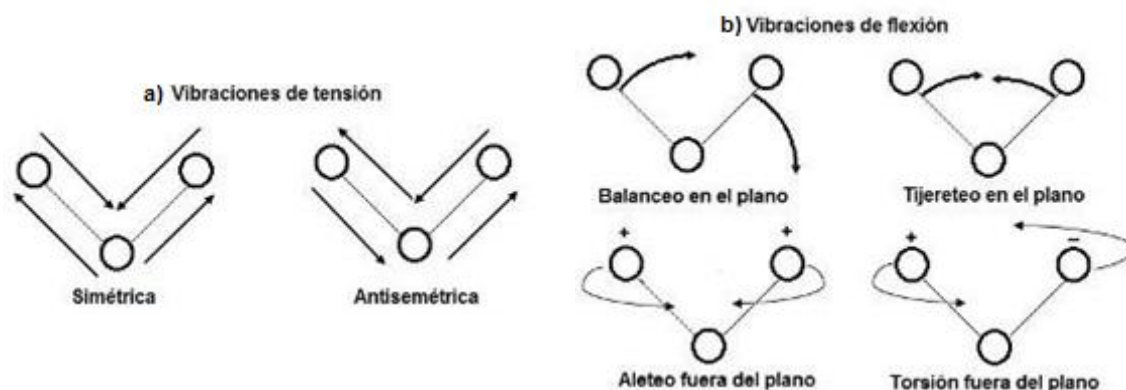


Figura 2.10. Vibraciones (a) de tensión y (b) de flexión [105]

Para la obtención de los espectros infrarrojos, se utilizó un espectrómetro IRAffinity-1, con un módulo de reflexión total atenuada (ATR) marca Shimadzu, los espectros se corrieron con un promedio de 200 mediciones, con resolución de 16 cm^{-1} en un intervalo de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

2.5.4.- Propiedades texturales

La adsorción física o también llamada fisisorción de nitrógeno, es la técnica más utilizada para determinar el área superficial específica y la distribución del tamaño de poro de un catalizador.

Esta técnica se basa en la fisisorción de nitrógeno a 77 K . La fisisorción se presenta cuando se pone en contacto un gas con un sólido desgasificado, originando fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo dipolo-dipolo o de tipo London, con energías entre 1 a 5 KJ/mol . El contacto entre un gas con la superficie de un material, produce un equilibrio entre las moléculas en fase gaseosa y las moléculas adsorbidas, el cual depende de la temperatura y la presión del gas. La relación entre la presión relativa de equilibrio a temperatura constante y las moléculas adsorbidas por unidad de masa del sólido, puede ser visualizada en una isoterma de adsorción, la cual es expresada como una curva en una gráfica XY, donde la cantidad de gas adsorbido se presenta en el eje "Y" y la presión relativa de equilibrio (P/P_0) en el eje "X", la cual varía entre 0 y 1 , y P_0 es definida como la presión de saturación a la cual el gas se transforma en líquido a la temperatura de la isoterma.

Los poros del sólido se pueden clasificar de acuerdo con su tamaño como:

- 1.- Microporos (tamaño $< 2\text{ nm}$)
- 2.- Mesoporos ($2\text{ nm} < \text{tamaño} < 50\text{ nm}$)
- 3.- Macroporos ($50\text{ nm} < \text{tamaño} < 500\text{ nm}$)

Isoterma tipo III: Las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, presentan una relativa debilidad y agrupación de las moléculas adsorbidas en torno a los sitios más favorables en la superficie de un sólido macroporoso o no poroso. Presenta una concavidad en el eje (P/P_0) y no se presenta el punto B, por lo que no se formará la monocapa.

Isoterma tipo IV: Es característica de los adsorbentes mesoporosos (por ejemplo, tamices moleculares mesoporosos, muchos geles de óxido y adsorbentes industriales). En materiales mesoporosos la adsorción está determinada por las interacciones que se presentan entre el adsorbente y el adsorbato, así como por las interacciones entre las moléculas en el estado condensado. En las paredes del mesoporo se inicia la adsorción de monocapa-multicapa, presentando un comportamiento parecido a la isoterma tipo II, seguida por condensación de poros (esta se da cuando un gas se condensa en una fase líquida en un poro a una presión “P” menor a la presión de saturación “ P_0 ” del líquido [107, 108]). Algo que típicamente caracteriza a las isotermas Tipo IV, es que presentan una meseta de saturación final, de una longitud variable (algunas veces se reduce a un mero punto de inflexión).

Para la isoterma tipo IV (a), la condensación capilar es acompañada de un lazo de histéresis. Esto se da cuando el ancho del poro supera una cierta anchura crítica, el cual va a depender de la temperatura y del sistema de adsorción. Se presentan isotermas del tipo IV (b) completamente reversibles en adsorbentes que poseen mesoporos de menor anchura. Este tipo de isotermas (tipo IV (b)), también se presentan en materiales mesoporosos cilíndricos que se cierran en el extremo cónico y materiales mesoporosos cónicos.

Isoterma tipo V: A presiones relativamente bajas es muy similar a la del tipo III, debido a interacciones adsorbente-adsorbato relativamente débiles, mientras que a mayor (P/P_0), la agrupación molecular es seguida por el llenado de poro.

Isoterma tipo VI: La forma de esta isoterma, paso a paso, es típica de la adsorción capa por capa en una superficie altamente uniforme y no porosa. La capacidad de cada capa adsorbida, es representada por la altura de paso y la nitidez del paso dependerá de la temperatura y del sistema.

Cuando se alcanza la saturación, se lleva a cabo la desorción del adsorbato (fenómeno opuesto a la adsorción), pero la evaporación en los poros, generalmente tiene una presión más baja que en la condensación capilar dando lugar a un lazo de histéresis. Esto se debe a la forma del poro. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC [105], existen 5 tipos de lazos de histéresis (Figura 2.12).

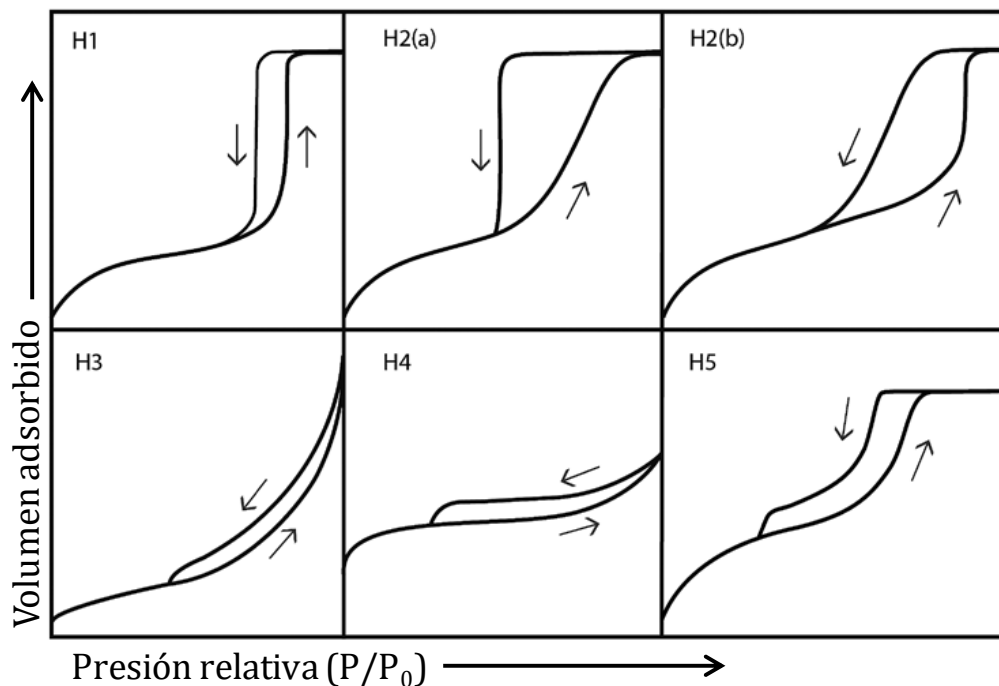


Figura 2.12. Clasificación de lazos de histéresis. [Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem.]

Histéresis tipo H1: Este tipo de histéresis es típica de materiales porosos formados por partículas atravesadas por canales cilíndricos, o por aglomerados de partículas esferoidales, con tamaño y forma de poros uniforme.

Histéresis tipo H2: Este tipo de histéresis es típica de materiales porosos en los cuales la distribución de tamaño y forma de poro no son homogéneos. Para el tipo de histéresis H2 (a), la rama de desorción tiende a ser casi vertical, atribuyéndose a la evaporación provocada por cavitación o a los poros de cuellos estrechos. Para la histéresis tipo H2 (b), de la misma manera que para la tipo H2 (a), se asocia con el bloqueo de poros, sin embargo, presenta una distribución de tamaño del ancho de cuello mayor.

Histéresis tipo H3: Este tipo de histéresis está dado por agregados no rígidos de partículas similares a placas no uniformes, pero también, puede presentarse si la red de poros es formada por macroporos que no se encuentran completamente llenos con condensado.

Histéresis tipo H4: Este tipo de histéresis es muy similar al tipo H3, pero, a diferencia de éste, el tamaño de partícula en forma de placa o rendija son uniformes.

Histéresis tipo H5: Este tipo de histéresis no es común, tiene una forma muy distintiva y está asociada con ciertas estructuras de poro que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados.

Para la determinación del área superficial, se emplea el método desarrollado por Brunauer-Emmet-Teller (BET) [109, 110], empleando la ecuación 4.

Dónde:

$$\frac{P/P_0}{n(1 - P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ecuación 4}$$

n : es la cantidad específica adsorbida a la presión relativa

P/P_0 : es la presión relativa

n_m : es la capacidad específica de la monocapa

C : es la constante de BET

Para determinar el área superficial de los materiales se utilizó el método BET. Para la obtención de las isothermas de adsorción-desorción se utilizó un equipo Quantachrome Autosorb-3B. Previo a la adsorción, las muestras se desgasificaron en un vacío de 10^{-5} Torr a una temperatura de 80 °C por un periodo de 10 h.

2.5.5.- Espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa

La espectroscopía UV-VIS de reflectancia difusa, se utiliza para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de un sólido. Esta técnica utiliza la radiación del espectro electromagnético correspondiente a la luz ultravioleta y visible (cuya longitud de onda está comprendida entre los 200 y los 800 nm), con el fin de generar transiciones electrónicas de la banda de valencia a la banda de conducción del material, generando un incremento en la absorbancia del material a una determinada longitud de onda [111]. Gracias a esto es posible determinar el ancho de banda prohibida (E_g), que es la separación entre la banda de valencia y banda de conducción de un material.

Para determinar la E_g , se emplea el espectro de reflectancia difusa que debe ser corregido por la ecuación de Kubelka-Munk (Ecuación 5):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

R: es la reflectancia

F (R): es proporcional al coeficiente de extinción (α)

Para el cálculo de un valor más preciso del E_g se utiliza la función de Kubelka-Munk modificada (Ecuación 6), la cual se obtiene multiplicando la $F(R)$ por la energía del fotón ($h\nu$) elevado al coeficiente “n” asociado a la transición electrónica del material:

$$[F(R) * h\nu]^n \quad \text{Ecuación 6}$$

$n = 1/2$ transiciones directas permitidas

$n = 3/2$ transiciones directas prohibidas

$n = 2$ transiciones indirectas permitidas

$n = 3$ transiciones indirectas prohibidas

Los valores obtenidos de la ecuación 6, son utilizados en el gráfico de Tauc [112]. Tauc propuso un método de análisis empleando la información proporcionada por el espectro de absorción óptica, la cual, se puede graficar contra la energía del fotón incidente (Tauc 1968). La relación que existe entre el ancho de banda prohibida (E_g) y, α (coeficiente de absorción) y la diferencia entre la energía del fotón incidente ($h\nu$), se puede obtener con la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1 (h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde:

h es la constante de Planck (J·s)

ν es la frecuencia de la radiación incidente

C_1 es una constante de proporcionalidad.

Para realizar el análisis de Tauc, se debe obtener el espectro de absorbancia (o transmitancia) de la muestra problema dentro de un rango de energías que incluyan la E_g esperada, después se debe determinar el valor de α (que es

proporcional al $F(R)$) y se grafica $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$. Finalmente se extrapola la sección lineal del espectro con el eje x, siendo esta intersección el valor de la E_g .

De este modo, se realizó una aproximación de la energía de banda prohibida (E_g) interpolando el valor de λ en el borde de absorción (en este punto $F(R)$ tiene un valor de 0), y sustituyéndolo en la ecuación de Planck [111] (Ecuación 8).

$$E_g = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Ecuación 8

Para la colección de los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales sintetizados, se utilizó un espectrofotómetro Varian Cary 100 Scan, equipado con una esfera de integración. Se obtuvieron los espectros en un intervalo de 190-900 nm, empleando BaSO_4 como referencia.

2.6.- Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó en un fotorreactor de vidrio, utilizando 200 mL de una solución metanol (Meyer grado reactivo) y agua bidestilada con una relación 1:1 en volumen y 50 mg del fotocatalizador.

La suspensión se mantuvo en agitación magnética constante. La solución fue previamente burbujeada con nitrógeno por 15 min para eliminar el oxígeno que pudiera estar disuelto en la solución. Para la evaluación en presencia de luz ultravioleta se utilizó una lámpara UV de longitud de onda de 254 nm de baja intensidad y una potencia de 4.2 mW/cm^2 colocada en el centro del reactor en un tubo de cuarzo (figura 2.13.a). En las pruebas de actividad fotocatalítica en presencia de luz visible (figura 2.13.b) se utilizaron 4 lámparas LED azul de

longitud de onda de 450 nm de baja potencia (4 W), como fuente de energía, colocadas en posiciones externas al reactor para garantizar que los sólidos suspendidos estuvieran completamente iluminados (Figura 2.13).

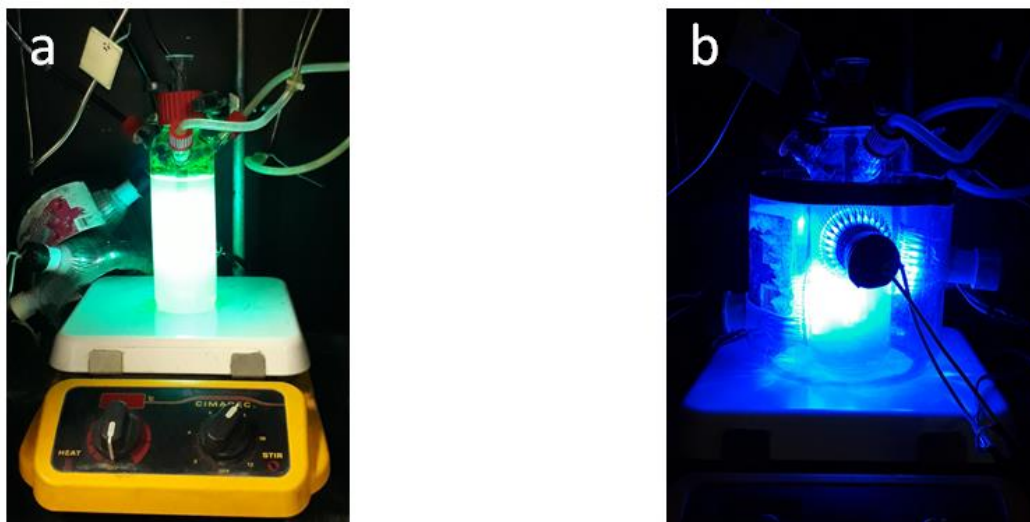


Figura 2.13. (a) Fotorreactor de vidrio usando una lámpara de luz UV y (b) 4 lámparas de luz visible.

La producción de hidrógeno se evaluó tomando muestra cada hora por un lapso de 5 h. La cantidad de hidrógeno generado por el catalizador fue monitoreada mediante cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu G-08, conectado en línea al fotorreactor, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empacada Shincarbon (2m de longitud, 1 mm de ID y 25 mm de OD), usando N₂ como gas de acarreo.

Capítulo 3

Resultados y discusión

3.- Resultados y discusión

3.1.- Análisis elemental por fluorescencia dispersiva de rayos X (EDXRF)

Los contenidos de CdS y TiO₂ presentes en los materiales sintetizados por el método de impregnación y fotodepósito, se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición % en peso de los compuestos contenidos en los materiales sintetizados.

Material	% Peso			
	Impregnación (CdS-TiO ₂)		Fotodepósito (CdS-TiO ₂ FD)	
	CdS	TiO ₂	CdS	TiO ₂
CdS-TiO ₂ 5%	3.7	96.3	4.7	95.3
CdS-TiO ₂ 10%	11.2	88.8	9.2	90.8
CdS-TiO ₂ 20%	22.0	78.0	24.8	75.2
CdS-TiO ₂ 30%	32.9	67.1	31.2	68.8
CdS-TiO ₂ 50%	52.5	47.5	54.3	45.7

Como se puede observar en la tabla anterior, al utilizar ambos métodos de síntesis se obtuvieron contenidos reales muy similares a los valores teóricos deseados para cada uno de los contenidos sintetizados. La mayor variación obtenida fue alrededor de 4% en peso de diferencia entre el valor teórico y el valor real para los fotocatalizadores de 20 y 50% en peso obtenidos por el método de fotodepósito. En general para los demás materiales se obtuvieron contenidos muy similares a los esperados teóricamente por ambos métodos de preparación.

3.2.- Difracción de rayos X (DRX).

La figura 3.1 muestra los patrones de difracción del TiO₂, CdS y los materiales sintetizados por el método de impregnación (CdS-TiO₂).

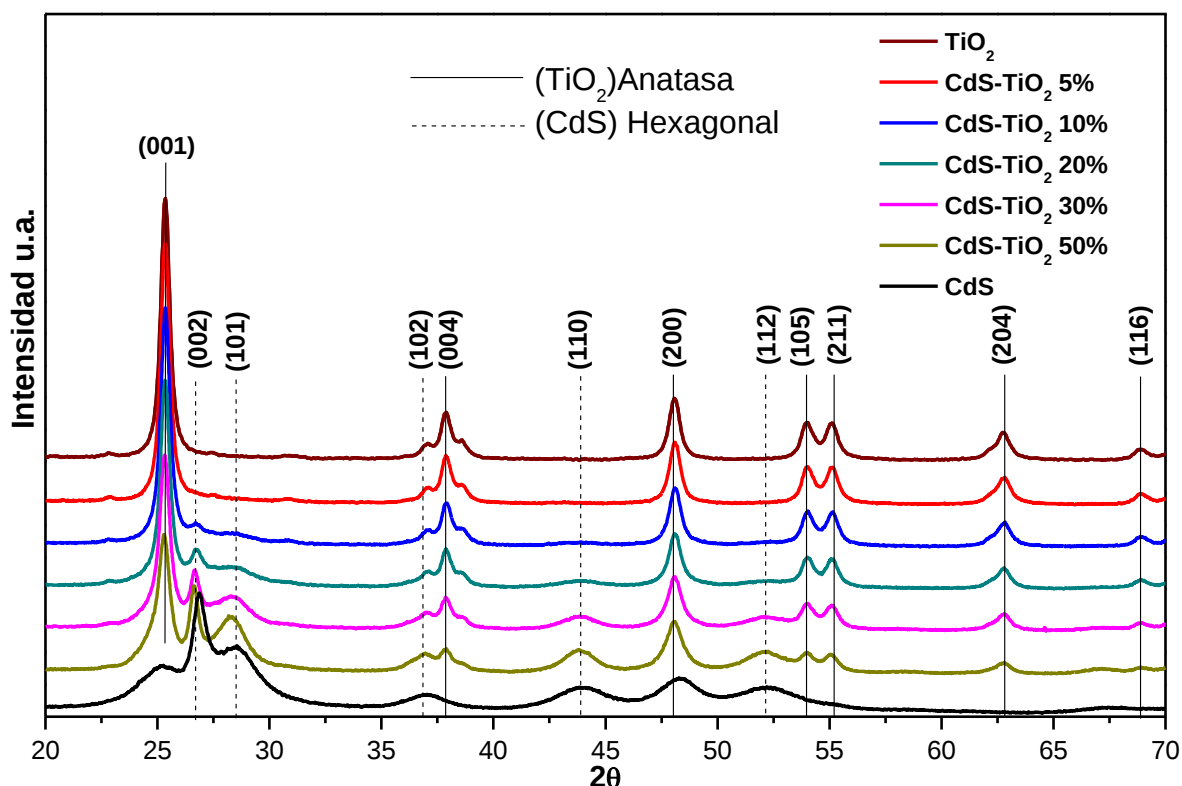


Figura 3.1. Difracción de rayos x de los materiales sintetizados por el método de impregnación.

Para los materiales CdS-TiO_2 y el TiO_2 solo, se presentan picos de difracción en $2\theta = 25.35, 37.85, 48.14, 53.97, 55.18, 62.81$ y 68.88° , correspondientes a los planos (001), (004), (200), (105), (211), (204) y (116) característicos de la fase anatasa (JCPDS No. 21-1272), sin presentar picos de difracción de la fase rutilo. En los materiales CdS-TiO_2 y CdS puro se presentan picos de difracción en $2\theta = 26.71, 28.40, 36.91, 44.04, 48.22$ y 52.26° , correspondientes a los planos (002), (101), (102), (110), (103) y (112) característicos de la fase hexagonal compacta (JCPDS No. 41-1049), sin presentarse picos de difracción de la fase cúbica.

Los parámetros de red de la anatasa (sistema tetragonal) para los materiales CdS-TiO_2 , CdS-TiO_2 FD y TiO_2 , se calcularon a partir de los planos (004) y (200), utilizando la ecuación 9:

$$\frac{1}{d^2} = \left[h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2} \quad \text{Ecuación 9}$$

En el caso de los parámetros de red de la wurtzita (sistema hexagonal compacta), para los materiales CdS-TiO₂, CdS-TiO₂ FD y CdS, se calcularon a partir de los planos (002) y (101), utilizando la ecuación 10:

$$\frac{1}{d^2} = \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2} \quad \text{Ecuación 10}$$

Los parámetros de red del TiO₂ y CdS para los materiales sintetizados por el método de impregnación, se muestran en la tabla 3.2. Como referencia se ponen los valores de los parámetros de red para el CdS.

El tamaño de cristal se estimó del pico de difracción de mayor intensidad correspondiente al plano (001) para los materiales CdS-TiO₂, CdS-TiO₂ FD y TiO₂, y del plano (002) para el CdS, usando la ecuación de Scherrer (ecuación 3).

Tabla 3.2. Parámetros estructurales de los materiales sintetizados por el método de impregnación

Fotocatalizador	Parámetros de red		Tamaño de cristal (Å) (001) ¹
	CdS (Å)	TiO ₂ (Å)	
TiO ₂		a=b=3.781, c=9.496	170
CdS-TiO ₂ 5%	a=b=4.193, c=6.628	a=b=3.779, c=9.494	160
CdS-TiO ₂ 10%	a=b=4.096, c=6.664	a=b=3.777, c=9.479	154
CdS-TiO ₂ 20%	a=b=4.156, c=6.667	a=b=3.778, c=9.489	148
CdS-TiO ₂ 30%	a=b=4.108, c=6.676	a=b=3.780, c=9.491	125
CdS-TiO ₂ 50%	a=b=4.132, c=6.684	a=b=3.784, c=9.489	114
CdS	a=b=4.097, c=6.628		135 ²

¹ Este plano corresponde al TiO₂

² El tamaño de cristal del CdS se calculó para el plano (002)

Como se puede observar en la tabla 3.2, los parámetros de red del TiO_2 y CdS no son modificados por este método de síntesis (impregnación), lo que sugiere que el TiO_2 no está siendo dopado por el Cd^{2+} y que el CdS se encuentra en la superficie del TiO_2 , ya que por este método de síntesis es muy difícil introducir el Cd^{2+} , proveniente del CdS , en la red del TiO_2 .

La figura 3.2 muestra los patrones de difracción del TiO_2 , CdS y los materiales sintetizados por el método de fotodepósito (CdS-TiO_2 FD).

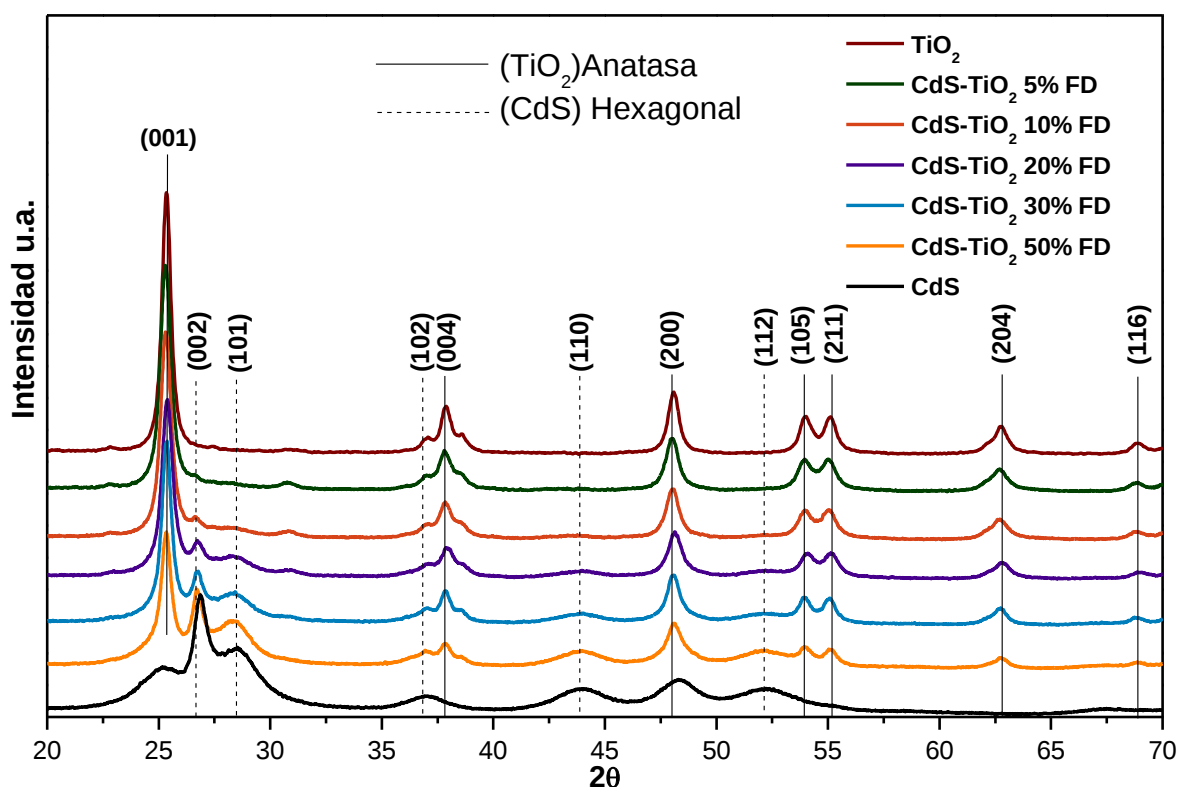


Figura 3.2. Difracción de rayos x de los materiales sintetizados por el método de fotodepósito.

Los materiales CdS-TiO_2 FD presentan picos de difracción característicos de la fase anatasa sin presentarse picos de la fase rutilo. De igual manera, estos materiales presentan picos de difracción característicos de la fase hexagonal compacta (Wurzita) en $2\theta = 26.71, 28.40, 36.91, 44.04, 48.22$ y 52.26° , correspondientes a los planos (002), (101), (102), (110), (103) y (112).

Los parámetros de red del TiO_2 y CdS para los materiales sintetizados por el método de fotodepósito, se muestran en la tabla 3.3. Como referencia se ponen los valores de los parámetros de red para el CdS.

Tabla 3.3. Parámetros estructurales de los materiales sintetizados por el método de fotodepósito

Fotocatalizador	Parámetros de red		Tamaño de cristal ($\text{\AA}$) (001) ¹
	CdS ($\text{\AA}$)	TiO_2 ($\text{\AA}$)	
TiO_2		a=b=3.781, c=9.496	170
CdS- TiO_2 5% FD	a=b=4.124, c=6.628	a=b=3.785, c=9.501	166
CdS- TiO_2 10% FD	a=b=4.131, c=6.664	a=b=3.776, c=9.489	161
CdS- TiO_2 20% FD	a=b=4.113, c=6.667	a=b=3.776, c=9.472	154
CdS- TiO_2 30% FD	a=b=4.105, c=6.669	a=b=3.781, c=9.489	131
CdS- TiO_2 50% FD	a=b=4.115, c=6.674	a=b=3.777, c=9.484	121
CdS	a=b=4.097, c=6.628		135 ²

¹ Este plano corresponde al TiO_2

² El tamaño de cristal del CdS se calculó para el plano (002)

De acuerdo a la tabla 3.3, los parámetros de red del TiO_2 y CdS no se modifican por este método de síntesis (fotodepósito), sugiriendo que el Cd^{2+} (proveniente del CdS) no se encuentra dentro de la red cristalina del TiO_2 , indicando que el CdS se encuentra en la superficie del TiO_2 .

En las figuras 3.1 y 3.2, se observa que la intensidad de los picos de difracción del TiO_2 de los materiales sintetizados por los métodos de impregnación y fotodepósito, respectivamente, disminuyó con el aumento del contenido de CdS, posiblemente debido a que la superficie del TiO_2 está cubierta por cantidades crecientes de CdS. La intensidad de los picos de difracción de CdS de los materiales sintetizados por ambos métodos aumentó, esto podría deberse al aumento en la cantidad del CdS sobre el TiO_2 [83, 113].

3.3.- Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR del CdS, TiO₂ y de los materiales CdS-TiO₂ sintetizados por el método de impregnación y fotodepósito se muestran en la figura 3.3 y 3.4. En ellos se presentan una banda de frecuencia menor a 1000 cm⁻¹ (726 cm⁻¹), relacionada con las vibraciones de extensión Ti-O y Ti-O-Ti [114, 115].

El espectro del CdS puro presenta una banda por debajo de los 700 cm⁻¹ (672 cm⁻¹ específicamente) atribuida a la vibración de estiramiento de Cd-S [116, 117], así como una banda en 800 cm⁻¹, atribuida a la vibración -C-H proveniente de la etilendiamina (Figura 3.3).

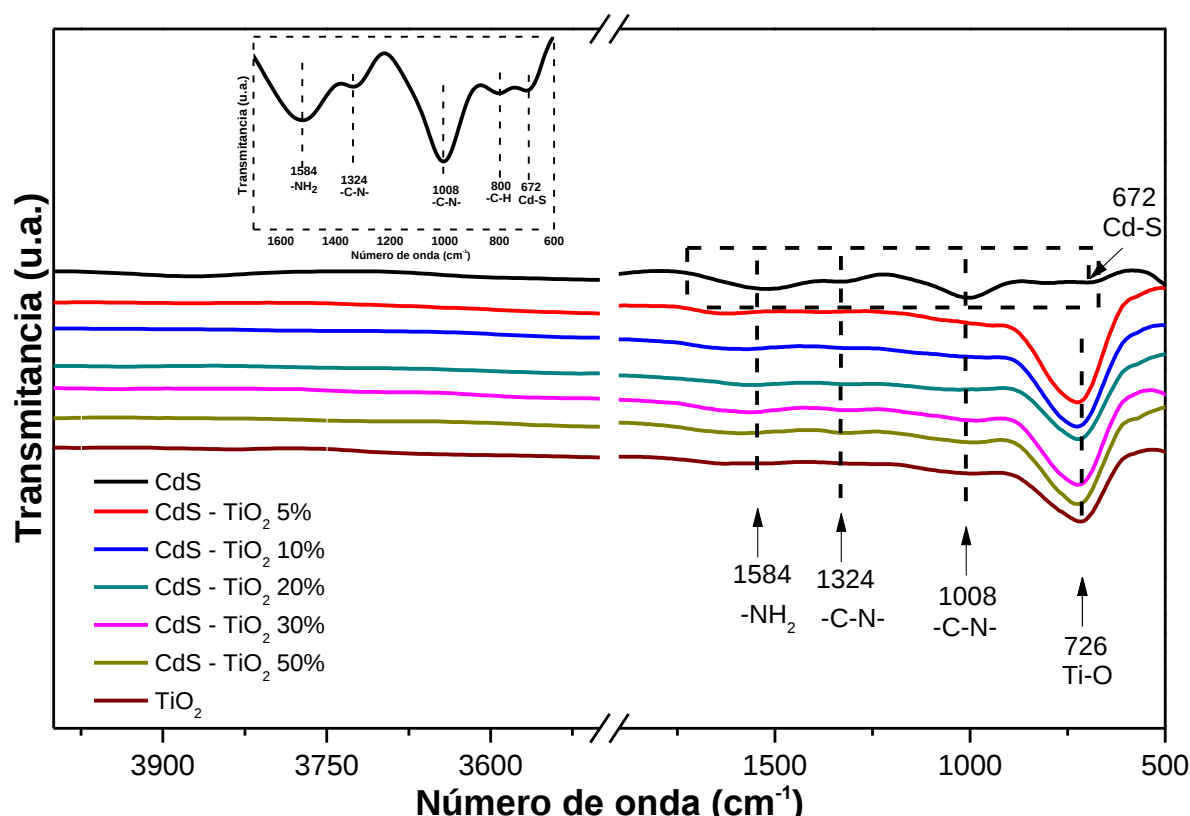


Figura 3.3. Espectros FTIR de los materiales sintetizados por el método de impregnación.

Ampliación de las vibraciones del CdS en el rango de los 600 a 1700 cm⁻¹

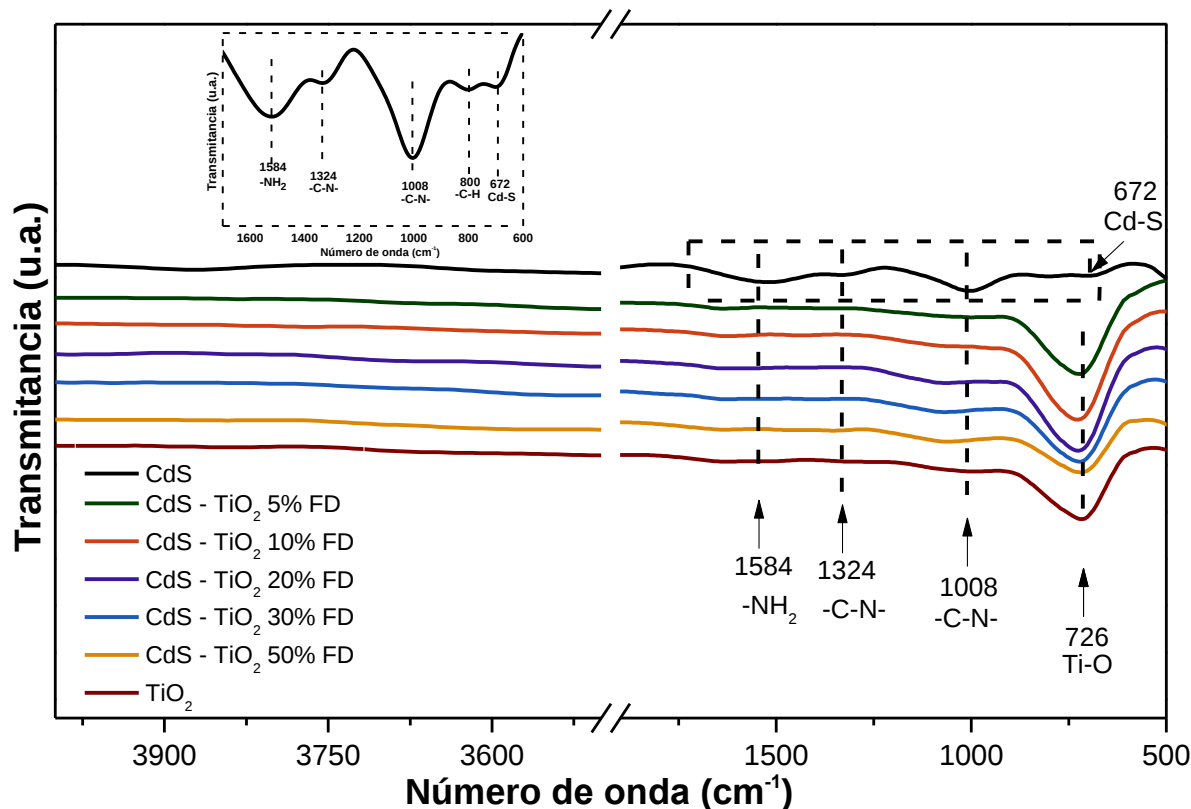


Figura 3.4. Espectros FTIR de los materiales sintetizados por el método de fotodepósito.
Ampliación de las vibraciones del CdS en el rango de los 600 a 1700 cm^{-1}

Los espectros del CdS puro y de los materiales CdS-TiO₂, sintetizados por ambos métodos, presentan señales en regiones cercanas a los 1584, 1324 y 1008 cm^{-1} , características de las vibraciones de estiramiento de -NH₂ y -C-N-, respectivamente, provenientes de la etilendiamina utilizada como templador para obtener el CdS en fase hexagonal compacta [118, 119].

3.4.- Propiedades texturales

En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestra las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales TiO₂ y CdS, respectivamente. Estas corresponden a una isoterma de adsorción tipo IVa característica de materiales mesoporosos.

El TiO_2 presenta un lazo de histéresis tipo H1 característico de materiales porosos formados por partículas atravesadas por canales cilíndricos o por agregados o aglomerados de partículas esferoides con poros de tamaño y forma uniforme [106].

Para el material CdS, presenta un lazo de histéresis tipo H3 (figura 3.6), característico de agregados no rígidos de partículas similares a placas no uniformes. [106].

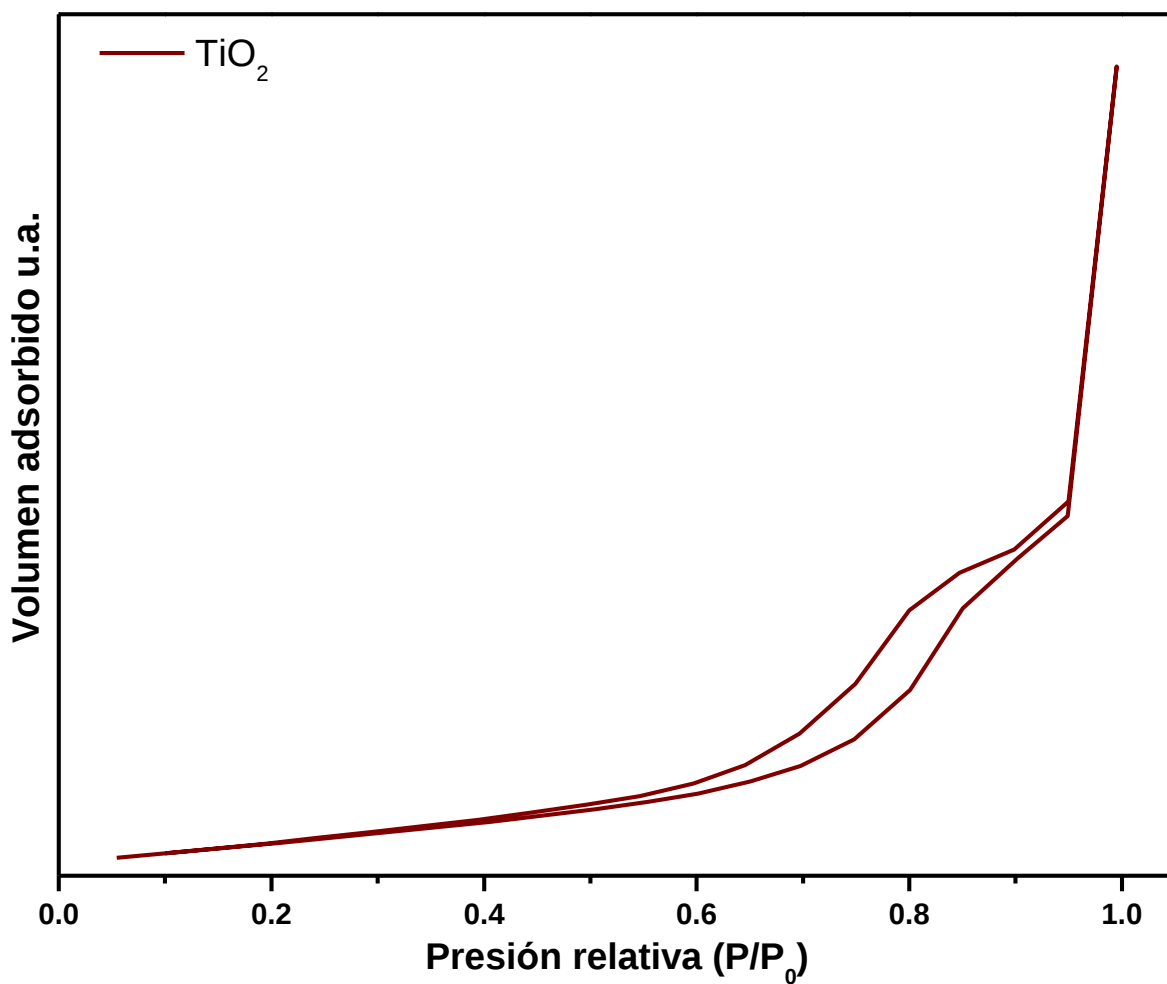


Figura 3.5. Isotherma de adsorción-desorción del TiO_2

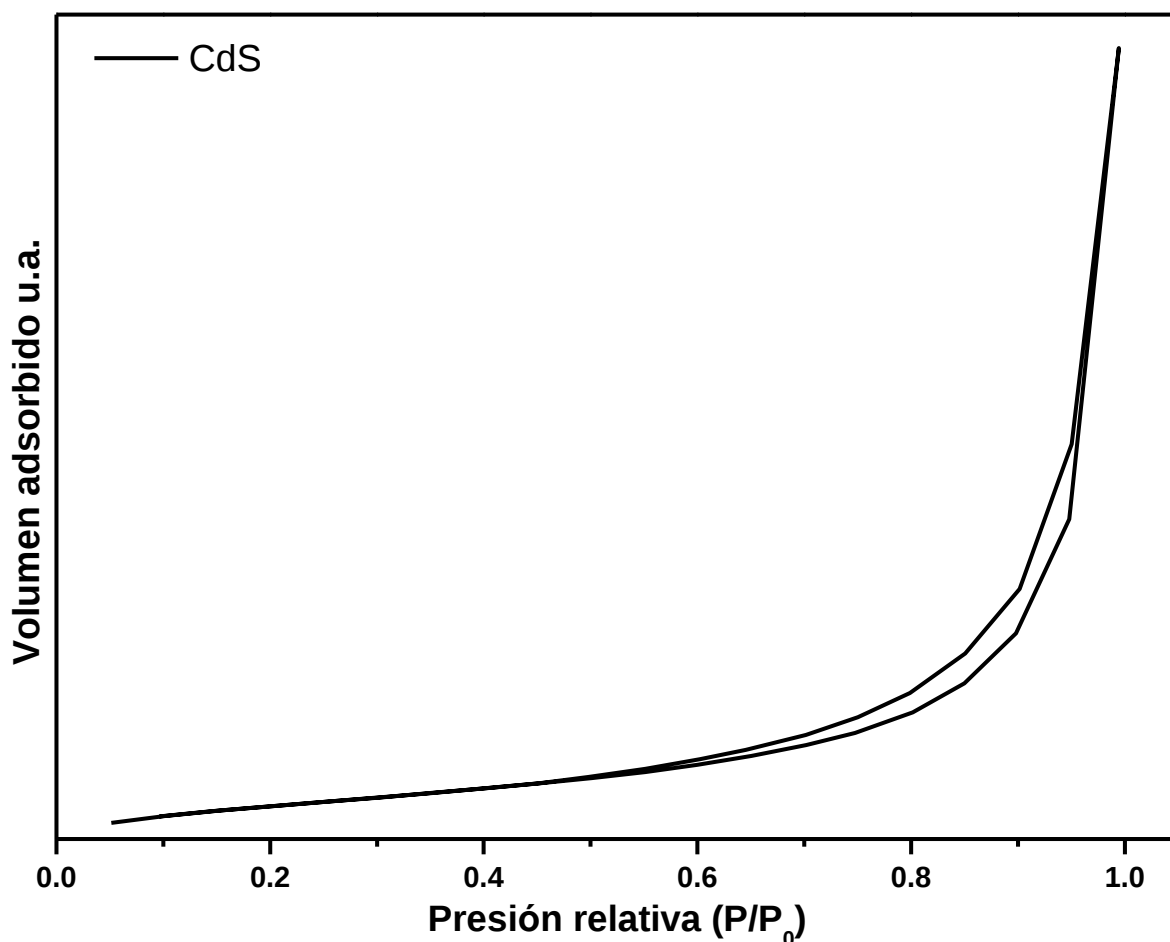


Figura 3.6. Isotherma de adsorción-desorción del CdS

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales CdS-TiO₂ sintetizados por el método de impregnación se muestran en las figuras 3.7.

Como se puede observar, la isoterma característica de estos materiales es tipo IVa, típica de materiales mesoporosos. El lazo de histéresis de los materiales CdS-TiO₂ al 5, 10 y 20% de CdS, son tipo H1, similar al lazo de histéresis que presenta el TiO₂, esto podría deberse a que el CdS se encuentra mejor disperso en el TiO₂. Para los materiales CdS-TiO₂ con 30 y 50% de contenido de CdS, se presenta un lazo de histéresis tipo H3, característico de agregados no rígidos de partículas similares a placas no uniformes. Este tipo de histéresis es debido a que se tiene una mayor cantidad de CdS cubriendo al TiO₂.

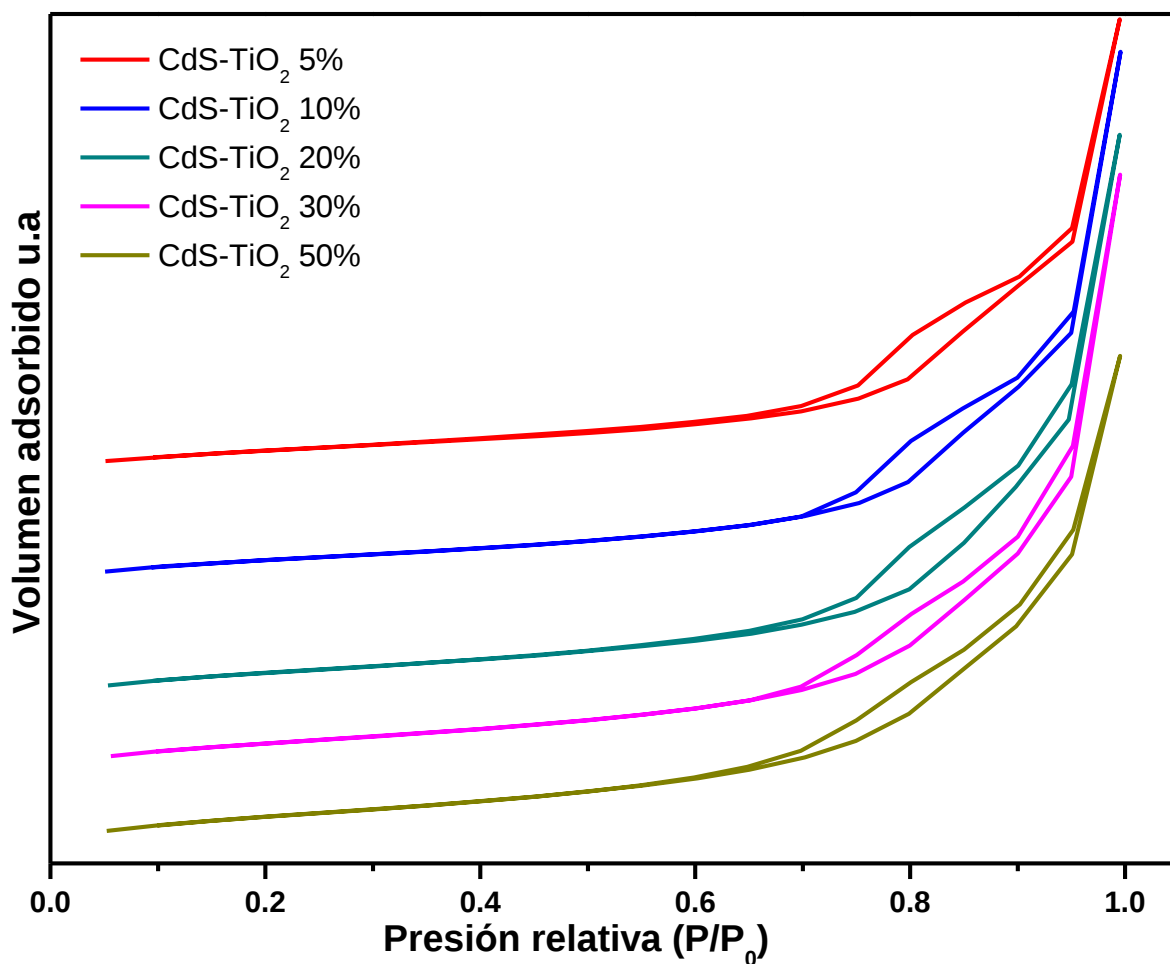


Figura 3.7. Isothermas adsorción-desorción de los materiales sintetizados por el método impregnación

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales CdS-TiO₂ sintetizados por el método de fotodepósito se muestran en la figura 3.8.

La isoterma característica de estos materiales es tipo IVa, típica de materiales mesoporosos. El lazo de histéresis de los materiales CdS-TiO₂ al 5 y 10% de CdS, son tipo H1, similar al lazo de histéresis que presenta el TiO₂. Para los materiales CdS-TiO₂ con 20, 30 y 50% de contenido de CdS, se presenta un lazo de histéresis tipo H3, característico de agregados no rígidos de partículas similares a placas no uniformes, esto podría deberse a que, por este método, el CdS no se encuentra bien disperso sobre el TiO₂, formando cúmulos.

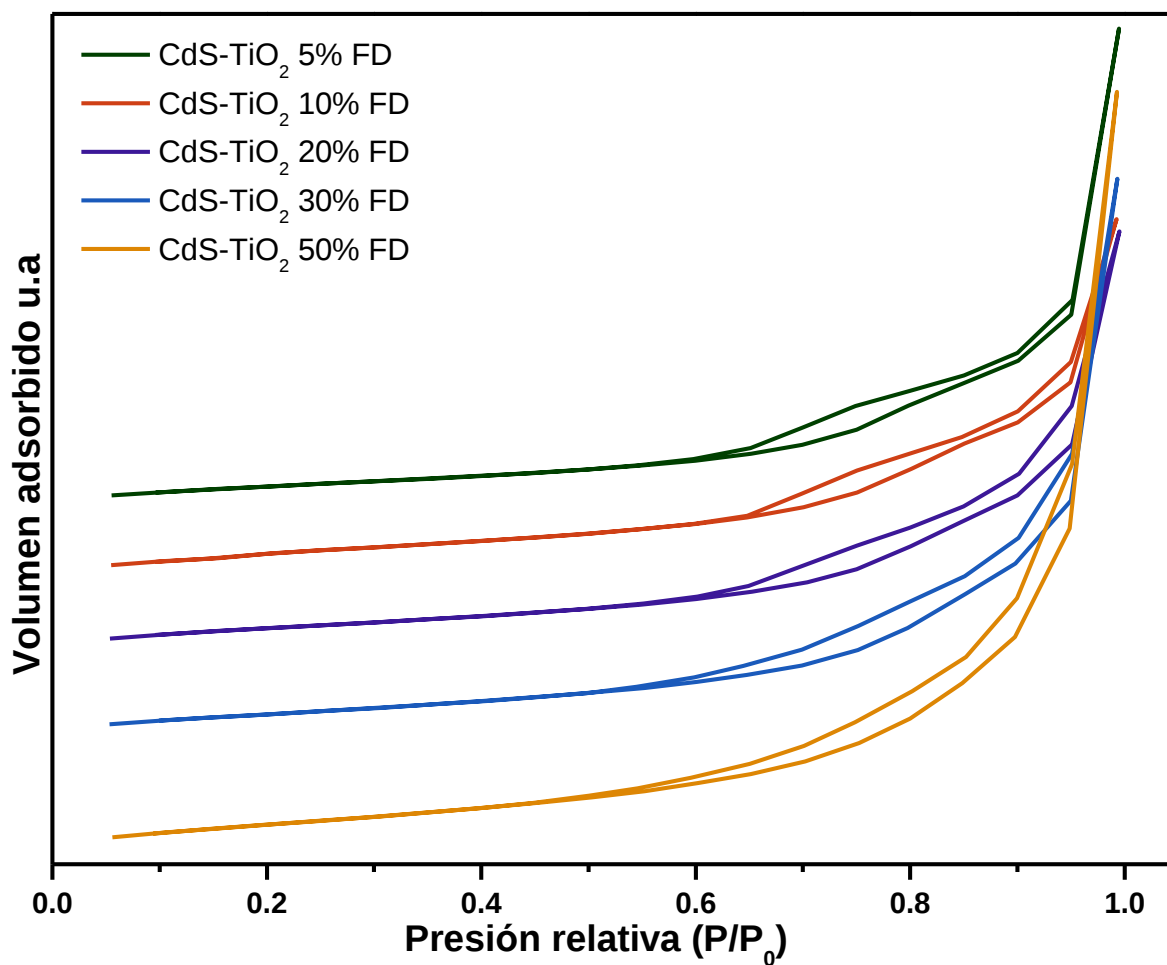


Figura 3.8. Isothermas adsorción-desorción de los materiales sintetizados por el método de fotodepósito.

El área superficial específica de los materiales sintetizados por el método de impregnación y por el método de fotodepósito, se resumen en la tabla 3.4 y 3.5 respectivamente.

Tabla 3.4. Valores de área BET para los materiales sintetizados por el método de impregnación.

Fotocatalizador	Área superficial específica (m ² /g)
TiO ₂	51
CdS-TiO ₂ 5%	65
CdS-TiO ₂ 10%	72
CdS-TiO ₂ 20%	83
CdS-TiO ₂ 30%	88
CdS-TiO ₂ 50%	93
CdS	152

Tabla 3.5. Valores de área BET para los materiales sintetizados por el método de fotodepósito.

Fotocatalizador	Área superficial específica (m ² /g)
TiO ₂	51
CdS-TiO ₂ 5% FD	69
CdS-TiO ₂ 10% FD	82
CdS-TiO ₂ 20% FD	87
CdS-TiO ₂ 30% FD	92
CdS-TiO ₂ 50% FD	115
CdS	152

Al comparar las áreas superficiales de los materiales sintetizados por ambos métodos, podemos observar que los materiales sintetizados por el método de fotodepósito, presentan mayor área con respecto a los materiales sintetizados por el método de impregnación. Esto podría estar indicando que al sintetizar los materiales por el método de impregnación, las nanofibras de sulfuro de cadmio, en su mayoría, se encuentran dispersas sobre las partículas de TiO₂, (ver figura 3.14b) y utilizando el método de fotodepósito, las nanofibras de sulfuro de cadmio podrían estar formando aglomerados sobre el TiO₂, aumentando el área superficial de los materiales sintetizados por el método de fotodepósito.

3.5.- Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa.

En la figura 3.9 se presentan los espectros de absorción UV-Vis para los materiales (CdS-TiO₂) sintetizados por el método de impregnación, así como del CdS y TiO₂. Como se puede observar, los materiales CdS-TiO₂ al 5%, 10%, 20%, 30%, 50% de CdS y el CdS presentan un borde de absorción en la región del visible de 500 nm, correspondiente a la absorción característica del CdS [120, 121]. Para los materiales TiO₂, CdS-TiO₂ al 5% y 10%, se presenta un borde de absorción en la región del UV, aproximadamente de 380 nm [122, 123]. Este borde de absorción no se presenta en los materiales CdS-TiO₂ al 20%, 30%, 50% de CdS y CdS sólo.

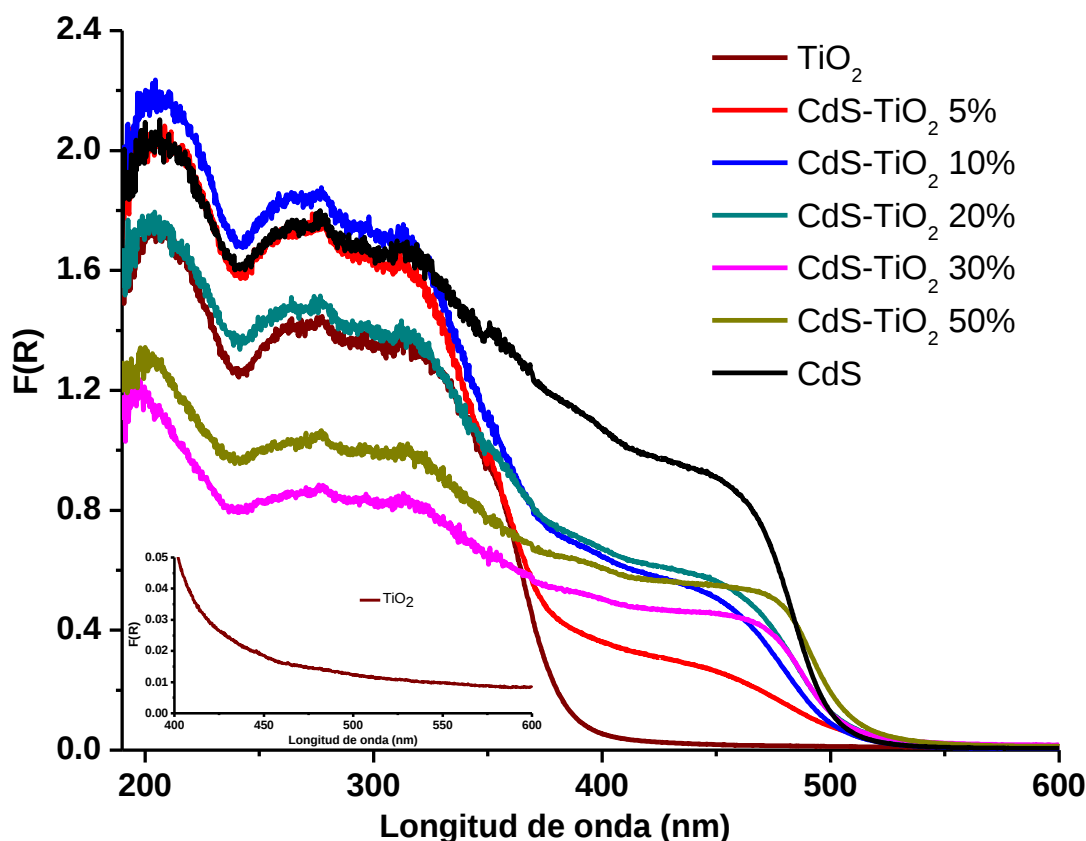


Figura 3.9 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los materiales sintetizados por el método de impregnación. Ampliación del borde de absorción del TiO₂ en la región 400 - 600 nm.

Para los materiales sintetizados por el método de fotodepósito CdS-TiO₂ FD al 5%, 10%, 20%, 30%, 50% de CdS, los espectros de absorción (figura 3.10) muestran que los materiales presentan un borde de absorción en la región del visible entre 500 nm, correspondiente a la absorción característica del CdS, y un borde de absorción en la región del UV, aproximadamente de 380 nm, correspondiente al TiO₂. Comparando estos espectros con los espectros de los materiales sintetizados por el método de impregnación, se observa que los materiales por impregnación presentan una mayor absorción en la región del UV.

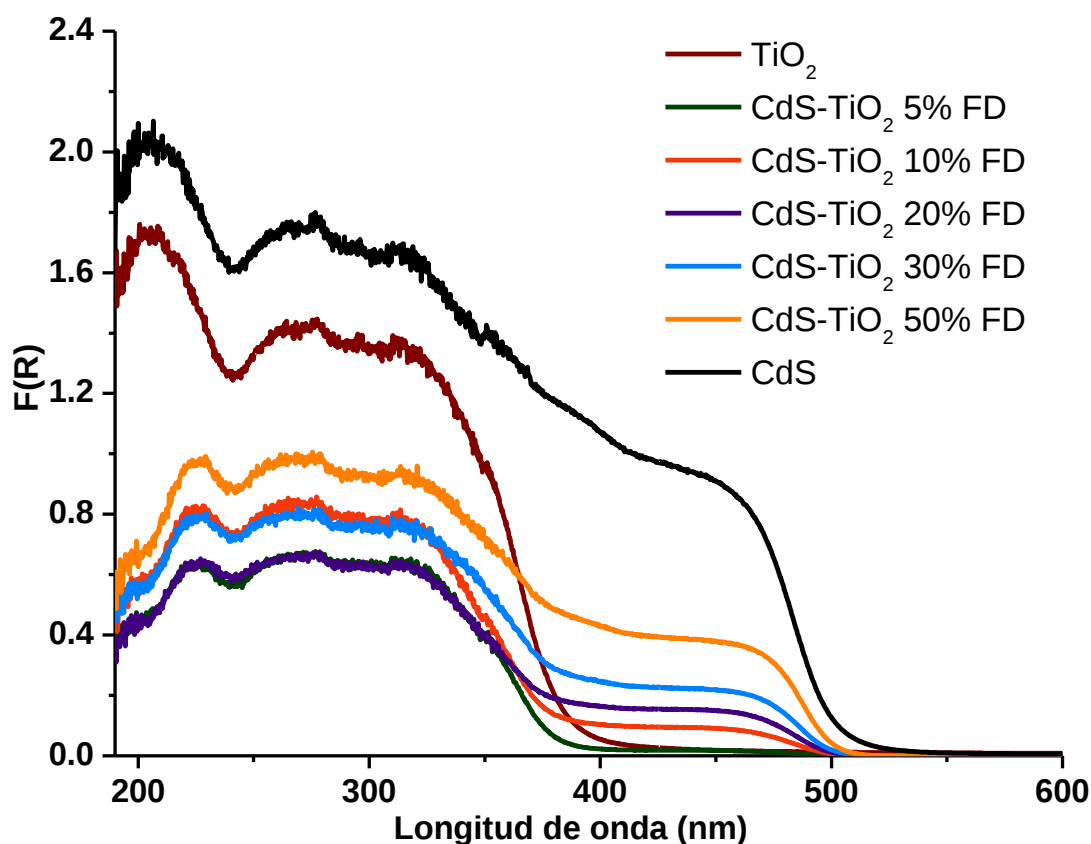


Figura 3.10 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los materiales sintetizados por fotodepósito.

La ampliación del espectro del TiO₂, presenta una absorción en la región del visible, relacionada con cantidades de carbono en el TiO₂, provenientes de n-butanol utilizado como solvente en la síntesis [124].

Para determinar el ancho de banda prohibida de los materiales sintetizados por el método de impregnación (CdS-TiO_2), fotodepósito (CdS-TiO_2 FD), sulfuro de cadmio y óxido de titanio, los datos fueron corregidos usando la función de Kubelka - Munk (figuras 3.11, 3.12 y 3.13). Esta se obtuvo mediante la ecuación 6:

$$[F(R) * hv]^2$$

Dónde:

$F(R)$: es la función de Kubelka-Munk

hv : es la energía del fotón

$n = 2$: transiciones directas permitidas

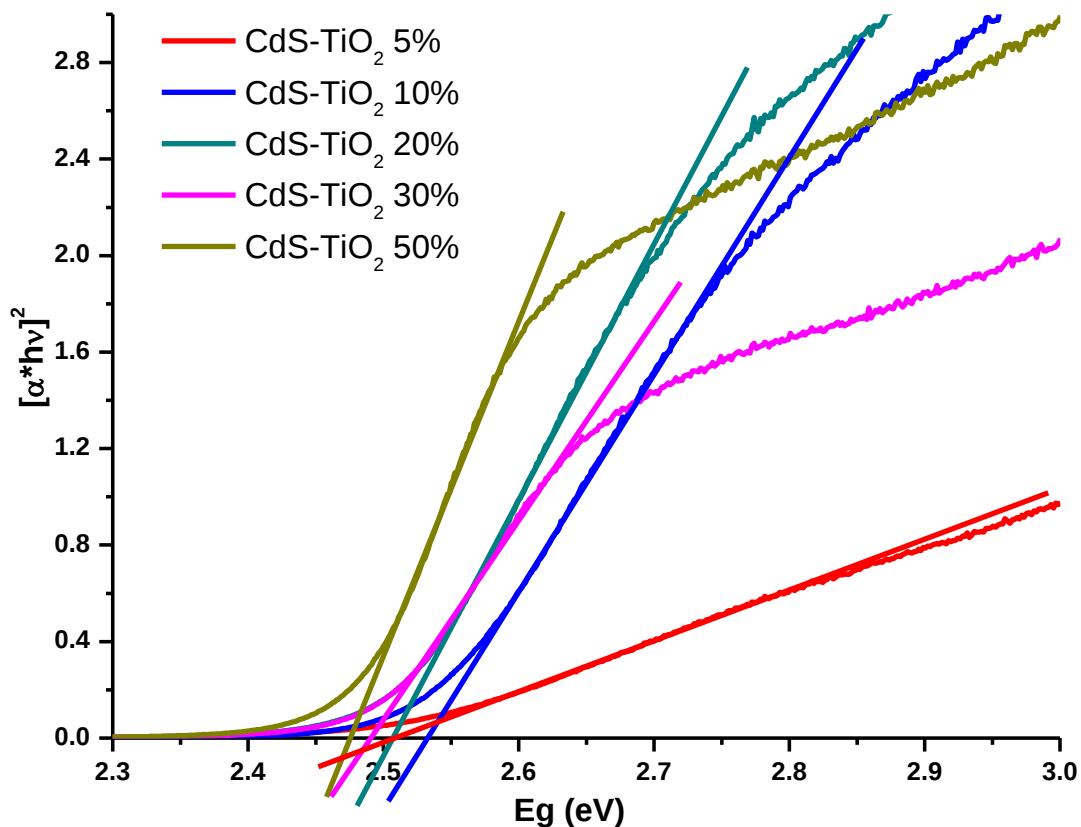


Figura 3.11 Gráficas de Tauc para la determinación de la E_g de los materiales sintetizados por el método de impregnación.

Para estos materiales se puede observar que la energía de banda prohibida se encuentra en un intervalo de 2.45 y 2.55 eV. Las energías de banda prohibida para estos materiales se muestran en la tabla 3.6.

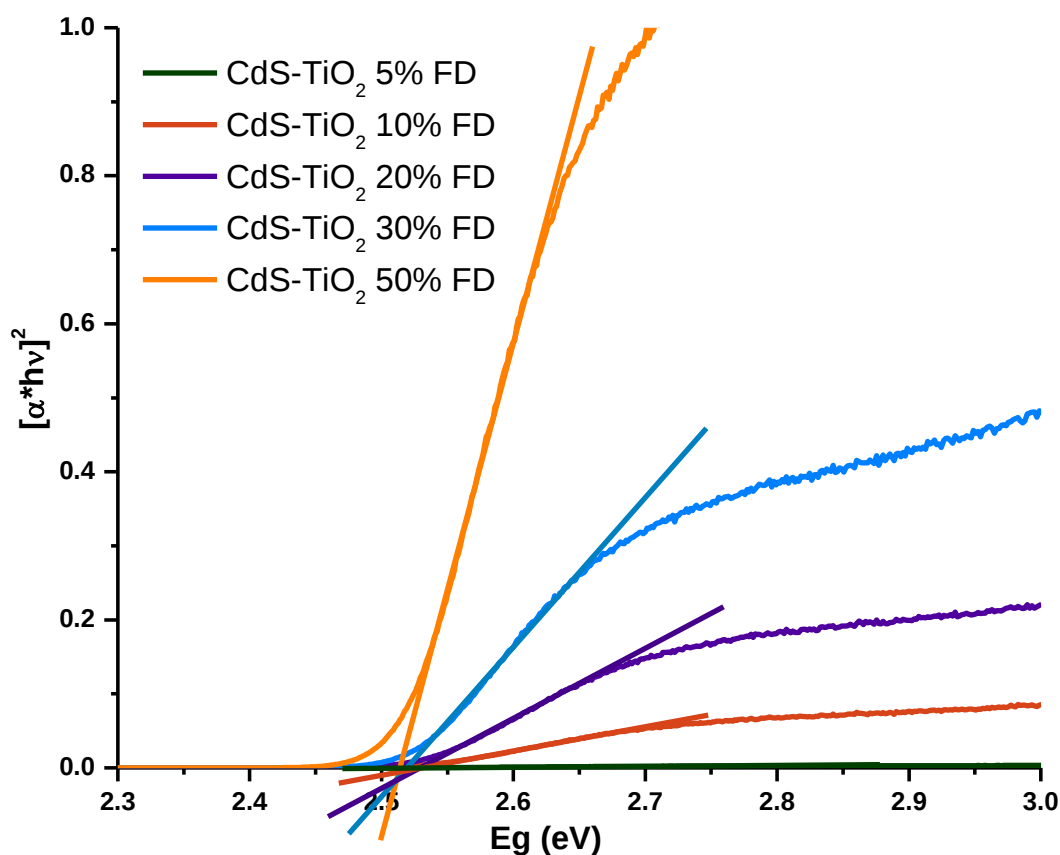


Figura 3.12 Gráficas de Tauc para la determinación de la E_g de los materiales sintetizados por el método de fotodeposición

Para estos materiales se puede observar que la energía de banda prohibida se encuentra en un intervalo de 2.50 a 2.55 eV. Las energías de banda prohibida para estos materiales se muestran en la tabla 3.6.

Los datos corregidos para los materiales CdS y TiO₂ usando la función de Kubelka - Munk se muestran en la figura 3.13. Como se observa, el material CdS presenta una energía de banda prohibida aproximada de 2.52 eV y para el TiO₂ una energía de banda prohibida aproximada de 3.32 eV, muy similar a valores reportados, 2.59 eV para el CdS [125] y 3.28 eV para el TiO₂ [126].

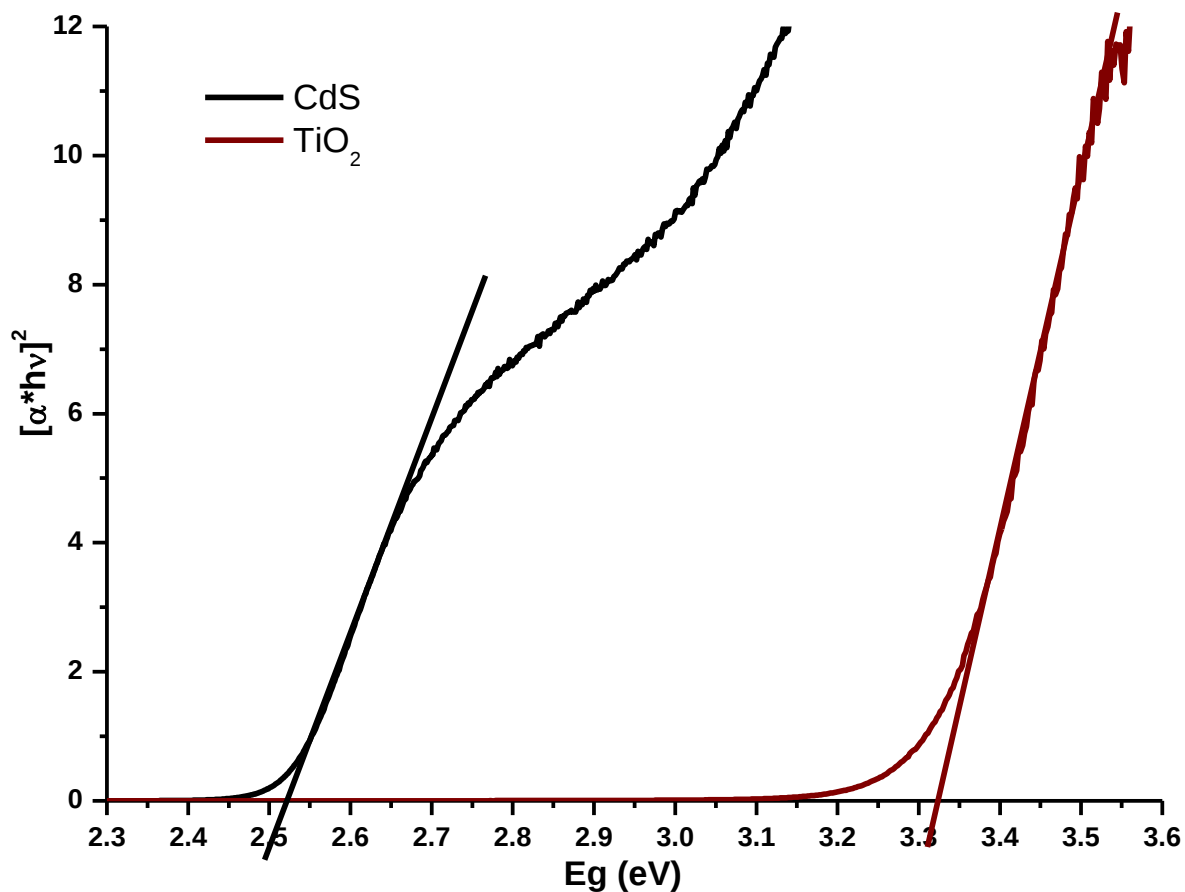


Figura 3.13 Gráficas de Tauc para la determinación de la E_g de los materiales CdS y TiO_2

Tabla 3.6. Energía de banda prohibida de los materiales sintetizados por el método de impregnación, fotodepósito, CdS y TiO_2 .

Fotocatalizador	E_g (eV)	
	Impregnación	Fotodepósito
CdS	2.521	2.521
CdS- TiO_2 5%	2.508	2.521
CdS- TiO_2 10%	2.532	2.530
CdS- TiO_2 20%	2.507	2.528
CdS- TiO_2 30%	2.491	2.519
CdS- TiO_2 50%	2.475	2.513
TiO_2	3.323	3.323

3.6.- Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental

Las imágenes de los materiales TiO_2 , CdS-TiO_2 20% y CdS , se obtuvieron por SEM y se muestran en la figura 3.14. En el caso del TiO_2 después de ser calcinado a 500°C , muestra la formación de conglomerados (figura 3.14 a). En la figura 3.14 b, para el material CdS-TiO_2 20%, se observa el cambio de morfología de una superficie “limpia” con pequeñas segregaciones de partículas semiesféricas a una superficie más rugosa con segregación superficial de pequeñas partículas fibrosas (correspondientes al CdS), cuando se impregna CdS sobre el TiO_2 .(figura 3.14b). Para el CdS (figura 3.14c), se obtienen nanofibras. Las imágenes 3.14a y 3.14b, se obtuvieron con una ampliación de 50 000 veces y la imagen 3.14c con una ampliación de 200 000 veces del tamaño original.

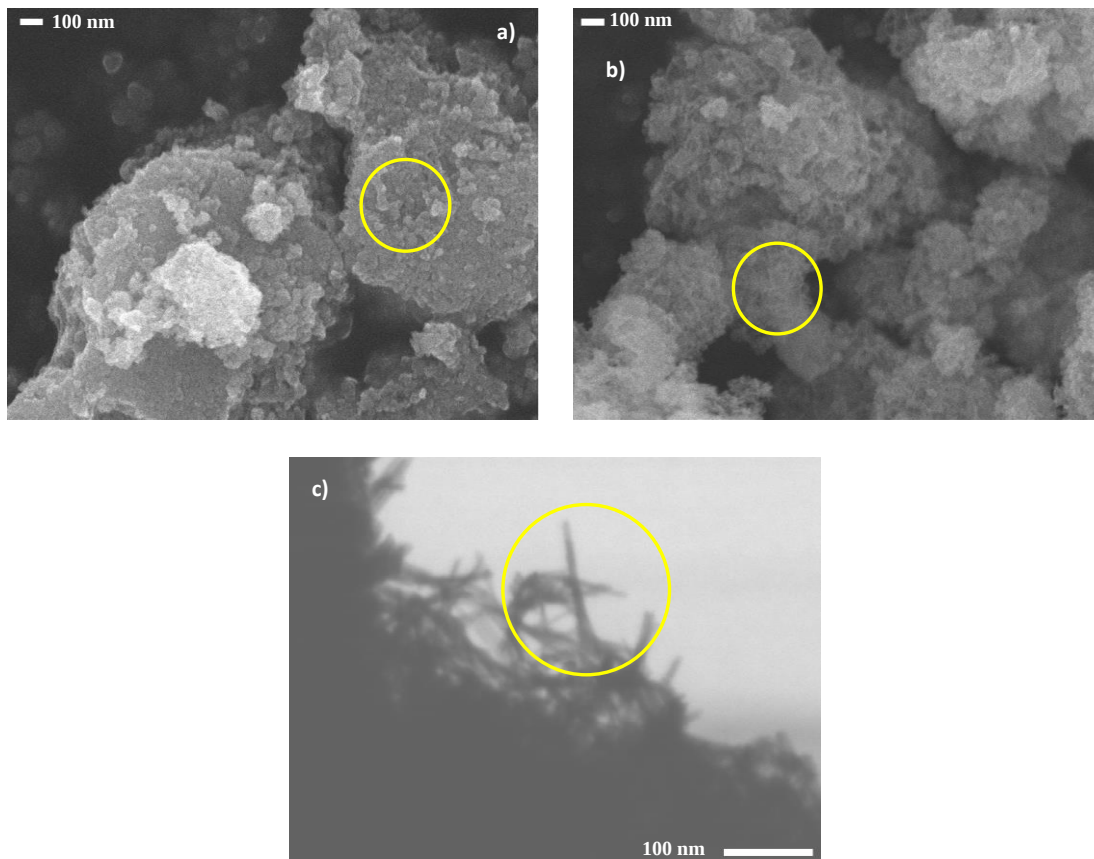


Figura 3.14 Imágenes SEM de a) TiO_2 , b) CdS-TiO_2 20% y c) CdS

Mediante energía dispersiva de rayos x (EDS), se cuantificó la composición del CdS y TiO₂ en el material CdS-TiO₂ 20% por el método de impregnación (tabla 3.7).

Tabla 3.7. Análisis elemental por EDS para el material CdS-TiO₂ 20% sintetizado por el método de impregnación

Impregnación CdS-TiO ₂ 20%			
Elemento	Contenido (% en peso)	Compuesto	Contenido (% en peso)
Cd	17.47	CdS	21.35
S	3.88		
Ti	46.78	TiO ₂	78.65
O	31.87		

De acuerdo a los valores obtenidos, el contenido de CdS es muy cercano a lo esperado teóricamente. Además, estos resultados son similares con los obtenidos por análisis elemental por fluorescencia dispersiva de rayos x (tabla 3.1), donde se obtuvieron los siguientes resultados CdS: 22.0% y TiO₂: 78.0%.

3.7.- Espectroscopía de fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia (PL) se puede utilizar para investigar los procesos de migración, transferencia y recombinación de los pares electrón - hueco fotogenerados en los semiconductores. La baja intensidad de emisión en los espectros obtenidos significa una baja recombinación de los pares electrones-huecos generados, resultando en una mayor actividad fotocatalítica [127].

Los espectros de fotoluminiscencia de los materiales CdS-TiO₂ sintetizados por el método de impregnación, fotodepósito y CdS se muestran en las figuras 3.15 y 3.16. Como se puede observar, presentan un pico de emisión cercano a los 530 nm atribuible a la recombinación de electrones atrapados en vacancias de azufre con los huecos en la banda de valencia del CdS [128]. Aunado a esto, se presenta un pico de emisión cerca de 470 nm, el cual está relacionado con diferentes defectos intrínsecos en la red del TiO₂ tales como, vacancias de oxígeno, vacancias de titanio y defectos intersticiales [129] [130] [131] [132].

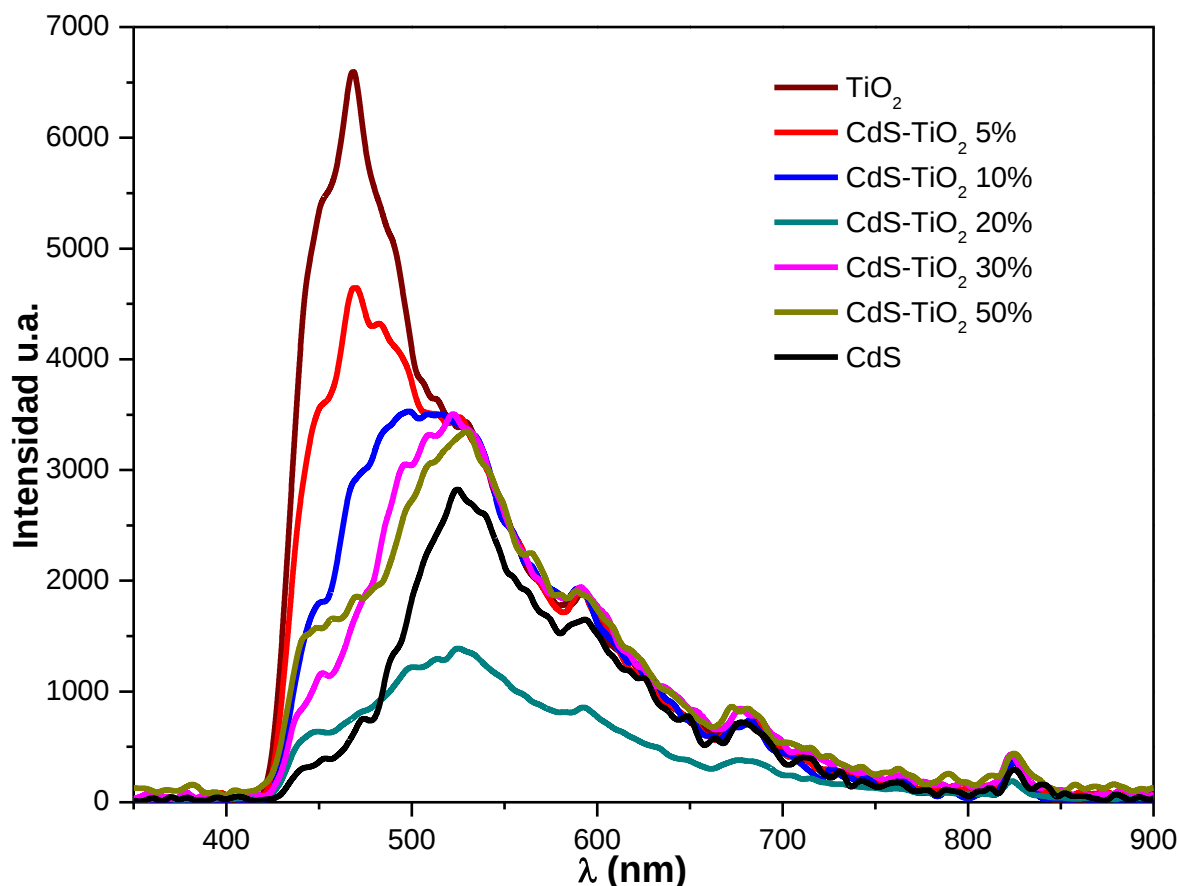


Figura 3.15 Espectros de fotoluminiscencia para los materiales sintetizados por el método de impregnación.

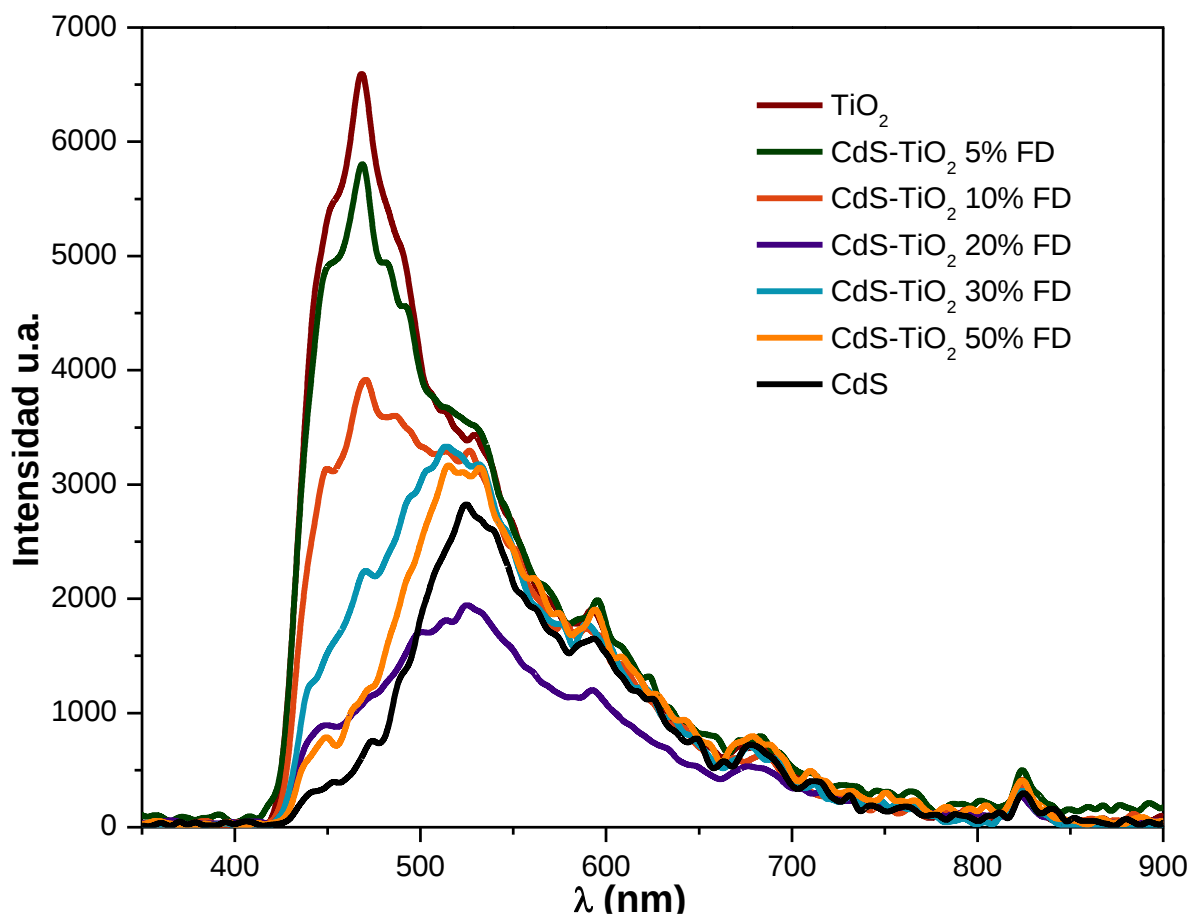


Figura 3.16 Espectros de fotoluminiscencia para los materiales sintetizados por el método de fotodepósito.

Para los materiales sintetizados por el método de impregnación y fotodepósito, el material que presenta una menor emisión del pico a una longitud de onda de 530 nm es el material CdS-TiO₂ 20% para ambos métodos de síntesis. Esta disminución de intensidad estaría indicando que al acoplar 20% de CdS sobre TiO₂ (para ambos métodos), los electrones fotogenerados desde el CdS son transferidos al TiO₂ de manera eficiente, disminuyendo la recombinación del par electrón - hueco para ambos métodos.

Sin embargo, al comparar ambos materiales, se observa que el material sintetizado por el método de fotodepósito (CdS-TiO_2 20 % FD), presenta una intensidad mayor comparada con el material sintetizado por el método de impregnación (CdS-TiO_2 20 %), figura 3.17. Esto puede atribuirse a una distribución no homogénea de las nanofibras de CdS en las nanoesferas de TiO_2 al sintetizar los materiales por el método de fotodepósito.

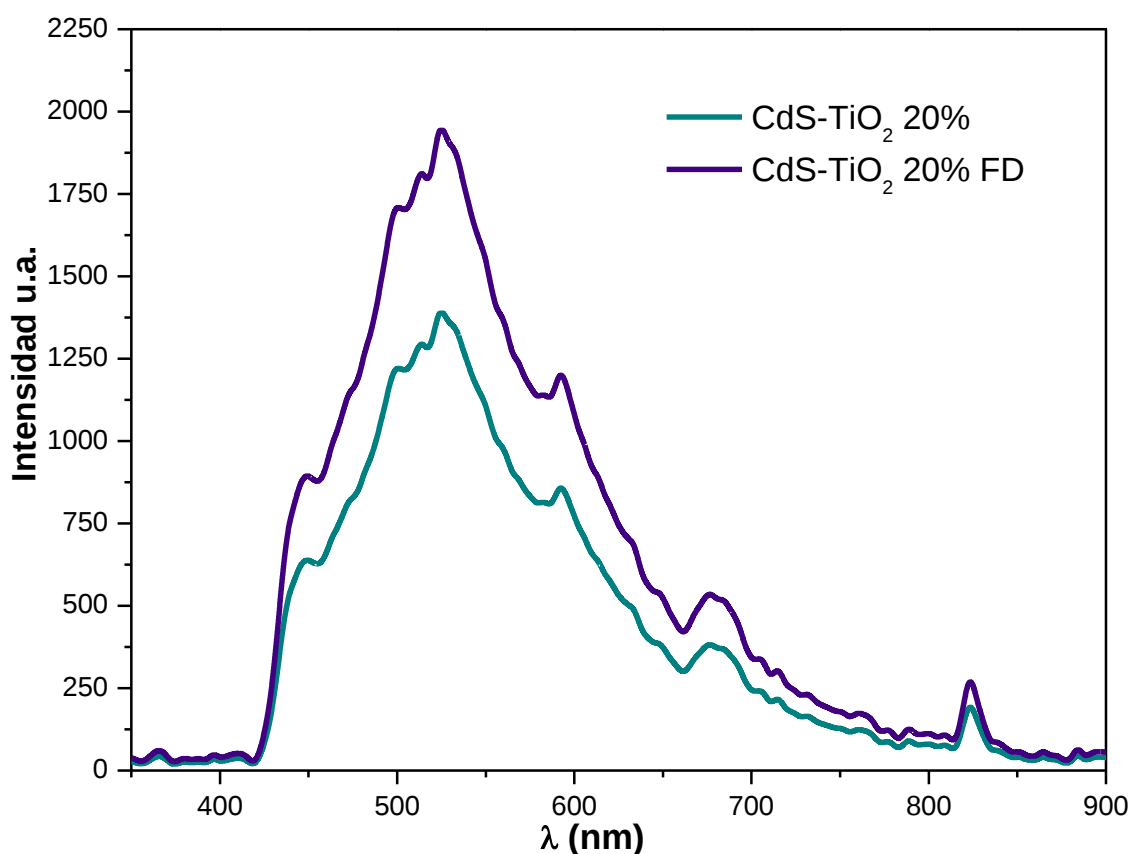


Figura 3.17 Comparación de los espectros de fotoluminiscencia para los materiales CdS-TiO_2 20% sintetizado por impregnación y CdS-TiO_2 20% FD sintetizados por fotodepósito.

3.8.- Actividad fotocatalítica de los materiales

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados por el método de impregnación bajo la luz visible, se muestran en la figura 3.18, utilizando 50 mg de catalizador.

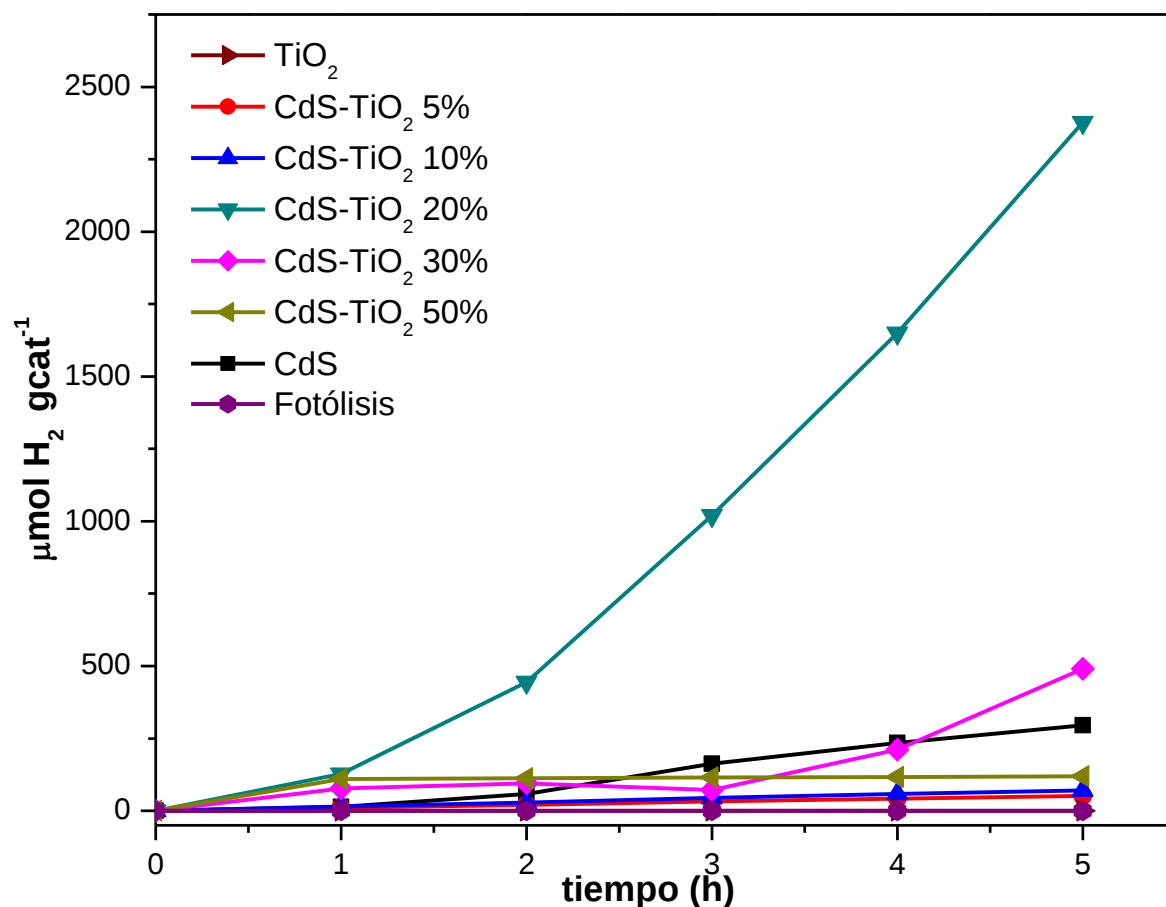


Figura 3.18. Producción de H_2 de los materiales CdS-TiO_2 sintetizados por el método de impregnación, en presencia de luz visible, utilizando 4 lámparas LED $\lambda = 450 \text{ nm}$.

En la figura anterior se observa que el material con mejor actividad fotocatalítica es el que contiene 20% en peso de sulfuro de cadmio (CdS-TiO_2 20%).

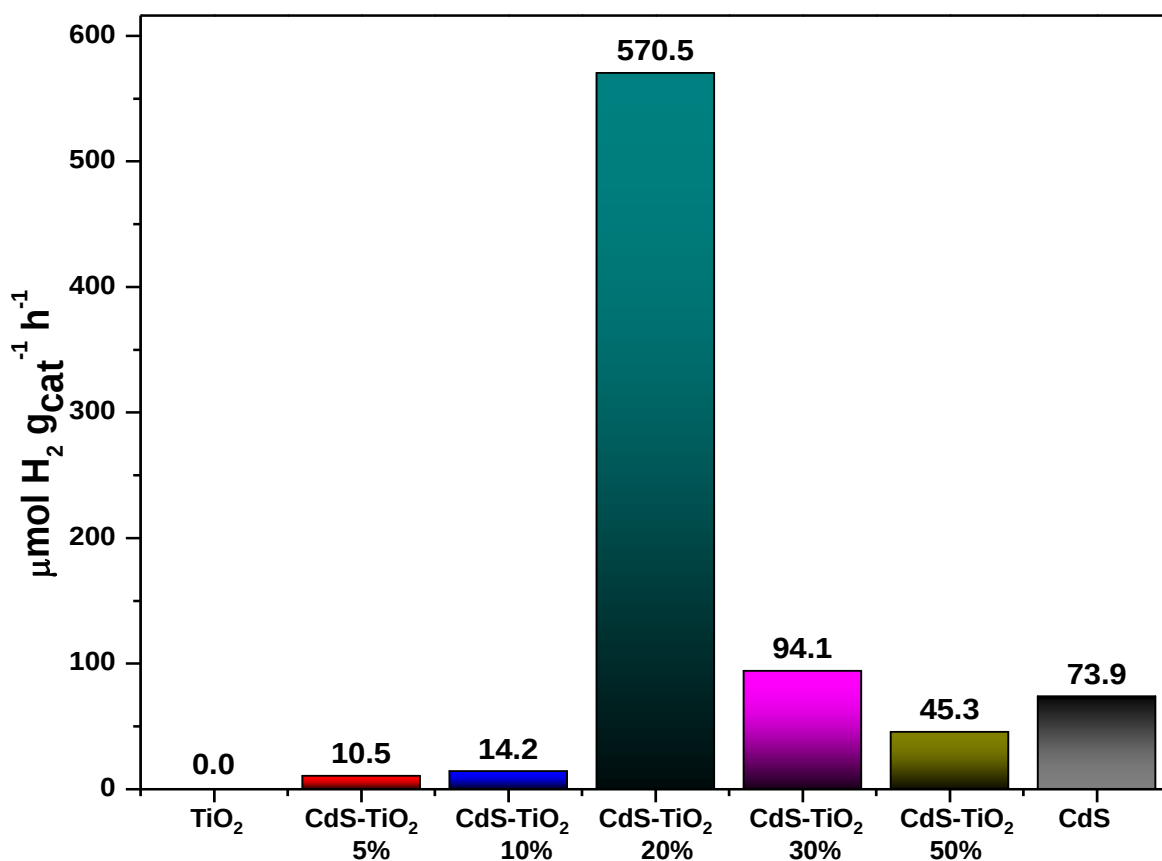


Figura 3.19. Velocidad de producción de H₂ en los materiales CdS-TiO₂ sintetizados por el método de impregnación, en presencia de luz visible, utilizando 4 lámparas LED $\lambda = 450$ nm.

En la figura 3.19, se muestra la velocidad de producción de hidrógeno. Para el material CdS-TiO₂ 20%, la velocidad de producción de H₂ presenta un valor de 570.5 $\mu\text{molH}_2 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ que, comparado con el valor del CdS solo (73.9 $\mu\text{molH}_2 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$), es 7.7 veces mayor. Esto puede deberse que al acoplar 20% de CdS en el TiO₂ hay una mejor dispersión del CdS sobre el TiO₂, mejorando la separación de cargas (electrón – hueco), aumentando la producción de hidrógeno.

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados por el método de fotodepósito bajo luz visible, se muestran en la figura 3.20, utilizando 50 mg de catalizador.

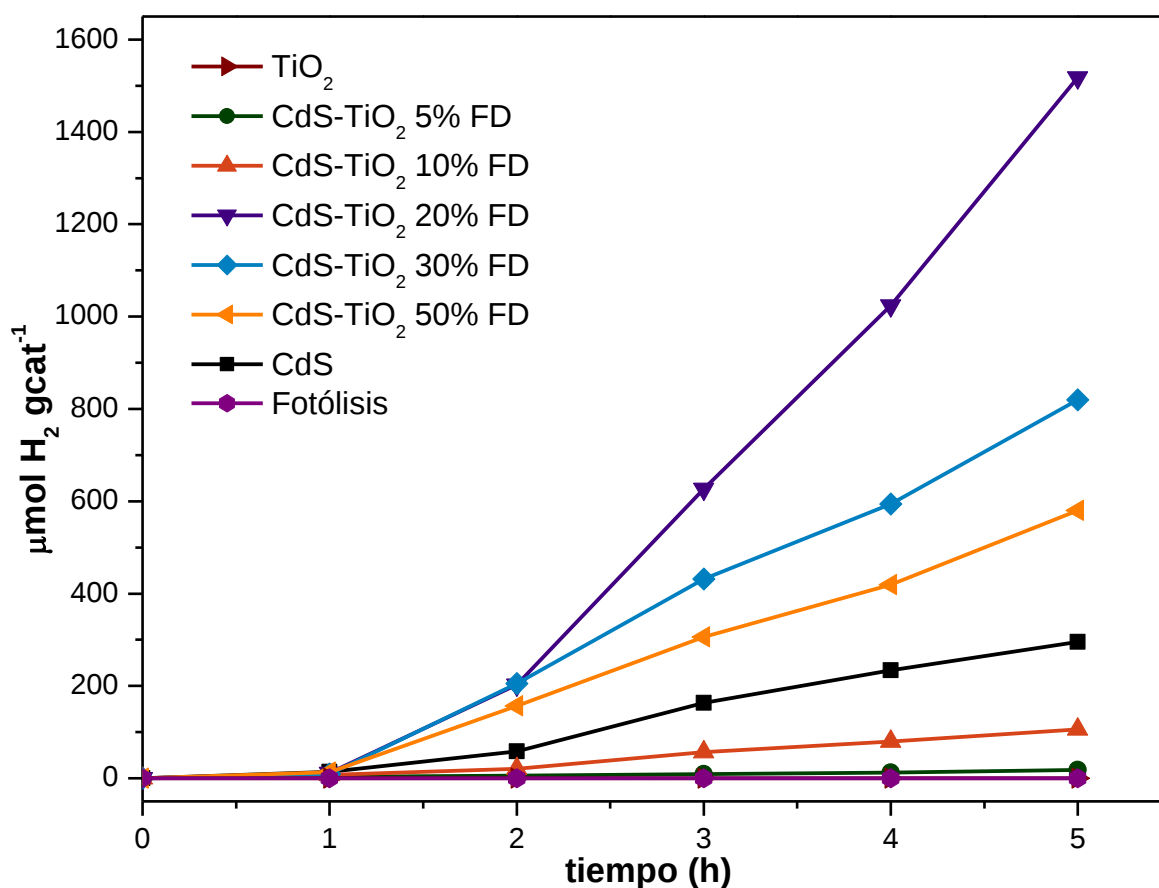


Figura 3.20. Producción de H₂ de los materiales CdS-TiO₂ sintetizados por el método de fotodepósito, en presencia de luz visible, utilizando 4 lámparas LED $\lambda = 450$ nm.

En la figura 3.20 se observa que el material con mejor actividad fotocatalítica es el que contiene 20% en peso de sulfuro de cadmio (CdS-TiO₂ 20% FD). De la misma forma como se presenta en el material sintetizado por el método de impregnación, esta cantidad podría ser una adecuada para tener una buena dispersión del CdS sobre el TiO₂, para mejorar la separación del par electrón-hueco y así, disminuir la recombinación aumentando la actividad fotocatalítica del material.

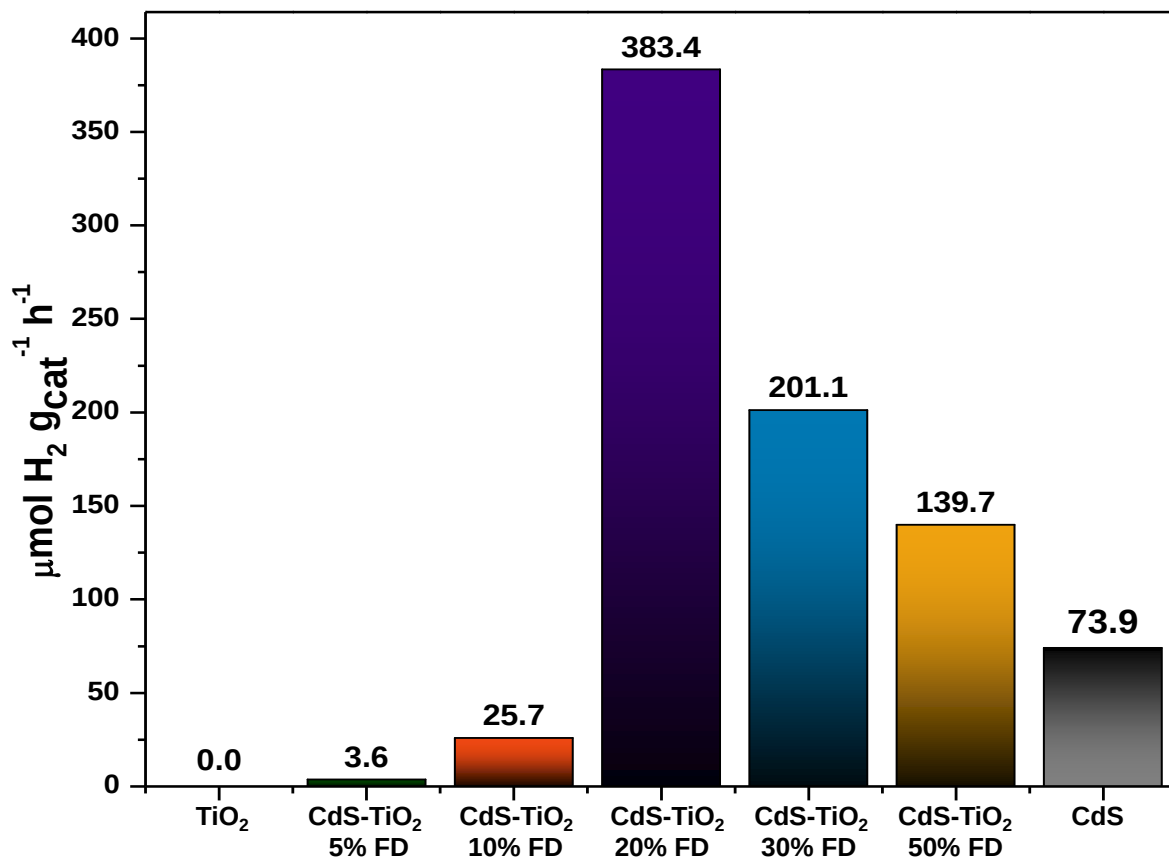


Figura 3.21. Velocidad de producción de H₂ en los materiales CdS-TiO₂ sintetizados por el método de fotodepósito, en presencia de luz visible, utilizando 4 lámparas LED $\lambda = 450$ nm.

En la figura 3.21, se muestra la velocidad de producción de hidrógeno, la cual es de 383.4 $\mu\text{molH}_2 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para el material que contiene 20% en peso de sulfuro de cadmio (CdS-TiO₂ 20% FD), siendo 5.2 veces mayor a la del CdS solo (73.9 $\mu\text{molH}_2 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Al comparar las actividades fotocatalíticas del material CdS-TiO₂ 20% con la del material CdS-TiO₂ 20% FD, se puede concluir que al acoplar una cantidad del 20 % de CdS sobre el TiO₂, para ambos métodos de síntesis, se disminuye la recombinación de cargas, lo cual coincide con los resultados obtenidos en la espectroscopía de fotoluminiscencia, ya que estos materiales son los que presentan una menor intensidad en los espectros obtenidos.

Sin embargo, la actividad fotocatalítica del material sintetizado por el método de impregnación CdS-TiO₂ 20 %, es 0.5 veces mayor comparado con la actividad del material sintetizado por el método de fotodepósito CdS-TiO₂ 20 % FD (570.5 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y 383.4 $\mu\text{mol H}_2 \text{ g cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ respectivamente), figura 3.22. Esto puede atribuirse a una distribución no homogénea de las nanofibras de CdS sobre las nanopartículas de TiO₂ en el material sintetizado por el método de fotodepósito.

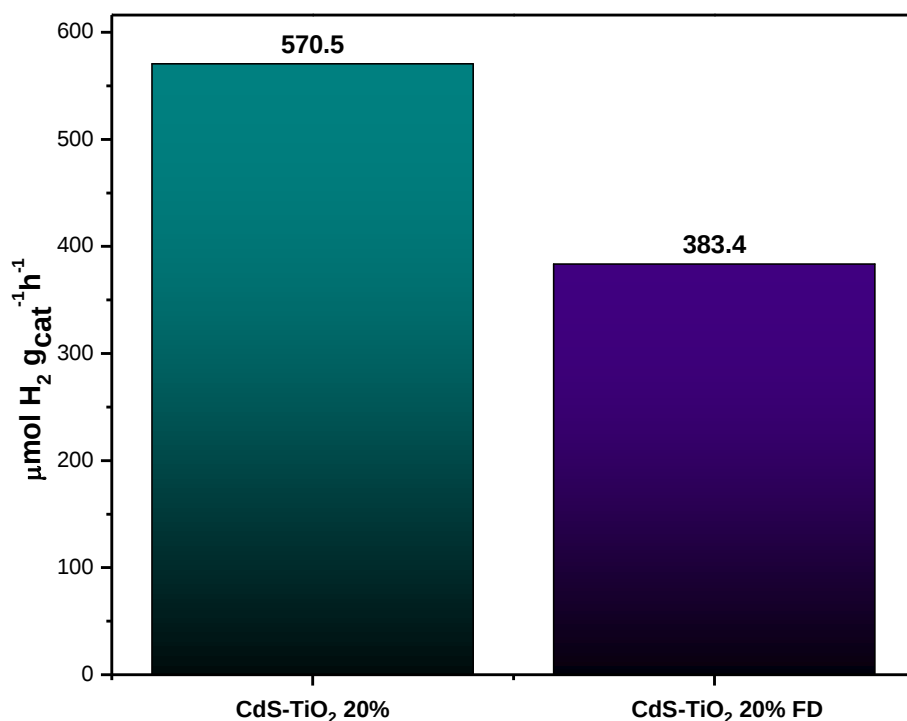


Figura 3.22. Comparación de la velocidad de producción de H₂ entre los materiales CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% FD

La baja actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados por el método de impregnación y fotodepósito con contenidos de 5% y 10% de sulfuro de cadmio, se podría deber a que no se está dando una adecuada separación de cargas. Para los materiales con mayor contenido de sulfuro de cadmio (30% y 50%) el exceso de CdS puede provocar centros de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, sin que se esté dando un adecuado transporte de carga, disminuyendo así la actividad fotocatalítica [133].

El mecanismo propuesto para la actividad fotocatalítica de los materiales CdS-TiO₂ 20 % y CdS-TiO₂ 20 % FD bajo luz visible se muestra en la figura 3.23.

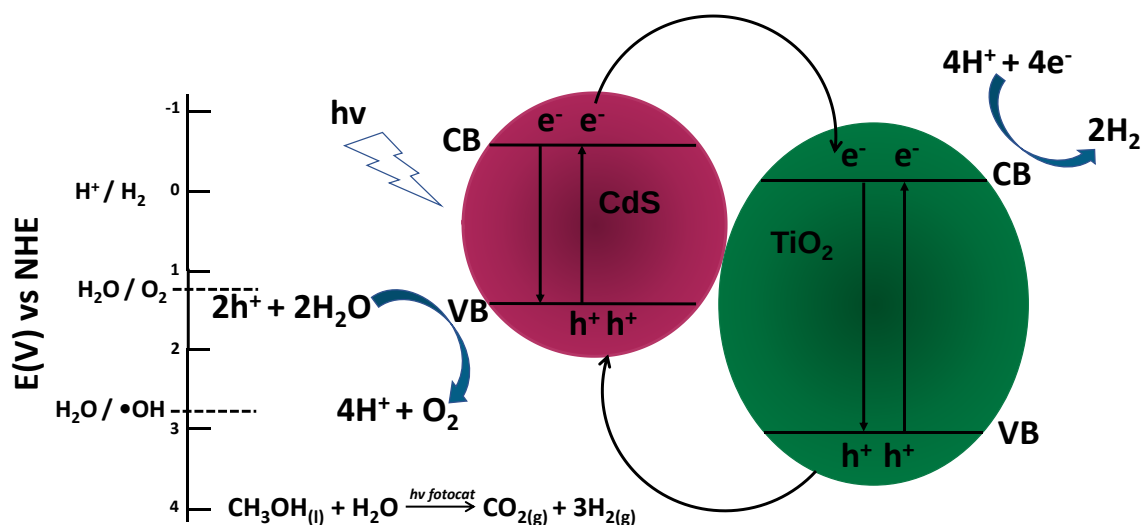


Figura 3.23. Ilustración esquemática de la transferencia de carga en los materiales CdS-TiO₂ 20 % y CdS-TiO₂ 20 % FD bajo luz visible.

Al irradiar el material con luz visible los electrones de la banda de valencia del CdS, son excitados hacia la banda de conducción generándose así el par electrón-hueco. Debido a que la banda de conducción del CdS es más negativa (BC $\approx$ -0.8 eV/NHE) que la banda de conducción del TiO₂ (BC $\approx$ -0.29 eV/NHE) [134], los electrones fotogenerados en la banda de conducción del CdS, se transportarán a la banda de conducción del TiO₂, según el mecanismo tradicional de transporte de cargas en una heterounión, mejorando la separación de cargas y disminuyendo su recombinación [113] [135] [136].

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados por el método de impregnación bajo luz ultravioleta se presenta en la figura 3.24, utilizando 50 mg de catalizador.

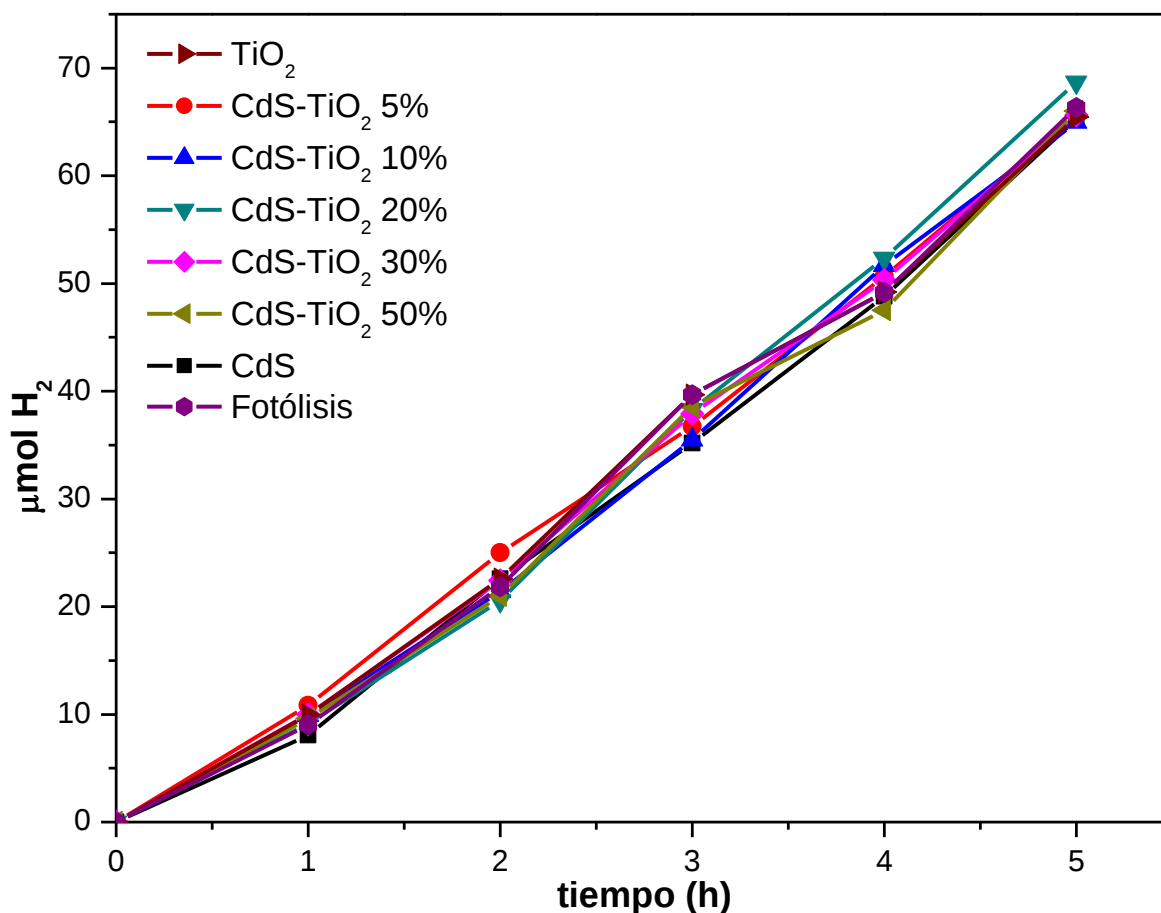


Figura 3.24. Producción de H_2 de los materiales CdS-TiO_2 sintetizados por el método de impregnación, usando una lámpara de luz UV y 50 mg de catalizador

En la figura anterior, se puede observar que los materiales sintetizados por el método de impregnación, en general, no presenta una buena actividad fotocatalítica en presencia de luz UV, pues el hidrógeno producido es debido a la fotólisis ($66.35 \mu\text{mol H}_2$). Esto podría deberse a que las nanofibras de CdS , se encuentran dispersas sobre el TiO_2 , disminuyendo la absorción de la luz UV.

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados por el método de fotodepósito bajo luz UV se presenta en la figura 3.25, utilizando 50 mg de catalizador.

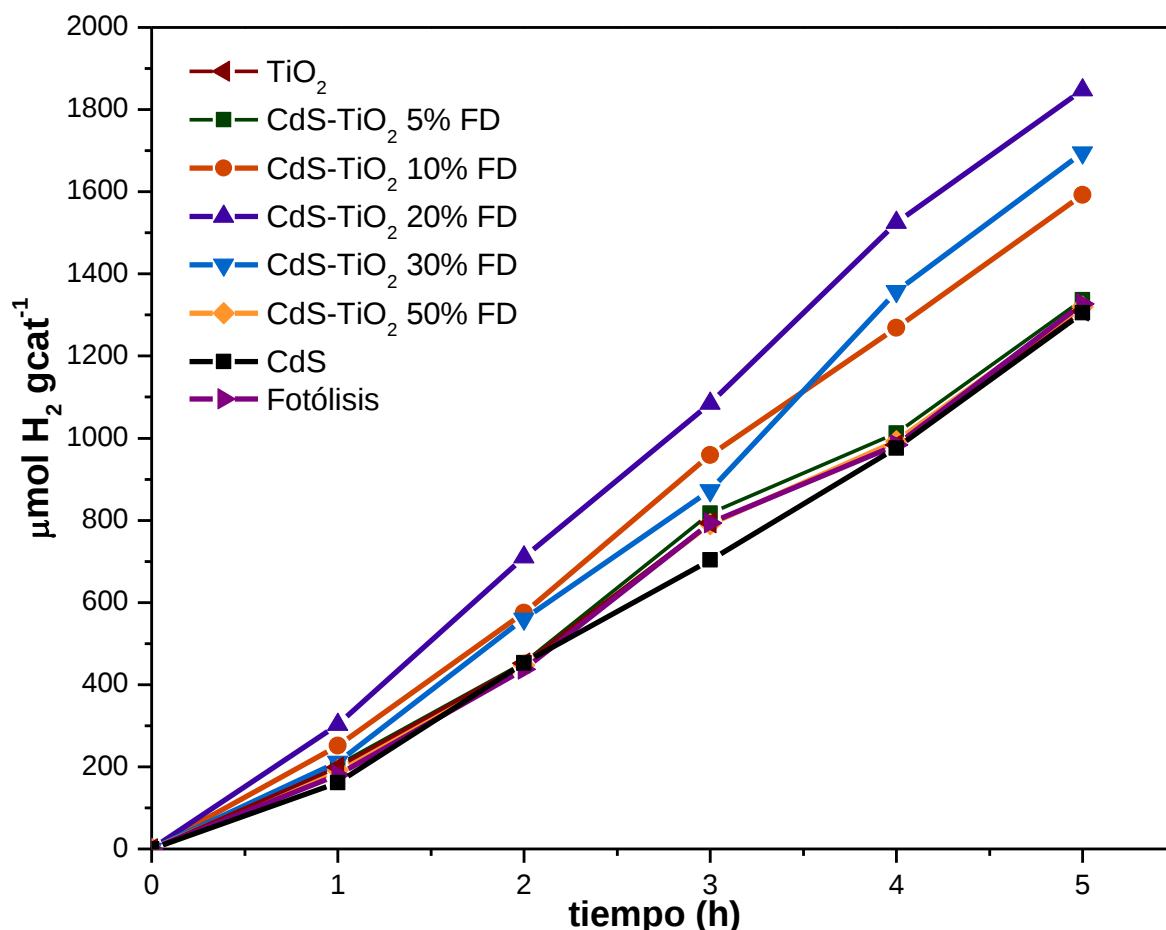


Figura 3.25. Producción de H₂, de los de los materiales CdS-TiO₂ FD sintetizados por el método de fotodepósito, usando una lámpara de luz UV y 50 mg de catalizador.

De acuerdo con la figura 3.25, se observa que el material que presenta mejor actividad fotocatalítica bajo luz ultravioleta por el método de fotodepósito, es el material con 20% en peso de sulfuro de cadmio (CdS-TiO₂ 20% FD), con una actividad de 92.37 μmolH₂, mejorando en un 39 % la producción de hidrógeno debido a la fotólisis (66.35 μmolH₂). Los materiales con contenidos de 5% y 50% de CdS, no presentan buena actividad fotocatalítica, pues la producción de hidrógeno es debida a la fotólisis, ya que no presentan una adecuado adsorción de la luz UV.

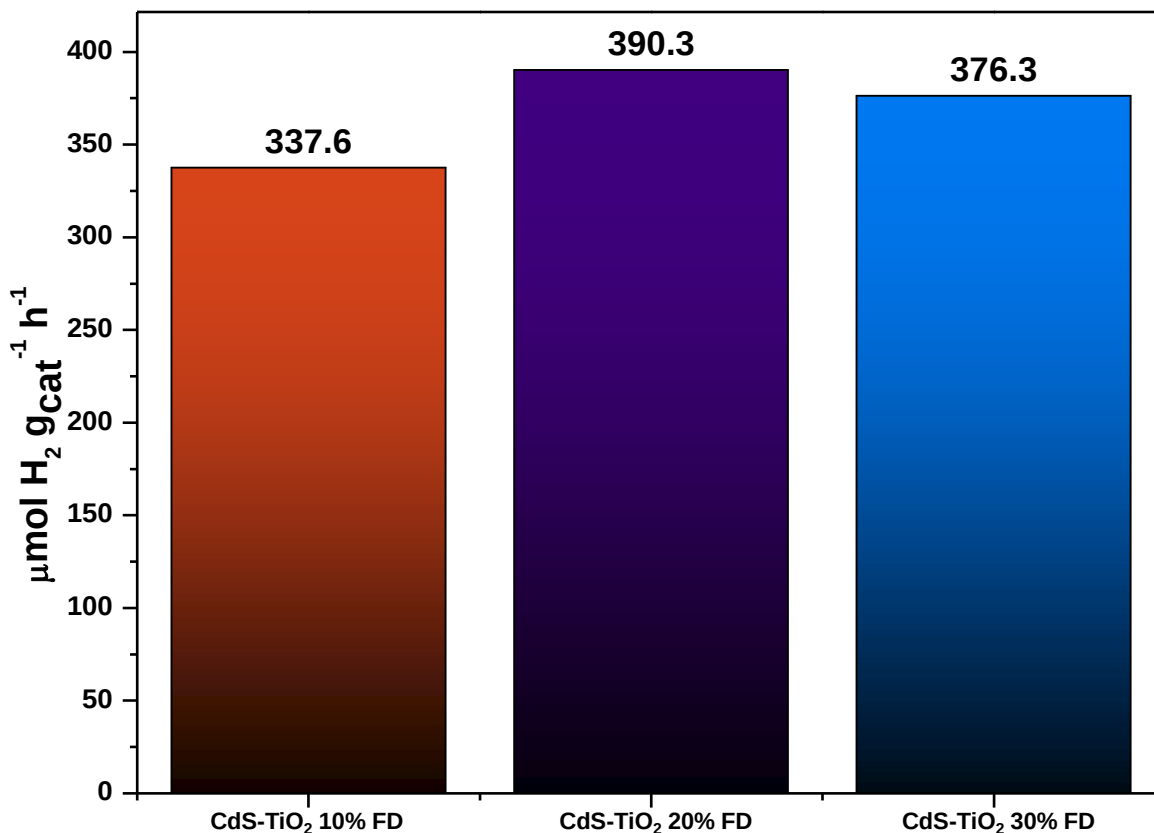


Figura 3.26. Velocidad de producción de H_2 en los materiales CdS-TiO₂ sintetizados por el método de fotodepósito, usando una lámpara de luz UV y 50 mg de catalizador.

De acuerdo con la figura 3.26, se observa que el material que presenta mejor actividad fotocatalítica por el método de fotodepósito es el material con 20% en peso de sulfuro de cadmio (CdS-TiO₂ 20% FD) con una actividad fotocatalítica de $379.4 \mu\text{mol H}_2 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Al realizar una comparación, con los materiales sintetizados por el método de impregnación, se puede observar que los materiales por fotodepósito, presentan actividad fotocatalítica en presencia de luz UV. Esto podría deberse a que, al fotodepositar CdS sobre TiO₂ podría estar formando cúmulos, dejando mayor superficie del TiO₂ sin cubrir, lo que lleva a una mejor absorción de la luz en el espectro del ultravioleta.

3.8.1.- Repetibilidad del material CdS-TiO₂ 20% sintetizado por impregnación

El material CdS-TiO₂ 20% preparado por el método de impregnación, se sintetizó nuevamente para comprobar la repetibilidad del método de síntesis, obteniendo los resultados:

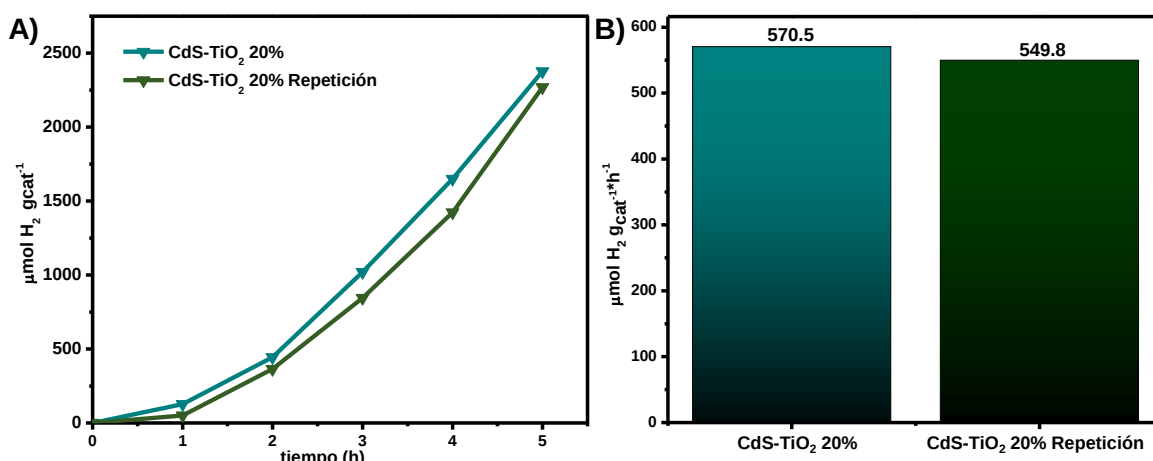


Figura 3.27. Repetibilidad de la A) producción de hidrógeno del material CdS-TiO₂ 20% y de la B) velocidad de producción de H₂ en los materiales.

Como se puede observar en la figura 3.27 B), la síntesis del material presenta una adecuada repetibilidad, obteniendo una diferencia en la velocidad de producción entre la síntesis inicial y la repetición de 4.7%.

3.9.- Modificación del material CdS-TiO₂ 20% por el método de impregnación con partículas de níquel

El material CdS-TiO₂ 20% sintetizado por el método de impregnación, fue modificado con partículas de níquel, ya que presentó la mejor fotoactividad en presencia de luz visible. La cantidad de níquel fotodepositado, se determinó por fluorescencia dispersiva de rayos X (EDXRF), obteniendo el siguiente resultado:

Tabla 3.8. Contenido % peso de Níquel en el fotocatalizador CdS-TiO₂ 20%

Fotocatalizador	% peso de Níquel
CdS-TiO ₂ 20% 0.5%Ni	0.47

Como se observa en la tabla 3.8, el contenido de Níquel en el material CdS-TiO₂ 20% es muy similar al valor teórico esperado (0.5%).

La figura 3.28 muestra los patrones de difracción del material CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni.

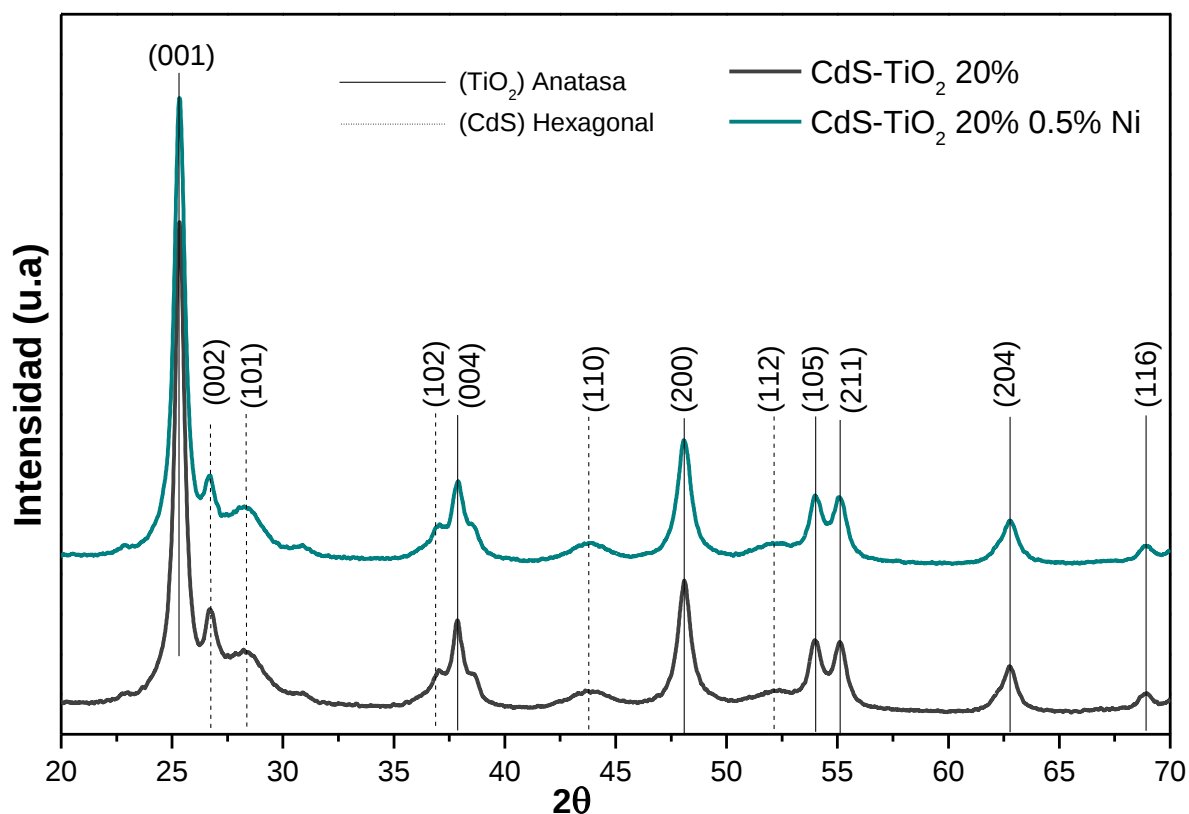


Figura 3.28. Difracción de rayos x de los materiales CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni.

De acuerdo a la figura 3.28, se observa que el material CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni conserva los picos de difracción característicos de la fase anatasa del TiO₂ (JCPDS No. 21-1272) y la fase hexagonal compacta del CdS (JCPDS No. 41-

1049), sin presentarse picos de difracción del Ni metálico y de NiO. Esto puede deberse a que 0.5% peso de Níquel es una cantidad muy pequeña para detectarlo por esta técnica. Sin embargo, sí fue detectado por fluorescencia dispersiva de rayos X (ver tabla 3.8).

En la tabla 3.9, se presentan los parámetros de red de los materiales CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni.

Tabla 3.9. Parámetros estructurales de los materiales CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni

Fotocatalizador	Parámetros de red		Tamaño de cristal (Å) (001) ¹
	CdS (Å)	TiO ₂ (Å)	
CdS-TiO ₂ 20%	a=b=4.156, c=6.667	a=b=3.778, c=9.489	148
CdS-TiO ₂ 20% 0.5%Ni	a=b=4.158, c=6.667	a=b=3.771, c=9.485	148

¹ Este plano corresponde al TiO₂

Como se puede observar en la tabla 3.9, los parámetros de red del material modificado con Níquel son muy similares a los parámetros de red del material sin Níquel, esto nos podría estar indicando que el Níquel no se encuentra dentro de la red cristalina del TiO₂ o del CdS, sino en la superficie del material. Sin embargo, debido al bajo contenido de níquel en el material, no se estaría detectando picos característicos del Ni o NiO.

En la figura 3.29 se muestran los espectros infrarrojos de los materiales CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni, observándose que al fotodepositar el Níquel se conserva la banda relacionada con las vibraciones de extensión Ti-O y Ti-O-Ti [114, 115] en frecuencias menores a 1000 cm⁻¹, así como las señales correspondientes a las vibraciones de estiramiento de -NH₂ y -C-N- de la etilendiamina en regiones cercanas 1584, 1324 y 1008 cm⁻¹. No se observan vibraciones características del NiO [137, 138] en el espectro infrarrojo del material modificado, debido a que la cantidad de níquel soportado se encuentra por debajo del límite de detección de esta técnica.

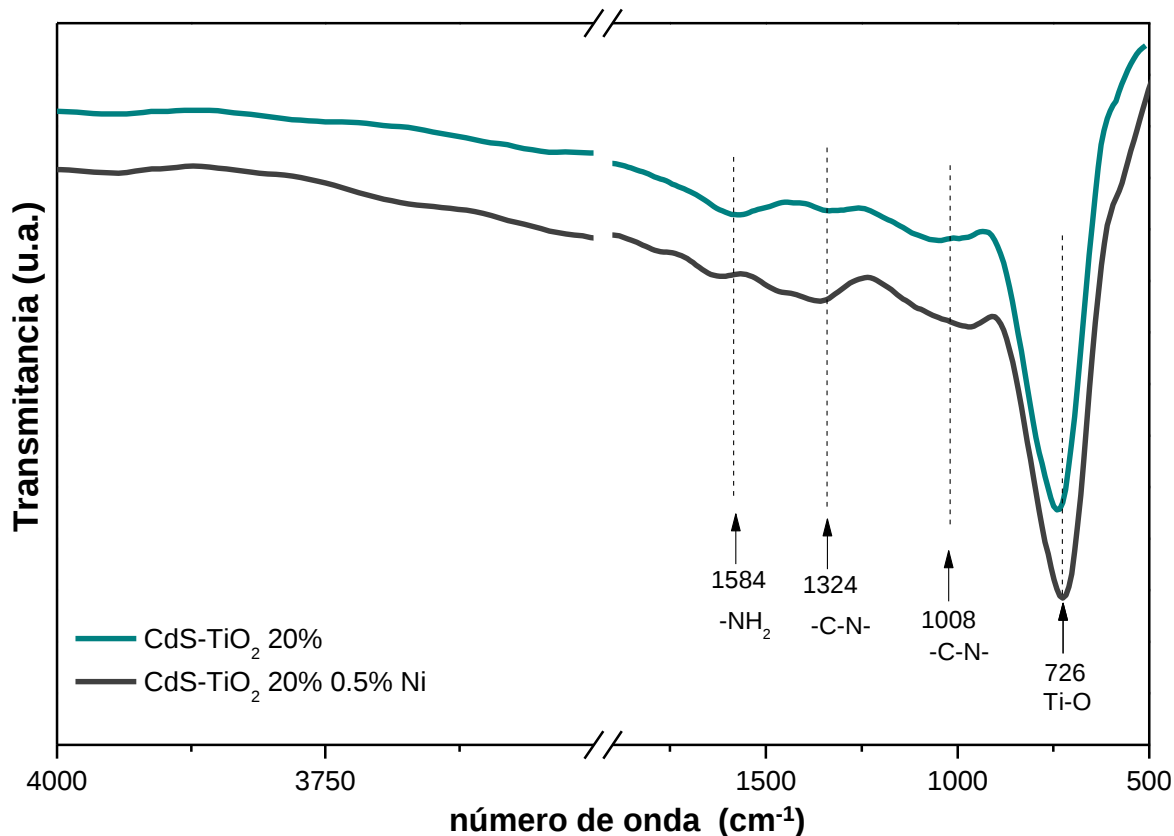


Figura 3.29. Espectros FTIR de los materiales CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales CdS-TiO₂ 20% y el modificado con níquel, se muestran en la figura 3.30. Se observa que las isothermas de ambos materiales son tipo IV, características de materiales mesoporosos y presenta un lazo de histéresis tipo H3, correspondiente a sólidos con poros en forma de placas, con tamaño y forma uniformes [106].

El área superficial específica de los materiales CdS-TiO₂ 20% y el modificado con níquel, se resumen en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Valores de área BET de los materiales CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni.

Fotocatalizador	Área superficial específica (m ² /g)
CdS-TiO ₂ 20%	83
CdS-TiO ₂ 20% 0.5% Ni	75

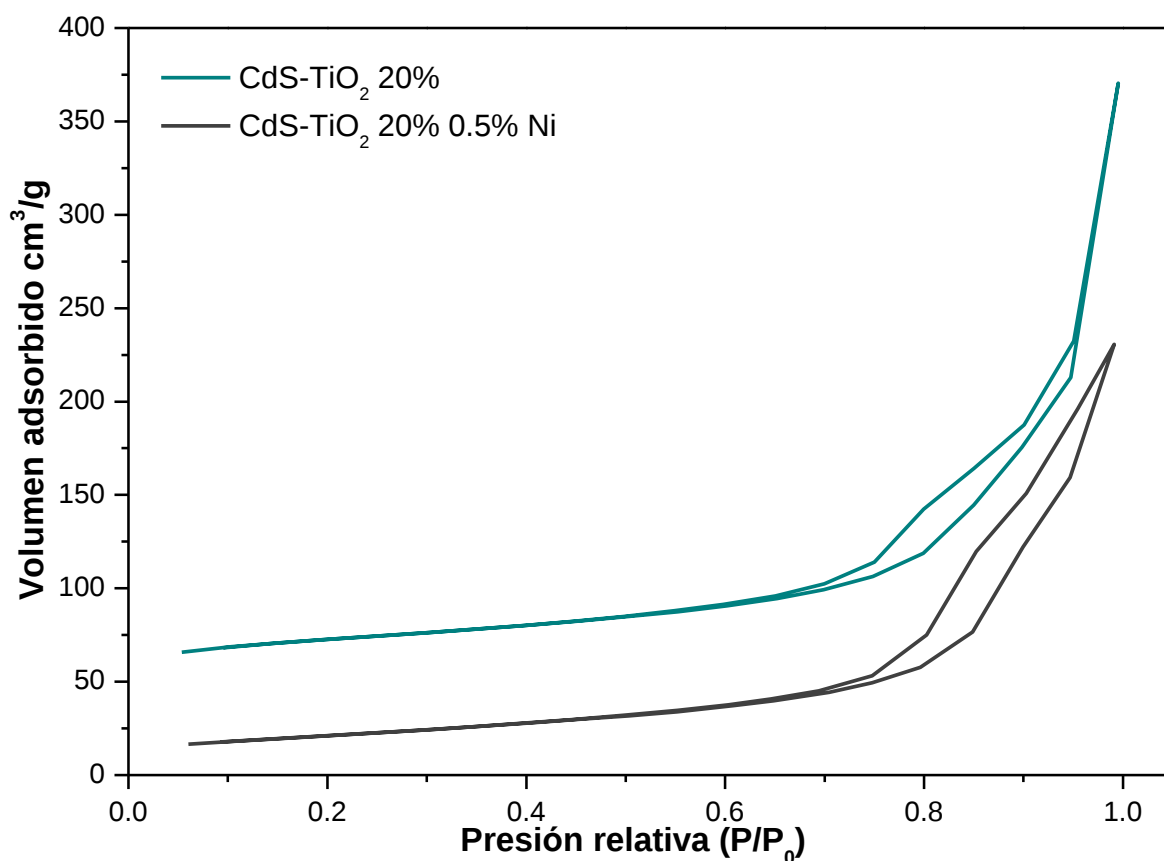


Figura 3.30. Isotermas adsorción-desorción de los materiales CdS-TiO_2 20% y CdS-TiO_2 20% 0.5%Ni.

En la tabla 3.10, se observa que el área superficial del material modificado con las nanopartículas metálicas disminuye, esto probablemente se podría atribuir al apilamiento del CdS sobre el TiO_2 debido a los diferentes efectos mecánicos de los diversos lavados, centrifugaciones y calentamiento durante el proceso de fotodepósito de las nanopartículas de níquel [96].

En la figura 3.31 se presentan los espectros de absorción UV-Vis para el material CdS-TiO_2 20% y el modificado con níquel. Como se puede observar, ambos materiales presentan un borde de absorción en la región del visible de 500 nm, correspondiente a la absorción característica del CdS, sin presentarse alguna modificación aparente en el material modificado con níquel.

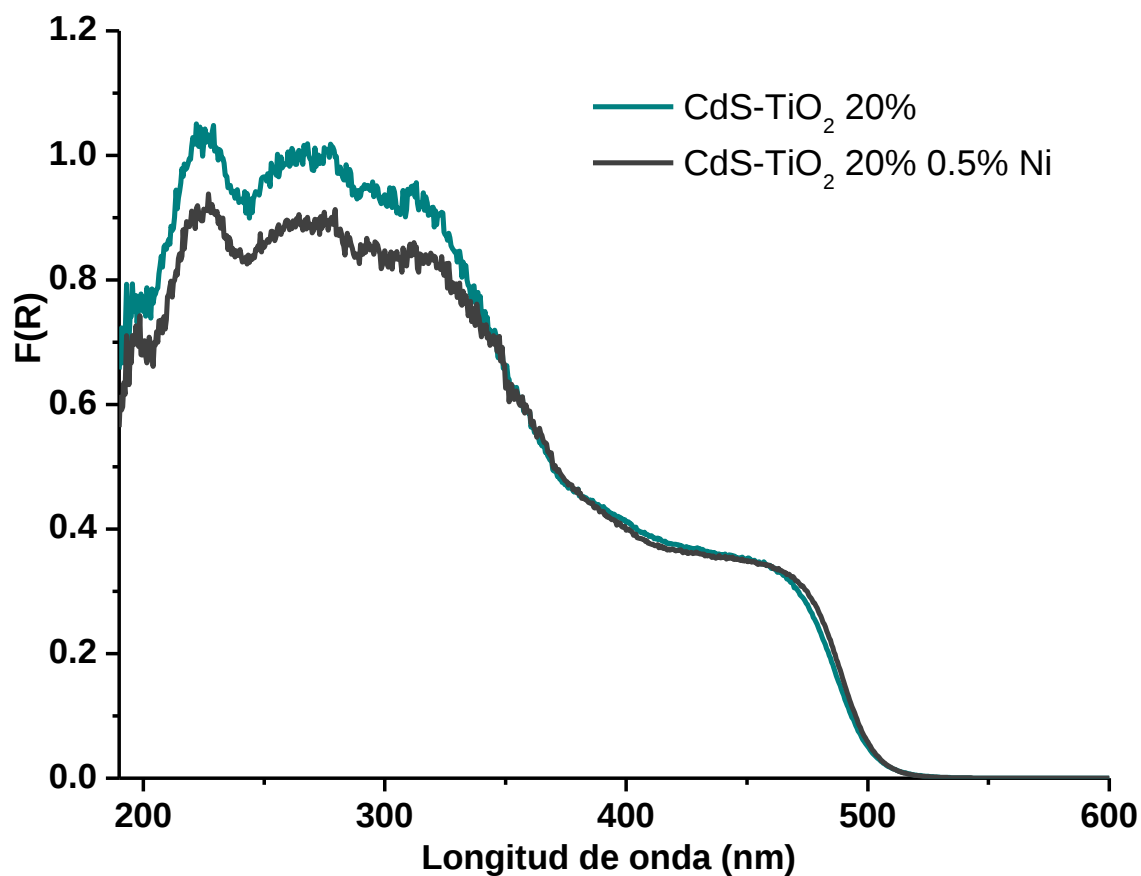


Figura 3.31 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los materiales CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni.

Para determinar el ancho de banda prohibida de los materiales, los datos se corrigieron usando la función de Kubelka - Munk (Figura 3.32). Esta se obtuvo mediante la ecuación 6:

En la tabla 3.11 se muestran las energías de banda prohibida para ambos materiales, observando que no presenta alguna modificación aparente de esta en el material soportado con níquel con respecto al material CdS-TiO₂ 20%.

Tabla 3.11. Energía de banda prohibida de los materiales CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni.

Fotocatalizador	E _g (eV)
CdS-TiO ₂ 20%	2.507
CdS-TiO ₂ 20% 0.5% Ni	2.506

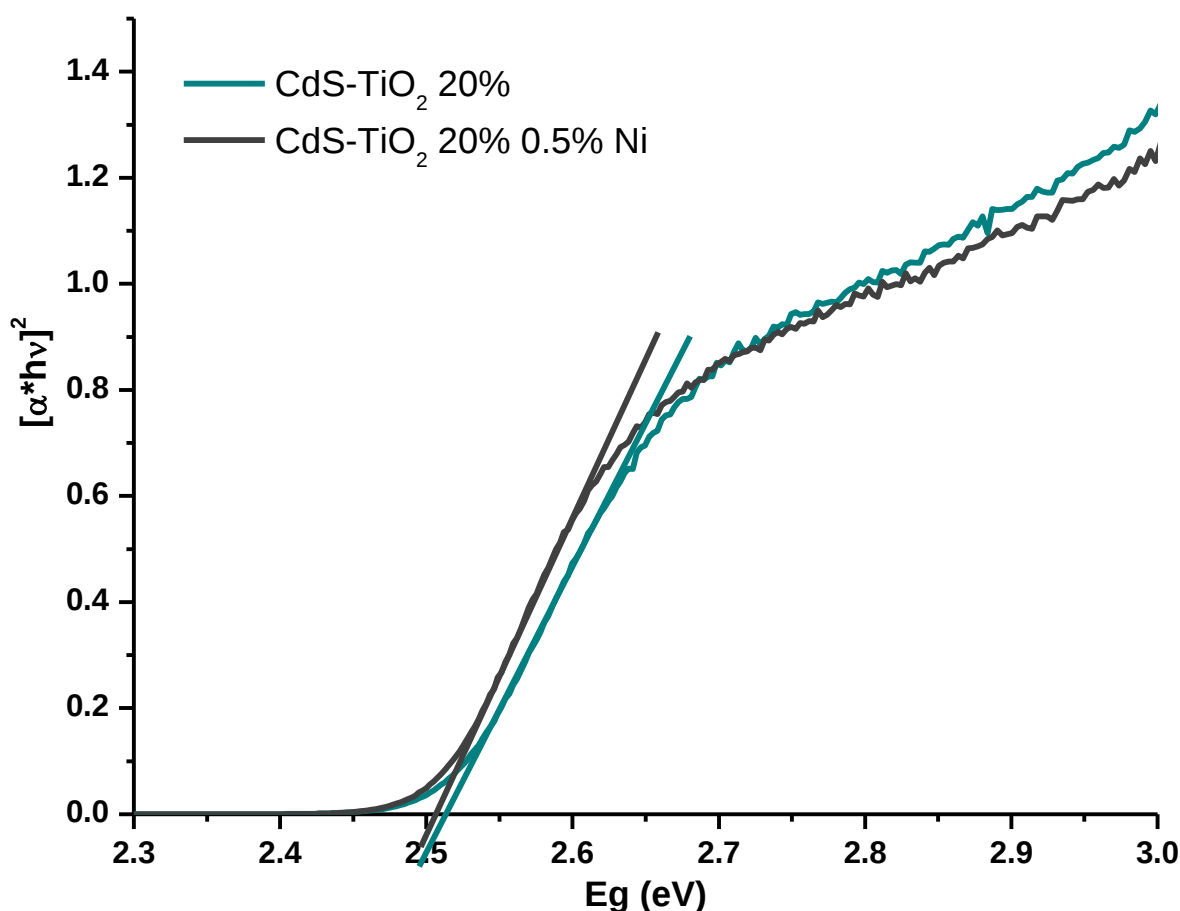


Figura 3.32 Gráficas de Tauc para la determinación de la E_g de los materiales CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni.

En la figura 3.33, se muestran los espectros de fotoluminiscencia de los materiales CdS-TiO₂ 20 % y CdS-TiO₂ 20 % 0.5 % Ni en donde se puede observar un pico de emisión cercano a los 530 nm atribuible a la recombinación de electrones atrapados en vacancias de azufre con los huecos en la banda de valencia del CdS [128].

Sin embargo, para el material CdS-TiO₂ 20 % 0.5 % Ni, presenta una disminución en el pico de emisión en los 530 nm con respecto al material CdS-TiO₂ 20 %. Esto nos podría estar indicando, que hay una mejor eficiencia en la separación del par electrón – hueco al soportar las partículas de Ni sobre el material CdS-TiO₂ 20% [139] [140].

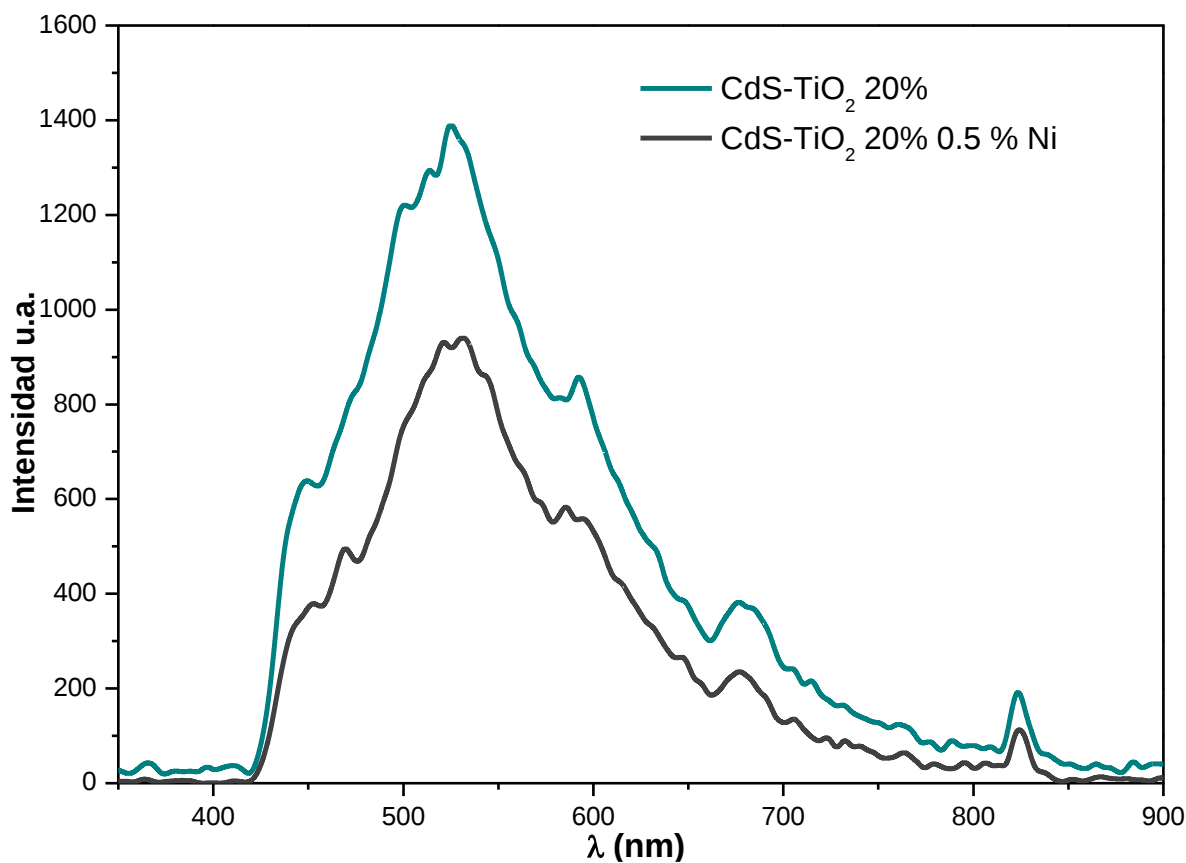


Figura 3.33 Espectros de fotoluminiscencia para los materiales CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni.

Se determinó el estado de oxidación de las nanopartículas de Níquel por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) (Figura 3.34). Como se puede apreciar, en ella se presentan señales en la región 2d correspondiente a Ni 2p_{3/2} y Ni 2p_{1/2} con energías de 855.4 y 873.0 eV y picos satelitales en 861.7 y 879.4 eV [141]. Por lo tanto, esto indica que el níquel fotodepositado está presente en forma de NiO con un estado de oxidación de Ni²⁺ [142], ya que las nanopartículas de níquel se oxidan fácilmente en medio acuoso [143].

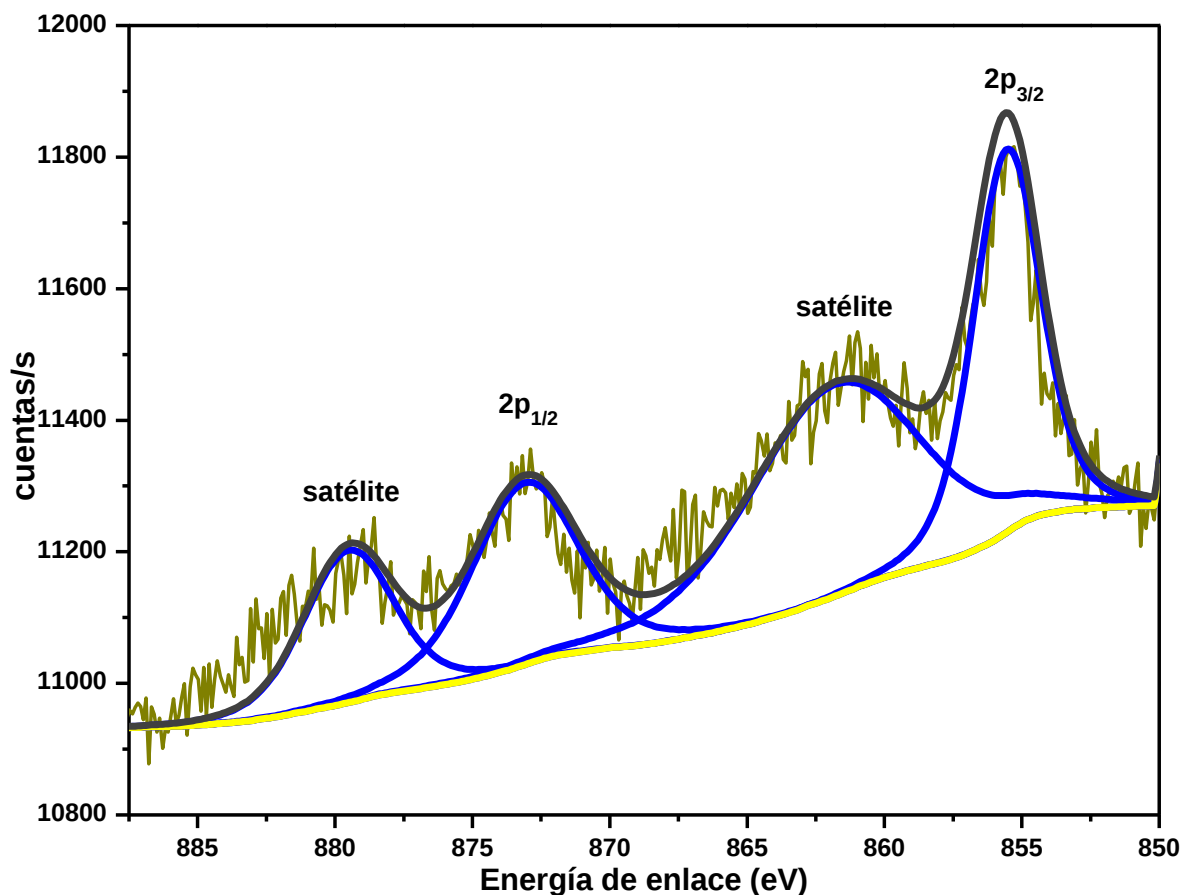


Figura 3.34 Gráficas de XPS del NiO contenido en el material CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni utilizado para la producción de hidrógeno

La actividad fotocatalítica del material modificado con níquel (CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni), se comparó con la actividad fotocatalítica del sulfuro de cadmio puro (CdS) y del material CdS-TiO₂ 20% (figura 3.35).

Como se muestra en la figura 3.35, el material CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni presenta una actividad fotocatalítica de 1 535.0 $\mu\text{molH}_2 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$, comparado con el material CdS-TiO₂ 20% el cual presentó una actividad de 570.5 $\mu\text{molH}_2 \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$, la actividad fotocatalítica se mejoró 2.7 veces al fotodepositar las partículas de óxido de níquel sobre este material.

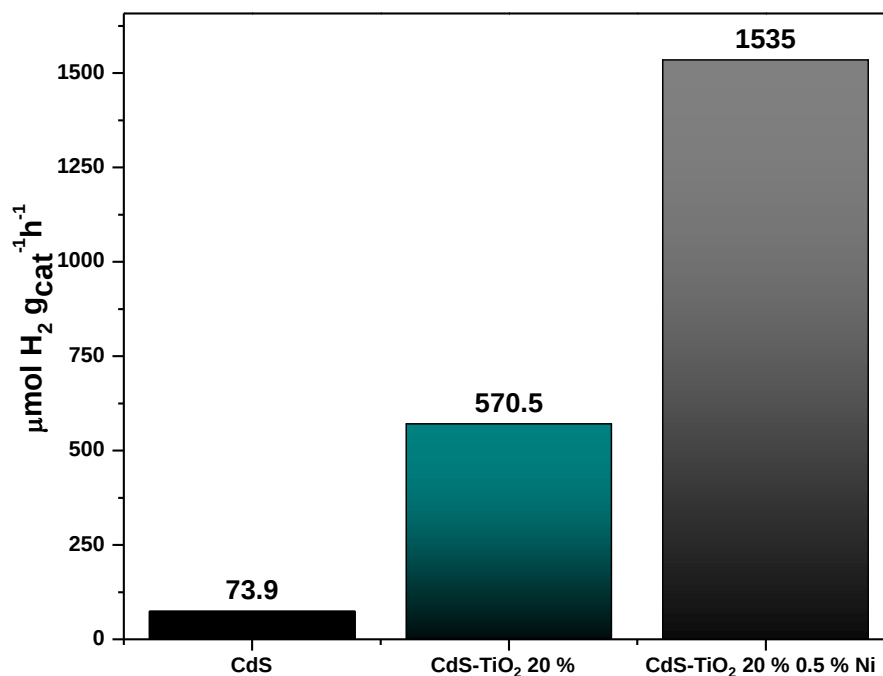


Figura 3.35. Producción de H₂, de los de los materiales de CdS puro comparado con el material CdS-TiO₂ 20% y CdS-TiO₂ 20% 0.5% Ni.

El mecanismo propuesto para el aumento de la actividad fotocatalítica del material CdS-TiO₂ 20% 0.5%Ni en presencia de luz visible se muestra en la figura 3.36.

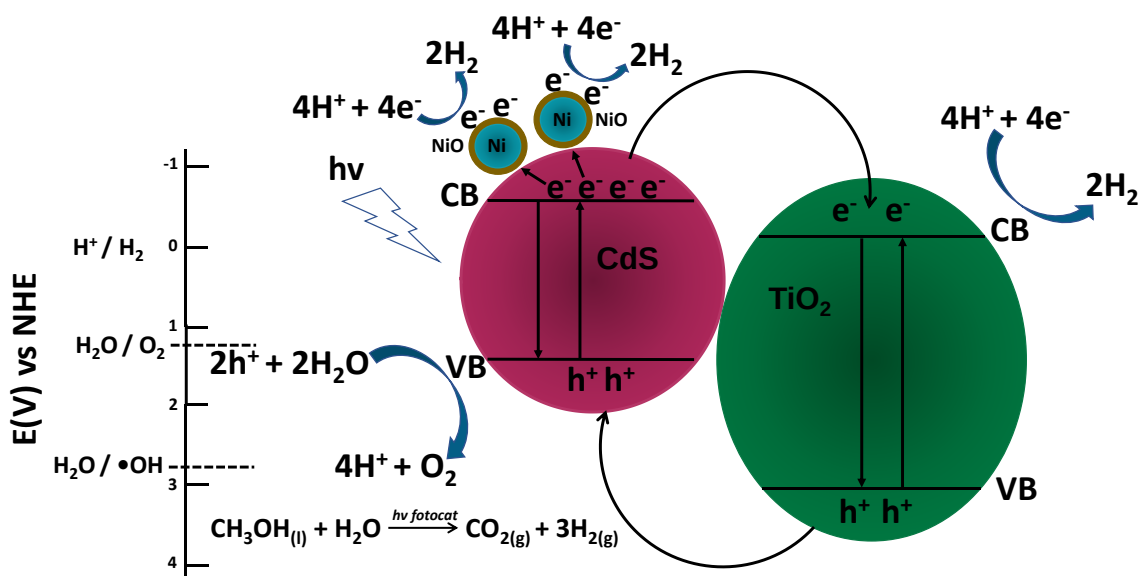


Figura 3.36. Ilustración esquemática de la transferencia de carga en el material CdS-TiO₂ 20 % 0.5 % Ni bajo luz visible.

Al irradiar el material con luz visible, los electrones de la banda de valencia del CdS, son fotoinducidos a la banda de conducción dejando en la banda de valencia huecos. Debido a que la banda de conducción del TiO₂ es menos negativa (BC $\approx$ -0.29 eV) que la banda de conducción del CdS (BC $\approx$ -0.8 eV), los electrones situados en el CdS son transferidos al TiO₂ [144]. El co-catalizador Ni/NiO, tendrá la capacidad de atrapar electrones, debido a que su banda de conducción es menos negativa que las del CdS (BC NiO $\approx$ -0.59 eV), por lo que parte de los electrones fotogenerados en el CdS serán transportados hacia el Ni/NiO, participando en la reacción de reducción del H⁺ en H₂ [145] [146] (figura 3.37). Estos procesos se llevan a cabo simultáneamente en la producción de hidrógeno.

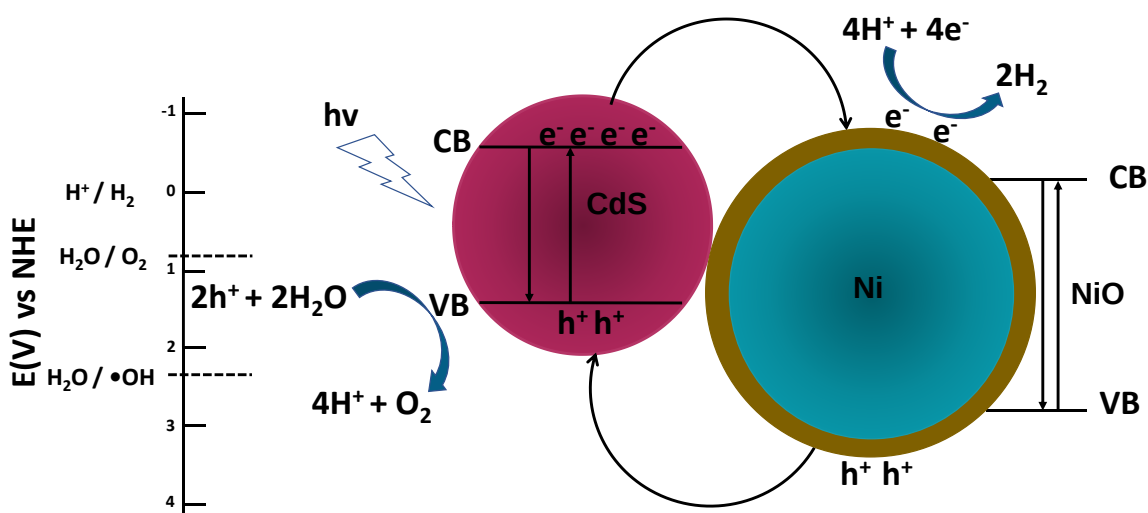


Figura 3.37. Ilustración esquemática de la transferencia de carga en el material CdS-TiO₂ 20 % 0.5 % Ni bajo luz visible.

Por lo tanto, al fotodepositar las nanopartículas de Ni/NiO en el CdS, se disminuye la recombinación de los electrones fotogenerados y aumenta su tiempo de permanencia, aumentando la producción de hidrógeno [147]

3.10.- Ciclos de reacción

Se realizaron ciclos de reacción con el material que presentó mayor producción de H_2 ($CdS-TiO_2$ 20% sintetizado por el método de impregnación), para determinar su actividad después de varios usos, análogamente se utilizó el CdS en el mismo número de ciclos en presencia de luz visible (figura 3.38). En ambos casos, se utilizó la solución inicial para todos los ciclos.

La actividad fotocatalítica del material $CdS-TiO_2$ 20% en la reacción inicial, fue de $549.8 \mu mol H_2 g_{cat}^{-1} h^{-1}$, que comparada con la actividad fotocatalítica en el primer ciclo ($837.4 \mu mol H_2 g_{cat}^{-1} h^{-1}$), esta aumentó 0.5 veces. Para el segundo ciclo de reacción, se obtuvo una producción de hidrógeno de $571.1 \mu mol H_2 g_{cat}^{-1} h^{-1}$, presentando una producción de hidrógeno similar a la reacción inicial. Finalmente, para el ciclo 3, la producción de hidrógeno fue de $410.8 \mu mol H_2 g_{cat}^{-1} h^{-1}$ disminuyendo 0.25 veces comparada con la reacción inicial.

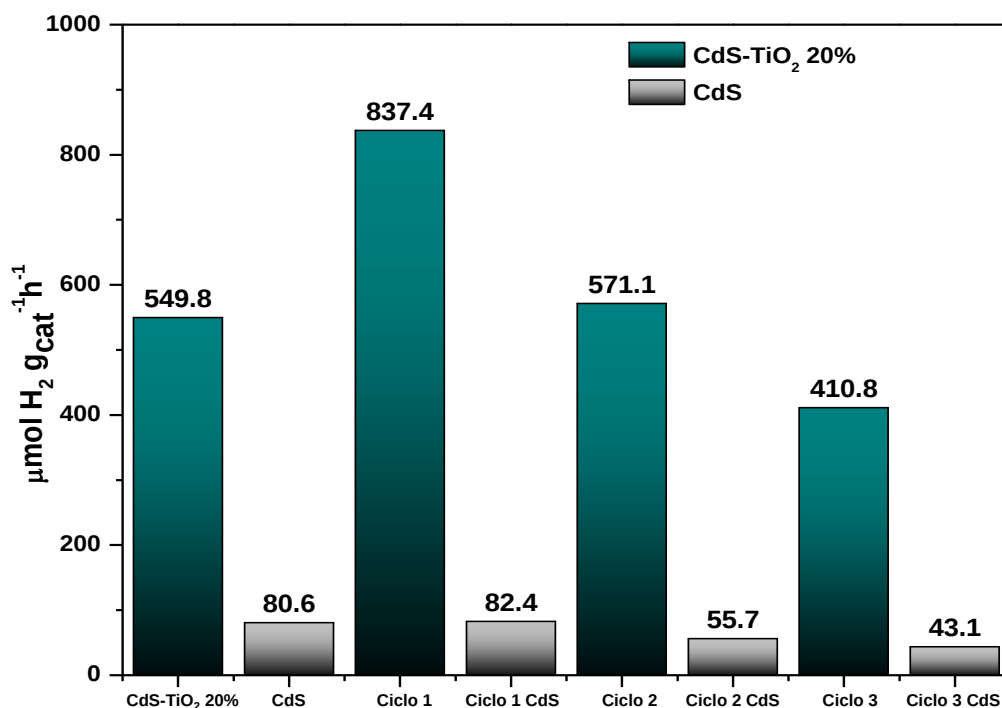


Figura 3.38. Ciclos de reacción del material $CdS-TiO_2$ 20% sintetizado por el método de impregnación comparado con el CdS puro, evaluados en presencia de luz visible ($\lambda=450nm$).

Este aumento en la producción de hidrógeno en el primer ciclo de reacción, podría deberse a que el metanol (utilizado como agente de sacrificio) reacciona con el O_2 , oxidándose en formaldehído (HCOH) el cual, se ha reportado que al ser utilizado como agente de sacrificio, se mejora de manera considerable la actividad fotocatalítica en comparación con el metanol [148]. Finalmente para los ciclos 2 y 3, el formaldehído se oxida en ácido fórmico (HCOOH), que al utilizarlo como agente de sacrificio, presenta una actividad fotocatalítica similar al metanol, para finalmente ser oxidado en CO_2 e H_2 [149]. Otra explicación para el aumento en la producción de hidrógeno en los ciclos, sería la posible modificación en las propiedades del material después de cada ciclo.

Capítulo 4

Conclusiones

4.- Conclusiones

En este trabajo se mostró la importancia del método de síntesis para definir o buscar las mayores eficiencias de un material en la reacción de fotorreducción de soluciones H_2O y Metanol para la producción de Hidrógeno.

El incremento de la concentración del CdS en el material TiO_2 aumenta la producción de hidrógeno hasta un valor óptimo del 20% en peso de CdS y dependiendo del método de síntesis será mejorada la producción de H_2 . A mayores concentraciones de CdS sobre el TiO_2 la velocidad de producción de hidrógeno disminuye, esto puede estar asociado al crecimiento del tamaño de partículas superficiales del CdS sobre el TiO_2 provocando que los fenómenos de transferencia de carga se vean afectados.

La síntesis del material CdS- TiO_2 20% por el método de impregnación, presenta mayor eficacia debido a que se activa el TiO_2 a 500°C y posteriormente se deposita en los sitios activos el Cd^{2+} , quedando adsorbido en la superficie del TiO_2 . Una vez adsorbido del Cd^{2+} se hace reaccionar con el S^{2-} , formando el CdS, esto hace que no sea un “proceso” de impregnación normal, pues el CdS formado tendrá la posibilidad y/o probabilidad de estar en mayor contacto con los sitios activos del TiO_2 en donde habrá diferentes densidades de carga. Aunado a esto, habrá crecimiento del cristal del CdS sobre la superficie activa del TiO_2 .

El material CdS- TiO_2 20% FD sintetizado por el método de fotodepósito, presenta menor eficiencia, debido a que al depositar el CdS sobre el TiO_2 (ambos formados y cristalizados por métodos diferentes), su interacción entre ambas fases no puede pasar más allá de una interacción física, el resultado será sólo un pequeño efecto sinérgico de transferencia de carga. Sin embargo, este material es el que presenta mejor actividad fotocatalítica en presencia de luz UV, comparado con el material CdS- TiO_2 20% por el método de impregnación, el cual la producción de hidrógeno es debida a la fotólisis. Esto podría deberse a que, durante la síntesis

del material CdS-TiO₂ 20% FD se irradia con luz ultravioleta, lo cual podría estar modificando las propiedades del TiO₂, mejorando la absorción de luz UV en este material.

Por otro lado, la adición de Ni/NiO mejora la producción de H₂, pues estará actuando como un eficiente co-catalizador que tendrá la función de transferir los electrones “atrapados” en su superficie a las moléculas de H₂O adsorbidas haciendo más eficiente la reacción de fotorreducción.

Capítulo 5

Perspectivas

5.- Perspectivas

1.- Evaluar mediante caracterizaciones electroquímicas el efecto del contenido de CdS sobre TiO_2 en el fenómeno de separación de carga en los diferentes materiales preparados por los métodos de impregnación y fotodepósito.

2.- Analizar mediante microscopía electrónica de transmisión los materiales más activos preparados por ambos métodos con el fin de confirmar la existencia de heterouniones entre el CdS y el TiO_2 , así como el fotodepósito de las nanopartículas del Ni/NiO sobre las nanofibras del CdS.

3.- Sustituir el Ni por otros metales como el Au, Ag y Cu, con el fin de estudiar el efecto que tienen en la producción de hidrógeno vía fotocatalítica.

4.- Evaluar y analizar la viabilidad de sustituir el metanol como molécula de sacrificio por compuestos orgánicos cuya oxidación pueda ser utilizada para la generación de hidrógeno y al mismo tiempo eliminar contaminantes presentes en soluciones acuosas.

Referencias

- [1] Melián, E. P., Díaz, O. G., Méndez, A. O., López, C. R., Suárez, M. N., Rodríguez, J. D., ... & Peña, J. P. (2013). Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts. *International journal of hydrogen energy*, 38(5), 2144-2155. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.005>
- [2] Zhu, J., & Zäch, M. (2009). Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(4), 260-269. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.003>
- [3] Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., David, W. I., & Brandon, N. P. (2008). Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy policy*, 36(12), 4356-4362. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.036>
- [4] Jodra, L. G. (2005). El hidrógeno, combustible del futuro. *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 99(1), 49-68.
- [5] Ni, M., Leung, M. K., Sumathy, K., & Leung, D. Y. (2006). Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong. *International journal of hydrogen energy*, 31(10), 1401-1412. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.11.005>
- [6] Ni, M., Leung, M. K., Leung, D. Y., & Sumathy, K. (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(3), 401-425. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.01.009>

-
- [7] Abe, R. (2010). Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 179-209. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.003>
- [8] Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Minggu, L. J., & Kassim, M. (2015). Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 599-610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.101>
- [9] Lewis, N. S., & Nocera, D. G. (2006). Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(43), 15729-15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>
- [10]. Navarro, R. M., Sanchez-Sanchez, M. C., Alvarez-Galvan, M. C., Del Valle, F., & Fierro, J. L. G. (2009). Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities. *Energy & Environmental Science*, 2(1), 35-54. DOI: 10.1039/B808138G
- [11]. Funk, J. E. (2001). Thermochemical hydrogen production: past and present. *International journal of hydrogen energy*, 26(3), 185-190. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00062-8)
- [12]. Kogan, A., Spiegler, E., & Wolfshtein, M. (2000). Direct solar thermal splitting of water and on-site separation of the products. III.: Improvement of reactor efficiency by steam entrainment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(8), 739-745. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(99\)00102-0](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(99)00102-0)
- [13]. Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>

[14]. Miyake, J., Miyake, M., & Asada, Y. (1999). Biotechnological hydrogen production" research for efficient light energy conversion. In *Progress in Industrial Microbiology* (Vol. 35, pp. 89-101). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0079-6352\(99\)80103-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6352(99)80103-9)

[15]. Bard, A. J. (1980). Photoelectrochemistry. *Science*, 207(4427), 139-144. DOI: 10.1126/science.207.4427.139

[16]. Turner, J., Sverdrup, G., Mann, M. K., Maness, P. C., Kroposki, B., Ghirardi, M., ... & Blake, D. (2008). Renewable hydrogen production. *International journal of energy research*, 32(5), 379-407. <https://doi.org/10.1002/er.1372>

[17] Curie, M. (2013). Hydrogen production from water splitting using photo-semiconductor catalysts. *Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety*, 43. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-56352-1.00003-9>

[18] Fujishima, A., Sugiyama, E., & Honda, K. (1971). Photosensitized electrolytic oxidation of iodide ions on cadmium sulfide single crystal electrode. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 44(1), 304-304. <https://doi.org/10.1246/bcsj.44.304>

[19] Durán-Álvarez, J. C., Zanella, R., & Socorro, O. R. (2014). Superficial modification of semiconductors with gold nanoparticles for photocatalytic applications. *Heterogeneous Gold Catalysts and Catalysis*, 155-228.

[20] Chen, J., Yang, D., Song, D., Jiang, J., Ma, A., Hu, M. Z., & Ni, C. (2015). Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency. *Journal of Power Sources*, 280, 649-666. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.073>

[21] West, A. R. (2022). *Solid state chemistry and its applications*. John Wiley & Sons.

[22] Navarro, R. M., Del Valle, F., De La Mano, J. V., Álvarez-Galván, M. C., & Fierro, J. L. G. (2009). Photocatalytic water splitting under visible light: concept and catalysts development. *Advances in chemical engineering*, 36, 111-143. [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(09\)00404-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(09)00404-9)

[23] Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., & Wang, Y. (2009). An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis today*, 139(4), 244-260. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>

[24] Kudo, A., Ueda, K., Kato, H., & Mikami, I. (1998). Photocatalytic O₂ evolution under visible light irradiation on BiVO₄ in aqueous AgNO₃ solution. *Catalysis Letters*, 53(3-4), 229-230.

[25] Konta, R., Kato, H., Kobayashi, H., & Kudo, A. (2003). Photophysical properties and photocatalytic activities under visible light irradiation of silver vanadates. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(14), 3061-3065. DOI: 10.1039/B300179B

[26] Reber, J. F., & Rusek, M. (1986). Photochemical hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(5), 824-834.

[27] Earnshaw, A., & Greenwood, N. N. (1997). *Chemistry of the Elements* (Vol. 60). Oxford: Butterworth-Heinemann.

[28] Chen, X., Liu, L., Yu, P. Y., & Mao, S. S. (2011). Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals. *Science*, 331(6018), 746-750. DOI: 10.1126/science.1200448

-
- [29] Lv, X. J., Zhou, S. X., Zhang, C., Chang, H. X., Chen, Y., & Fu, W. F. (2012). Synergetic effect of Cu and graphene as cocatalyst on TiO₂ for enhanced photocatalytic hydrogen evolution from solar water splitting. *Journal of Materials Chemistry*, 22(35), 18542-18549. DOI: 10.1039/C2JM33325B
- [30] Peng, T., Li, K., Zeng, P., Zhang, Q., & Zhang, X. (2012). Enhanced photocatalytic hydrogen production over graphene oxide–cadmium sulfide nanocomposite under visible light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(43), 22720-22726. <https://doi.org/10.1021/jp306947d>
- [31] Liu, G., Yin, L. C., Wang, J., Niu, P., Zhen, C., Xie, Y., & Cheng, H. M. (2012). A red anatase TiO₂ photocatalyst for solar energy conversion. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9603-9610. DOI: 10.1039/C2EE22930G
- [32] Liu, G., Zhao, Y., Sun, C., Li, F., Lu, G. Q., & Cheng, H. M. (2008). Synergistic effects of B/N doping on the visible-light photocatalytic activity of mesoporous TiO₂. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(24), 4516-4520. DOI: 10.1002/anie.200705633
- [33] Li, G., Wu, L., Li, F., Xu, P., Zhang, D., & Li, H. (2013). Photoelectrocatalytic degradation of organic pollutants via a CdS quantum dots enhanced TiO₂ nanotube array electrode under visible light irradiation. *Nanoscale*, 5(5), 2118-2125. DOI: 10.1039/C3NR34253K
- [34] Yao, W., Zhang, B., Huang, C., Ma, C., Song, X., & Xu, Q. (2012). Synthesis and characterization of high efficiency and stable Ag₃PO₄/TiO₂ visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions. *Journal of Materials Chemistry*, 22(9), 4050-4055. DOI: 10.1039/C2JM14410G
-

[35] Yum, J. H., Jang, S. R., Walter, P., Geiger, T., Nüesch, F., Kim, S., ... & Nazeeruddin, M. K. (2007). Efficient co-sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by organic sensitizers. *Chemical communications*, (44), 4680-4682. DOI: 10.1039/B710759E

[36] Reddy, P. Y., Giribabu, L., Lyness, C., Snaith, H. J., Vijaykumar, C., Chandrasekharam, M., ... & Nazeeruddin, M. K. (2007). Efficient sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a near-IR-absorbing unsymmetrical zinc phthalocyanine. *Angewandte Chemie*, 119(3), 377-380. <https://doi.org/10.1002/ange.200603098>

[37] Li, C., Yuan, J., Han, B., Jiang, L., & Shangguan, W. (2010). TiO₂ nanotubes incorporated with CdS for photocatalytic hydrogen production from splitting water under visible light irradiation. *International journal of hydrogen energy*, 35(13), 7073-7079. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.008>

[38] Dekrafft, K. E., Wang, C., & Lin, W. (2012). Metal-organic framework templated synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposite for hydrogen production. *Advanced materials*, 24(15), 2014-2018. <https://doi.org/10.1002/adma.201200330>

[39] Xu, J., Wang, W., Sun, S., & Wang, L. (2012). Enhancing visible-light-induced photocatalytic activity by coupling with wide-band-gap semiconductor: A case study on Bi₂WO₆/TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111, 126-132. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.025>

[40] Bessekhoud, Y., Robert, D., & Weber, J. V. (2005). Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions. *Catalysis today*, 101(3-4), 315-321. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.038>

[41] Cheng, L., Xiang, Q., Liao, Y., & Zhang, H. (2018). CdS-based photocatalysts. *Energy & Environmental Science*, 11(6), 1362-1391. DOI: 10.1039/C7EE03640J

[42] Bai, J., Chen, W., Shen, R., Jiang, Z., Zhang, P., Liu, W., & Li, X. (2022). Regulating interfacial morphology and charge-carrier utilization of Ti_3C_2 modified all-sulfide $\text{CdS}/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ S-scheme heterojunctions for effective photocatalytic H_2 evolution. *Journal of Materials Science & Technology*, 112, 85-95. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.11.003>

[43] Yang, C., Li, M., Zhang, W. H., & Li, C. (2013). Controlled growth, properties, and application of CdS branched nanorod arrays on transparent conducting oxide substrate. *Solar energy materials and solar cells*, 115, 100-107. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.03.023>

[44] Meissner, D., Benndorf, C., & Memming, R. (1987). Photocorrosion of cadmium sulfide: Analysis by photoelectron spectroscopy. *Applied surface science*, 27(4), 423-436. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(87\)90152-8](https://doi.org/10.1016/0169-4332(87)90152-8)

[45] Ellis, A. B., Kaiser, S. W., Bolts, J. M., & Wrighton, M. S. (1977). Study of n-type semiconducting cadmium chalcogenide-based photoelectrochemical cells employing polychalcogenide electrolytes. *Journal of the american chemical society*, 99(9), 2839-2848.

[46] Williams, R. (1960). Becquerel photovoltaic effect in binary compounds. *The journal of Chemical physics*, 32(5), 1505-1514.

[47] Kawai, T., & Sakata, T. (1980). Conversion of carbohydrate into hydrogen fuel by a photocatalytic process. *Nature*, 286(5772), 474-476.

[48] Wu, N. L., & Lee, M. S. (2004). Enhanced TiO_2 photocatalysis by Cu in hydrogen production from aqueous methanol solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(15), 1601-1605. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.02.013>

-
- [49] Peng, T., Li, K., Zeng, P., Zhang, Q., & Zhang, X. (2012). Enhanced photocatalytic hydrogen production over graphene oxide–cadmium sulfide nanocomposite under visible light irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(43), 22720-22726. <https://doi.org/10.1021/jp306947d>
- [50] Yao, W., Song, X., Huang, C., Xu, Q., & Wu, Q. (2013). Enhancing solar hydrogen production via modified photochemical treatment of Pt/CdS photocatalyst. *Catalysis Today*, 199, 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.003>
- [51] Zhang, J., Yu, J., Jaroniec, M., & Gong, J. R. (2012). Noble metal-free reduced graphene oxide-Zn_xCd_{1-x}S nanocomposite with enhanced solar photocatalytic H₂-production performance. *Nano letters*, 12(9), 4584-4589. <https://doi.org/10.1021/nl301831h>
- [52] Reber, J. F., & Rusek, M. (1986). Photochemical hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(5), 824-834.
- [53] Chen, S., & Wang, L. W. (2012). Thermodynamic oxidation and reduction potentials of photocatalytic semiconductors in aqueous solution. *Chemistry of Materials*, 24(18), 3659-3666. <https://doi.org/10.1021/cm302533s>
- [54] Abe, R., Sayama, K., Domen, K., & Arakawa, H. (2001). A new type of water splitting system composed of two different TiO₂ photocatalysts (anatase, rutile) and a IO₃⁻/I⁻ shuttle redox mediator. *Chemical physics letters*, 344(3-4), 339-344. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00790-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00790-4)

[55] Sayama, K., Mukasa, K., Abe, R., Abe, Y., & Arakawa, H. (2002). A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1-3), 71-77. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00070-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00070-9)

[56] Lee, K., Nam, W. S., & Han, G. Y. (2004). Photocatalytic water-splitting in alkaline solution using redox mediator. 1: Parameter study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(13), 1343-1347. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.01.003>

[57] Bamwenda, G. R., & Arakawa, H. (2001). The photoinduced evolution of O₂ and H₂ from a WO₃ aqueous suspension in the presence of Ce⁴⁺/Ce³⁺. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 70(1), 1-14. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00399-8](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00399-8)

[58] Daskalaki, V. M., Panagiotopoulou, P., & Kondarides, D. I. (2011). Production of peroxide species in Pt/TiO₂ suspensions under conditions of photocatalytic water splitting and glycerol photoreforming. *Chemical Engineering Journal*, 170(2-3), 433-439. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.093>

[59] Zhang, W., Wang, Y., Wang, Z., Zhong, Z., & Xu, R. (2010). Highly efficient and noble metal-free NiS/CdS photocatalysts for H₂ evolution from lactic acid sacrificial solution under visible light. *Chemical Communications*, 46(40), 7631-7633. DOI: 10.1039/C0CC01562H

[60] Bard, A. J., & Fox, M. A. (1995). Artificial photosynthesis: solar splitting of water to hydrogen and oxygen. *Accounts of Chemical Research*, 28(3), 141-145.

-
- [61] Li, Y., Zhang, K., Peng, S., Lu, G., & Li, S. (2012). Photocatalytic hydrogen generation in the presence of ethanolamines over Pt/ZnIn₂S₄ under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363, 354-361. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.07.011>
- [62] Li, Y., Lu, G., & Li, S. (2001). Photocatalytic hydrogen generation and decomposition of oxalic acid over platinized TiO₂. *Applied Catalysis A: General*, 214(2), 179-185. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00491-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00491-4)
- [63] Li, Y., Xie, Y., Peng, S., Lu, G., & Li, S. (2006). Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO₂. *Chemosphere*, 63(8), 1312-1318. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.09.004>
- [64] Li, Y., Wang, J., Peng, S., Lu, G., & Li, S. (2010). Photocatalytic hydrogen generation in the presence of glucose over ZnS-coated ZnIn₂S₄ under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 7116-7126. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.017>
- [65] Li, Y., Gao, D., Peng, S., Lu, G., & Li, S. (2011). Photocatalytic hydrogen evolution over Pt/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S from saltwater using glucose as electron donor: an investigation of the influence of electrolyte NaCl. *international journal of hydrogen energy*, 36(7), 4291-4297 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.038>
- [66] Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. (2010). Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chemical reviews*, 110(11), 6503-6570. <https://doi.org/10.1021/cr1001645>
- [67] Pojanavaraphan, C., Luengnaruemitchai, A., & Gulari, E. (2012). Effect of support composition and metal loading on Au catalyst activity in steam reforming of methanol. *International journal of hydrogen energy*, 37(19), 14072-14084. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.107>
-

-
- [68] Cui, W., Feng, L., Xu, C., Lü, S., & Qiu, F. (2004). Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on Pt/TiO₂ nano-film. *Catalysis communications*, 5(9), 533-536. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.06.011>
- [69] Wu, W., Wen, L., Shen, L., Liang, R., Yuan, R., & Wu, L. (2013). A new insight into the photocatalytic reduction of 4-nitroaniline to p-phenylenediamine in the presence of alcohols. *Applied Catalysis B: Environmental*, 130, 163-167. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.025>
- [70] Lalitha, K., Reddy, J. K., Sharma, M. V. P., Kumari, V. D., & Subrahmanyam, M. (2010). Continuous hydrogen production activity over finely dispersed Ag₂O/TiO₂ catalysts from methanol: water mixtures under solar irradiation: a structure–activity correlation. *International Journal of hydrogen energy*, 35(9), 3991-4001. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.106>
- [71] Huang, B. S., Chang, F. Y., & Wey, M. Y. (2010). Photocatalytic properties of redox-treated Pt/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from an aqueous methanol solution. *International journal of hydrogen energy*, 35(15), 7699-7705. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.103>
- [72] Cui, W., Feng, L., Xu, C., Lü, S., & Qiu, F. (2004). Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on Pt/TiO₂ nano-film. *Catalysis communications*, 5(9), 533-536. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.06.011>
- [73] Lee, H., Park, Y., & Kang, M. (2013). Synthesis of characterization of Zn_xTi_yS and its photocatalytic activity for hydrogen production from methanol/water photo-splitting. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), 1162-1168. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.12.013>

[74] Rosseler, O., Shankar, M. V., Karkmaz-Le Du, M., Schmidlin, L., Keller, N., & Keller, V. (2010). Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂ (anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion. *Journal of Catalysis*, 269(1), 179-190. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.006>

[75] Kawai, T., & Sakata, T. (1980). Photocatalytic hydrogen production from liquid methanol and water. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (15), 694-695. DOI: 10.1039/C39800000694

[76] Gasparotto, A., Barreca, D., Bekermann, D., Devi, A., Fischer, R. A., Fornasiero, P., ... & Tondello, E. (2011). F-doped Co₃O₄ photocatalysts for sustainable H₂ generation from water/ethanol. *Journal of the American Chemical Society*, 133(48), 19362-19365. <https://doi.org/10.1021/ja210078d>

[77] Sola, A. C., Homs, N., & de la Piscina, P. R. (2018). An in-situ DRIFTS-MS study of the photocatalytic H₂ production from ethanol (aq) vapour over Pt/TiO₂ and PtGa/TiO₂ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(35), 16922-16928. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.098>

[78] Jovic, V., Chen, W. T., Sun-Waterhouse, D., Blackford, M. G., Idriss, H., & Waterhouse, G. I. (2013). Effect of gold loading and TiO₂ support composition on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production from ethanol–water mixtures. *Journal of catalysis*, 305, 307-317. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.031>

[79] Sola, A. C., Gösser, M. B., de la Piscina, P. R., & Homs, N. (2017). Promoter effect of Ga in Pt/Ga-TiO₂ catalysts for the photo-production of H₂ from aqueous solutions of ethanol. *Catalysis Today*, 287, 85-90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.043>

-
- [80] He, D., Chen, M., Teng, F., Li, G., Shi, H., Wang, J., ... & Zhu, Y. (2012). Enhanced cyclability of CdS/TiO₂ photocatalyst by stable interface structure. *Superlattices and Microstructures*, 51(6), 799-808. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.03.026>
- [81] Yao, X., Liu, T., Liu, X., & Lu, L. (2014). Loading of CdS nanoparticles on the (101) surface of elongated TiO₂ nanocrystals for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution from water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 255, 28-39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.055>
- [82] Mani, A. D., & Subrahmanyam, C. (2016). One pot synthesis of CdS/TiO₂ hetero-nanostructures for enhanced H₂ production from water and removal of pollutants from aqueous streams. *Materials Research Bulletin*, 73, 377-384. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.09.027>
- [83] Gao, B., Yuan, X., Lu, P., Lin, B., & Chen, Y. (2015). Enhanced visible-light-driven photocatalytic H₂-production activity of CdS-loaded TiO₂ microspheres with exposed (001) facets. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 87, 171-176. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.08.018>
- [84] Wang, J., Wang, Z., Qu, P., Xu, Q., Zheng, J., Jia, S., ... & Zhu, Z. (2018). A 2D/1D TiO₂ nanosheet/CdS nanorods heterostructure with enhanced photocatalytic water splitting performance for H₂ evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(15), 7388-7396. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.191>
- [85] Meng, A., Zhu, B., Zhong, B., Zhang, L., & Cheng, B. (2017). Direct Z-scheme TiO₂/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂-production activity. *Applied Surface Science*, 422, 518-527. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.028>
-

-
- [86] Tian, F., Hou, D., Hu, F., Xie, K., Qiao, X., & Li, D. (2017). Poreous TiO₂ nanofibers decorated CdS nanoparticles by SILAR method for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 391, 295-302. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.010>
- [87] Zhang, Y. J., Yan, W., Wu, Y. P., & Wang, Z. H. (2008). Synthesis of TiO₂ nanotubes coupled with CdS nanoparticles and production of hydrogen by photocatalytic water decomposition. *Materials Letters*, 62(23), 3846-3848. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.04.084>
- [88] Jang, J. S., Li, W., Oh, S. H., & Lee, J. S. (2006). Fabrication of CdS/TiO₂ nano-bulk composite photocatalysts for hydrogen production from aqueous H₂S solution under visible light. *Chemical physics letters*, 425(4-6), 278-282. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.05.031>
- [89] Kim, M., Kim, Y. K., Lim, S. K., Kim, S., & In, S. I. (2015). Efficient visible light-induced H₂ production by Au@ CdS/TiO₂ nanofibers: Synergistic effect of core-shell structured Au@ CdS and densely packed TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 423-431. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.036>
- [90] Yang, H., Jin, Z., Fan, K., Liu, D., & Lu, G. (2017). The roles of Ni nanoparticles over CdS nanorods for improved photocatalytic stability and activity. *Superlattices and Microstructures*, 111, 687-695. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.07.025>
- [91] Han, G., Jin, Y. H., Burgess, R. A., Dickenson, N. E., Cao, X. M., & Sun, Y. (2017). Visible-light-driven valorization of biomass intermediates integrated with H₂ production catalyzed by ultrathin Ni/CdS nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 139(44), 15584-15587. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08657>
-

-
- [92] Wang, H., Chen, W., Zhang, J., Huang, C., & Mao, L. (2015). Nickel nanoparticles modified CdS—A potential photocatalyst for hydrogen production through water splitting under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 340-345. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.005>
- [93] Li, X., Wang, H., Chu, T., Li, D., & Mao, L. (2014). Synthesis and preferentially loading of nickel nanoparticle on CdS surface and its photocatalytic performance for hydrogen evolution under visible light. *Materials Research Bulletin*, 57, 254-259. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.05.016>
- [94] López, R., Gómez, R., & Oros-Ruiz, S. (2011). Photophysical and photocatalytic properties of TiO₂-Cr sol-gel prepared semiconductors. *Catalysis today*, 166(1), 159-165. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.01.010>
- [95] Pedraza-Avella, J. A., López, R., Martínez-Ortega, F., Páez-Mozo, E. A., & Gómez, R. (2009). Effect of chromium doping on visible light absorption of nanosized titania sol-gel. *Journal of Nano Research*, 5, 95-104. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.5.95>
- [96] Oros-Ruiz, S., Hernández-Gordillo, A., García-Mendoza, C., Rodríguez-Rodríguez, A. A., & Gómez, R. (2016). Comparative activity of CdS nanofibers superficially modified by Au, Cu, and Ni nanoparticles as co-catalysts for photocatalytic hydrogen production under visible light. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(8), 2205-2210. <https://doi.org/10.1002/jctb.4992>
- [97] Adler, I. (1966). X-ray emission spectrography in geology. (*No Title*).
- [98] Jenkins, R., Gould, R. W., Gedcke, D., & Rendle, D. F. (1996). Quantitative X-ray Spectrometry. *Talanta*, 43(2), 292-293.

[99] Jenkins, R. (1999). X-Ray Fluorescence Analysis. *X-ray Characterization of Materials*, 171-209. DOI:10.1002/9783527613748

[100] Leyden, D. E. (1984). *Fundamentals of X-ray spectrometry as applied to energy dispersive techniques*. Tracor Xray, Incorporated.

[101] Martín J., Sanz A. 1990. Capítulo: Fluorescencia de Rayos X, en: Blanco, M., Sanz, A., Espectrometría Atómica Analítica, Serie Química Analítica, Asociación de Ciencias y Técnicas Ambientales, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona.

[102] Bermúdez-Polonio, J. (1967). *Teoría y Práctica de la Espectroscopia de Rayos X*. Editorial Alhambra.

[103] Naumann, D., & Meyers, R. (2000). Encyclopedia of analytical chemistry. *John Wiley & Sons, Chichester, UK*, 102-131.

[104] Woolfson, M. M. (1997). *An introduction to X-ray crystallography*. Cambridge University Press.

[105] Smith, B. C. (2018). *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. CRC press.

[106] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

[107] Thommes, M., & Cychosz, K. A. (2014). Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*, 20(2-3), 233-250. DOI 10.1007/s10450-014-9606-z

[108] Monson, P. A. (2012). Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory. *Microporous and Mesoporous Materials*, 160, 47-66. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.043>

[109] Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Maurin, G., & Sing, K. (2013). *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Academic press.

[110] Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A., & Thommes, M. (2006). *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density* (Vol. 16). Springer Science & Business Media.

[111] American Public Health Association. (2002). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 20). American Public Health Association.

[112] López, R., & Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of sol-gel science and technology*, 61, 1-7. DOI 10.1007/s10971-011-2582-9

[113] Du, J., Wang, H., Yang, M., Li, K., Zhao, L., Zhao, G., ... & Kang, D. J. (2017). Pyramid-like CdS nanoparticles grown on porous TiO₂ monolith: An advanced photocatalyst for H₂ production. *Electrochimica Acta*, 250, 99-107. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.042>

-
- [114] Kuvarega, A. T., Krause, R. W., & Mamba, B. B. (2014). Comparison between base metals and platinum group metals in nitrogen, M codoped TiO₂ (M= Fe, Cu, Pd, Os) for photocatalytic removal of an organic dye in water. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 199-199. <https://doi.org/10.1155/2014/962102>
- [115] Pei, F., Liu, Y., Xu, S., Lü, J., Wang, C., & Cao, S. (2013). Nanocomposite of graphene oxide with nitrogen-doped TiO₂ exhibiting enhanced photocatalytic efficiency for hydrogen evolution. *International journal of hydrogen energy*, 38(6), 2670-2677. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.045>
- [116] Murugadoss, G., Thangamuthu, R., Jayavel, R., & Kumar, M. R. (2015). Narrow with tunable optical band gap of CdS based core shell nanoparticles: applications in pollutant degradation and solar cells. *Journal of Luminescence*, 165, 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.03.036>
- [117] Bala, V., Sharma, M., Tripathi, S. K., & Kumar, R. (2014). Investigations of Al: CdS/PVA nanocomposites: a joint theoretical and experimental approach. *Materials Chemistry and Physics*, 146(3), 523-530. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.04.003>
- [118] Hernández-Gordillo, A., Oros-Ruiz, S., & Gómez, R. (2015). Preparation of efficient cadmium sulfide nanofibers for hydrogen production using ethylenediamine (NH₂CH₂CH₂NH₂) as template. *Journal of colloid and interface science*, 451, 40-45. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.052>
- [119] Chen, Q., Bao, H., & Shen, X. (2008). Phase transition of CdS in the presence of ethylenediamine and formation of hollow CdS submicron particles with needle-like structure. *Phase Transitions*, 81(6), 591-601. <https://doi.org/10.1080/01411590802051657>

-
- [120] Reddy, C. V., Ravikumar, R. V. S. S. N., Srinivas, G., Shim, J., & Cho, M. (2017). Structural, optical, and improved photocatalytic properties of CdS/SnO₂ hybrid photocatalyst nanostructure. *Materials Science and Engineering: B*, 221, 63-72. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.04.002>
- [121] Zhong, Y., Zhao, G., Ma, F., Wu, Y., & Hao, X. (2016). Utilizing photocorrosion-recrystallization to prepare a highly stable and efficient CdS/WS₂ nanocomposite photocatalyst for hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 466-472. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.06.065>
- [122] Qian, Y., Yang, M., Zhang, F., Du, J., Li, K., Lin, X., ... & Kang, D. J. (2018). A stable and highly efficient visible-light-driven hydrogen evolution porous CdS/WO₃/TiO₂ photocatalysts. *Materials characterization*, 142, 43-49. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.05.025>
- [123] Wu, D., Li, J., Guan, J., Liu, C., Zhao, X., Zhu, Z., ... & Yan, Y. (2018). Improved photoelectric performance via fabricated heterojunction g-C₃N₄/TiO₂/HNTs loaded photocatalysts for photodegradation of ciprofloxacin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 64, 206-218. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.03.017>
- [124] Yang, X., Cao, C., Erickson, L., Hohn, K., Maghirang, R., & Klabunde, K. (2008). Synthesis of visible-light-active TiO₂-based photocatalysts by carbon and nitrogen doping. *Journal of Catalysis*, 260(1), 128-133.
- [125] Hernandez-Gordillo, A., Tzompantzi, F., Oros-Ruiz, S., Torres-Martinez, L. M., & Gomez, R. (2014). Enhanced blue-light photocatalytic H₂ production using CdS nanofiber. *Catalysis Communications*, 45, 139-143. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.11.015>

-
- [126] López, R., Gómez, R., & Llanos, M. E. (2009). Photophysical and photocatalytic properties of nanosized copper-doped titania sol-gel catalysts. *Catalysis Today*, 148(1-2), 103-108. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.001>
- [127] García-Mendoza, C., Oros-Ruiz, S., Ramírez-Rave, S., Morales-Mendoza, G., López, R., & Gómez, R. (2017). Synthesis of Bi₂S₃ nanorods supported on ZrO₂ semiconductor as an efficient photocatalyst for hydrogen production under UV and visible light. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(7), 1503-1510. <https://doi.org/10.1002/jctb.5262>
- [128] Leo, I. M., Soto, E., Vaquero, F., Mota, N., Navarro, R. M., & Fierro, J. L. G. (2017). Influence of the reduction of graphene oxide (rGO) on the structure and photoactivity of CdS-rGO hybrid systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(19), 13691-13703. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.154>
- [129] Chinnamuthu, P., Mondal, A., Singh, N. K., Dhar, J. C., Chattopadhyay, K. K., & Bhattacharya, S. (2012). Band gap enhancement of glancing angle deposited TiO₂ nanowire array. *Journal of Applied Physics*, 112(5). <https://doi.org/10.1063/1.4749801>
- [130] Stefan, M., Pana, O., Leostean, C., Bele, C., Silipas, D., Senila, M., & Gautron, E. (2014). Synthesis and characterization of Fe₃O₄-TiO₂ core-shell nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 116(11). <https://doi.org/10.1063/1.4896070>
- [131] Thakurdesai, M., Kanjilal, D., & Bhattacharyya, V. (2008). Formation of nano-hillocks by impact of swift heavy ions on thin films of TiO₂. *Applied surface science*, 254(15), 4695-4700. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.01.101>

-
- [132] Wang, C., Shi, H., Zhang, P., & Li, Y. (2011). Synthesis and characterization of kaolinite/TiO₂ nano-photocatalysts. *Applied Clay Science*, 53(4), 646-649. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.017>
- [133] Tian, F., Hou, D., Hu, F., Xie, K., Qiao, X., & Li, D. (2017). Puous TiO₂ nanofibers decorated CdS nanoparticles by SILAR method for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 391, 295-302. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.010>
- [134] Leung, D. Y., Fu, X., Wang, C., Ni, M., Leung, M. K., Wang, X., & Fu, X. (2010). Hydrogen production over titania-based photocatalysts. *ChemSusChem*, 3(6), 681-694. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000014>
- [135] Wang, X. L., Zheng, R. R., Yu, H., & Dong, X. T. (2020). Preparation and photocatalytic hydrogen production properties of mesoporous CdS/TiO₂ composites. *Nano*, 15(02), 2050019. <https://doi.org/10.1142/S1793292020500198>
- [136] Bai, J., Li, J., Liu, Y., Zhou, B., & Cai, W. (2010). A new glass substrate photoelectrocatalytic electrode for efficient visible-light hydrogen production: CdS sensitized TiO₂ nanotube arrays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), 408-413. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.020>
- [137] Sudha, V., Kumar, S. M. S., & Thangamuthu, R. (2018). Synthesis and characterization of NiO nanoplatelet and its application in electrochemical sensing of sulphite. *Journal of Alloys and Compounds*, 744, 621-628. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.098>
- [138] Anitha, S., Suganya, M., Prabha, D., Srivind, J., Balamurugan, S., & Balu, A. R. (2018). Synthesis and characterization of NiO-CdO composite materials towards photoconductive and antibacterial applications. *Materials Chemistry and Physics*, 211, 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.048>
-

-
- [139] Wei, L., Zeng, D., Xie, Z., Zeng, Q., Zheng, H., Fujita, T., & Wei, Y. (2021). NiO nanosheets coupled with CdS nanorods as 2D/1D heterojunction for improved photocatalytic hydrogen evolution. *Frontiers in Chemistry*, 9, 655583. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.655583>
- [140] Zhao, Q., Sun, J., Li, S., Huang, C., Yao, W., Chen, W., ... & Xu, Q. (2018). Single nickel atoms anchored on nitrogen-doped graphene as a highly active cocatalyst for photocatalytic H₂ evolution. *Acs Catalysis*, 8(12), 11863-11874. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03737>
- [141] Peck, M. A., & Langell, M. A. (2012). Comparison of nanoscaled and bulk NiO structural and environmental characteristics by XRD, XAFS, and XPS. *Chemistry of Materials*, 24(23), 4483-4490. <https://doi.org/10.1021/cm300739y>
- [142] Shu, H., Xie, J., Xu, H., Li, H., Gu, Z., Sun, G., & Xu, Y. (2010). Structural characterization and photocatalytic activity of NiO/AgNbO₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1-2), 633-637. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.148>
- [143] Oros-Ruiz, S., Zanella, R., Collins, S. E., Hernández-Gordillo, A., & Gómez, R. (2014). Photocatalytic hydrogen production by Au–M_xO_y (MAg, Cu, Ni) catalysts supported on TiO₂. *Catalysis Communications*, 47, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.12.033>
- [144] Vu, T. T. D., Mighri, F., Ajji, A., & Do, T. O. (2014). Synthesis of titanium dioxide/cadmium sulfide nanosphere particles for photocatalyst applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(10), 3888-3897. <https://doi.org/10.1021/ie403718n>

[145] Yue, X., Yi, S., Wang, R., Zhang, Z., & Qiu, S. (2016). Cadmium sulfide and nickel synergetic co-catalysts supported on graphitic carbon nitride for visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution. *Scientific Reports*, 6(1), 22268. DOI: 10.1038/srep22268

[146] Kumar, V., Singh, N., Jana, S., Rout, S. K., Dey, R. K., & Singh, G. P. (2021). Surface polar charge induced Ni loaded CdS heterostructure nanorod for efficient photo-catalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(30), 16373-16386. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.176>

[147] Li, L., Cheng, B., Wang, Y., & Yu, J. (2015). Enhanced photocatalytic H₂-production activity of bicomponent NiO/TiO₂ composite nanofibers. *Journal of colloid and interface science*, 449, 115-121. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.072>

[148] Ye, L., Chu, K. H., Wang, B., Wu, D., Xie, H., Huang, G., ... & Wong, P. K. (2016). Noble-metal loading reverses temperature dependent photocatalytic hydrogen generation in methanol–water solutions. *Chemical Communications*, 52(78), 11657-11660. DOI: 10.1039/C6CC05689J

[149] Miwa, T., Kaneco, S., Katsumata, H., Suzuki, T., Ohta, K., Verma, S. C., & Sugihara, K. (2010). Photocatalytic hydrogen production from aqueous methanol solution with CuO/Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6554-6560. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.03.128>



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00118

Matrícula: 2163802777

Generación fotocatalítica de hidrógeno utilizando semiconductores de CdS/TiO₂ a partir de la descomposición de soluciones Metanol-agua.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 9:00 horas del día 27 del mes de febrero del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. RAUL PEREZ HERNANDEZ
DR. JUAN EDGAR CARRERA CRESPO
DRA. DIANA CLEMENCIA GUERRERO ARAQUE

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DE: JESUS HERRERA RAMOS

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

APROBAR

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



JESUS HERRERA RAMOS
ALUMNO

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

Raul Perez Hernandez

DR. RAUL PEREZ HERNANDEZ

VOCAL

Juan Edgar Carrera Crespo
DR. JUAN EDGAR CARRERA CRESPO

SECRETARIA

Diana C. Guerrero Araque
DRA. DIANA CLEMENCIA GUERRERO ARAQUE