



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**Induciendo la fotodegradación de índigo carmín bajo luz
visible usando heterounión de CdS/Bi₂S₃**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIOLÓGICA**

PRESENTA:

Ana Belem Ramos Bermejo

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Agileo Hernández Gordillo

**LUGAR EN DONDE SE DESARROLLÓ:
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES UNAM**



CIUDAD DE MÉXICO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Dra. A. Lourdes Castillo Granada
VOCAL: Dr. Agileo Hernández Gordillo
SECRETARIO: Dr. Francisco Oscar Guadarrama Morales
1er SUPLENTE: Dr. Adelfo N. Reyes Ramírez
2do SUPLENTE: Q.F.B. Thalia Nova Torres Nava

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

LABORATORIO DE PLASMAS Y NANOMATERIALES (PLASNAMAT), DEPARTAMENTO DE MATERIALES DE BAJA DIMENSIONALIDAD, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.

DIRECTOR DEL TEMA:

Dr. Agileo Hernández Gordillo

SUSTENTANTE:

Ana Belem Ramos Bermejo:

Agradecimientos

Al Instituto de Investigaciones de Materiales (IIM) por haber prestado instalaciones y recursos para llevar a cabo este proyecto de Tesis.

Al Proyecto Cátedras- Conacyt/1169 "Funcionalidades de nanoestructuras basadas en Bismuto".

Al Dr Agileo Hernandez que sin su apoyo este proyecto no habría sido posible, gracias por dirigir el tema, por todas las enseñanzas sobre ciencia y personales.

A los Técnicos del Instituto de Investigaciones de Materiales por aportar su ayuda y equipos en las pruebas realizadas durante este proyecto:

Adriana Tejeda, por las pruebas de difracción de rayos X.

Eriseth Morales, por los análisis termogravimétricos.

Omar Novelo por los análisis de microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X.

Y un especial agradecimiento al Dr. Prospero Acevedo del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA), por su apoyo en las pruebas fotoelectroquímicas realizadas en el proyecto.

Dedicatorias

A mis padres y mis hermanas por el apoyo dado en todo momento, a mi sobrina Luna que llego a alegrar mi vida.

A mi mejor amigo, compañero de muchas aventuras, con él que fue un placer compartir esta etapa de mi vida, Francisco Vázquez.

A mis compañeros de la FES Zaragoza con los cuales disfrute mis años de universitaria: Elizabeth Vanegas, Belinda Monterrosa, Claudia Villaseñor, Luis Tolentino, Osvaldo Rodríguez y Edson Sánchez.

A mis compañeros de laboratorio en el IIM con los cuales aprendí muchas cosas tanto académicas como personales.

*“Si nunca te vuelvo a ver
siempre te llevaré conmigo;
adentro,
afuera,
en mis dedos,
y en los bordes del cerebro
y en centros
de centros
de lo que soy y de lo que queda.”*

Charles Bukowski.

Índice

Resumen	2
I. Introducción.....	3
II. Marco teórico	4
2.1 Características de los nanomateriales	4
2.2 Materiales conductores, aislantes y semiconductores	4
2.3 Propiedades de nanomateriales semiconductores	6
2.4 Sulfuro de cadmio	7
2.5 Sulfuro de bismuto	8
2.6 Heterounión CdS-Bi ₂ S ₃	8
2.7 Métodos de síntesis de nanomateriales.....	10
2.8 Método de precipitación química	13
2.9 Síntesis controlada por agentes estructurantes	14
2.10 Actividad fotocatalítica.....	16
2.11 Oxidación de índigo carmín por medio de fotocátalisis	19
2.12 Técnicas de caracterización	21
•Difracción de rayos X.....	21
•Microscopia electrónica de barrido	22
•Espectrometría de dispersión de energía de rayos X.....	22
•Análisis térmico, Calorimetría diferencial de barrido.....	23
•Espectrofotometría UV-VIS de Reflectancia difusa.....	24
2.13 Propiedades fotoelectroquímicas.....	24
a)Análisis Mott-Schottcky	24
b)Potencial a circuito abierto	26
c)Espectroscopía de impedancia electroquímica	26
III. Planteamiento del problema	28
IV. Hipótesis	29

V. Objetivo general	29
Objetivos particulares.....	29
VI. Metodología	30
6.1 Síntesis de heterouniones CdBi _x S y nanomateriales CdS, Bi ₂ S ₃	31
6.2 Difracción de rayos X - Estructura cristalina	32
6.3 Microscopía electrónica de barrido - Microestructura.....	32
6.4 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X – Análisis elemental	32
6.5 Análisis térmico, Calorimetría diferencial de barrido – Transformación de fases	33
6.6 Propiedades ópticas UV-Vis de reflectancia difusa.....	33
6.7 Propiedades fotoelectroquímicas.....	33
6.8 Evaluación fotocatalítica	34
VII. Resultados y Discusión	36
7.1 Difracción de rayos X	36
7.2 Microscopia electrónica de barrido	40
7.3 Análisis elemental EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).....	41
7.4 Análisis térmico diferencial DSC (Differential Scanning Calorimetry)	43
7.5 Espectroscopia UV-visible	47
7.6 Actividad fotocatalítica en la degradación de Índigo Carmín.....	50
•Empleando luz azul (400-500 nm).....	50
•Empleando luz verde (500-600 nm)	53
•Empleando luz roja (600-700 nm).....	55
7.7 Análisis fotoelectroquímicos.....	57
a) Potencial a circuito abierto (OCP)	57
b) Análisis Mott-Schottcky	58
c) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	60
VIII. Conclusiones.....	62
IX. Perspectivas.....	62
X. Anexo.....	63
XI. Bibliografía	64

Abreviaturas

DRX	Difracción de rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EDX	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
TA	Análisis térmico
CDB	Calorimetría diferencial de barrido
Eg	Banda gap
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
Ea	Energía de activación
FTO	<i>Thin Flourine Oxide</i>

Resumen

En los últimos años la fotocatalisis ha cobrado importancia debido a sus aplicaciones en la degradación y mineralización de colorantes, para la mejora del medio ambiente. Para tal aplicación el CdS puede realizar reacciones de degradación de contaminantes orgánicos usando luz visible. Sin embargo, el CdS es inestable durante el proceso fotocatalítico, debido a las reacciones de fotooxidación (fotocorrosión). Para ello, el CdS puede combinarse con otro semiconductor, como el sulfuro de bismuto, el cual tiene gran capacidad para absorber energía en el intervalo de luz visible (400-800 nm), por lo que dicha combinación puede ser eficaz para la separación de cargas y de esta forma aumentar la eficiencia fotocatalítica en la región visible y la estabilidad. Por tal motivo, en este trabajo se realizó un estudio para la preparación de heterouniones de tipo CdBi_xS por el método de precipitación simple utilizando como precursores sus correspondientes sales de nitrato y sulfuro de carbono, variando la concentración de: 0.12, 0.5, 1 y 1.5% en peso de bismuto. Se realizó la caracterización de las heterouniones mediante diversas técnicas; Difracción de rayos X (DRX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Espectroscopia de Reflectancia difusa UV-Vis, Pruebas fotoelectroquímicas (Potencial a circuito abierto, Mott Schottcky, Espectroscopia de impedancia electroquímica), Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) y Análisis térmico (TA) – Calorimetría diferencial de barrido (CDB). Con los cuales se demostró la unión de los dos materiales debido a que hubo un cambio en las propiedades, cristalinas, ópticas y fotoelectroquímicas.

La actividad fotocatalítica de estos materiales fueron probadas en la degradación del colorante índigo carmín bajo la irradiación de luz azul (450 nm), luz verde (550 nm) y luz roja (650 nm), demostrando que la unión de estos materiales aumenta el intervalo de absorción en el espectro del visible (400- 800 nm).

I. Introducción

Debido al crecimiento demográfico y a la demanda ejercida por las industrias, se estima que para el 2025, el 50% de la población mundial vivirá en zonas con escasas de agua [1]. En la actualidad la fotocatalisis ha creado alternativas para la mejora medio ambiental, un ejemplo de esto es su aplicación en el tratamiento de aguas residuales, en la cual se emplean materiales semiconductores nanoestructurados con actividad fotocatalítica tal como los óxidos y sulfuros metálicos: TiO_2 , ZnO , Bi_2O_3 , SnO , CdS , Bi_2S_3 y ZnS , etc. Sin embargo, pocos de estos materiales son capaces de absorber energía, en el intervalo de la región visible (400 nm a 800 nm). En los últimos años la investigación ha buscado desarrollar materiales nanoestructurados capaces de funcionar con luz visible, ya que un 43% de ésta es emitida por la luz solar [2].

El CdS , es capaz de llevar a cabo procesos fotocatalíticos, sin embargo, sufre del fenómeno de fotocorrosión, restándole estabilidad química. Con el objetivo de aumentar la estabilidad química a la fotocorrosión, que las especies fotogeneradas (huecos y electrones) sean separadas y ampliar la absorción de fotones en la región visible proveniente de la luz solar se realiza la formación de una heterounión. Para la síntesis de estas heterouniones se han empleado numerosas técnicas, como son: deposición electroquímica, método solvotermal, método sol-gel y precipitación química. Dentro de ellas, el método de precipitación química resulta de gran utilidad debido a que la concentración del material en la heterounión puede ser controlada con la concentración del precursor añadido, [2-4] además de ser un método barato y sencillo de síntesis.

II. Marco teórico

2.1 Características de los nanomateriales

Los nanomateriales son un tipo de material en el cual una de sus dimensiones está a escala nanométrica (entre 1 y 100 nm). Al reducir el tamaño de la partícula de un material a escala nanométrica sus propiedades fisicoquímicas [Figura 2.1], son diferentes a las que presenta un sólido macroscópico [6]. Además, en un nanomaterial, el área de contacto específica aumenta en comparación con un sólido macroscópico, por lo tanto, los átomos en su superficie están ampliamente distribuidos, lo que ocasiona que la reactividad química aumente [5].

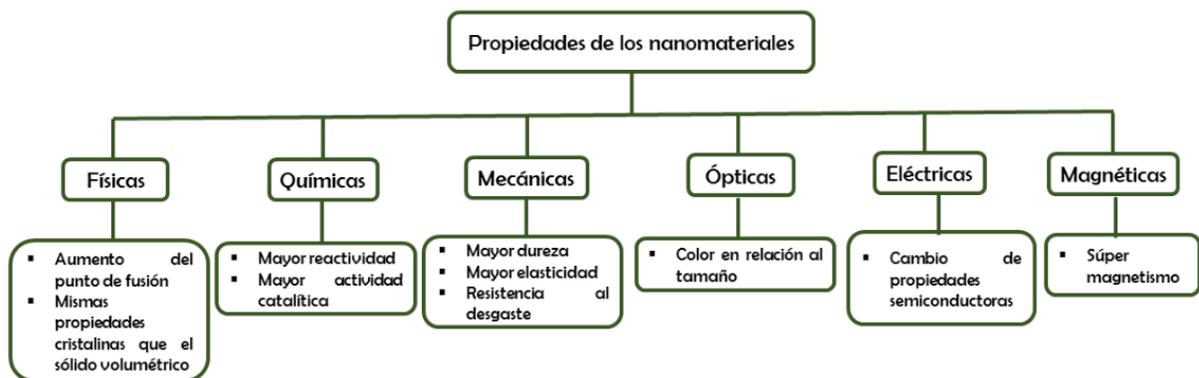


Figura 2.1 Propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales. [6]

2.2 Materiales conductores, aislantes y semiconductores

Los materiales pueden clasificarse de acuerdo a su resistividad en conductores, aislantes y semiconductores [7]. Se usa el modelo de las bandas de energía para explicar las propiedades conductoras de los materiales, la cual señala que existen dos bandas que delimitan el ancho de la banda de energía (banda gap, E_g) que son: la banda de valencia (BV) de menor energía y la banda de conducción (BC) de mayor energía. Estas bandas se forman debido al solapamiento de un gran número

de orbitales atómicos y se encuentran separadas entre sí mediante espacios energéticos a los que no les corresponde ningún orbital molecular [5,6]. Otro parámetro importante en la teoría de banda es el nivel de Fermi, que se define como el máximo de los niveles de energía de electrones disponibles a bajas temperaturas. (Figura 2.2).

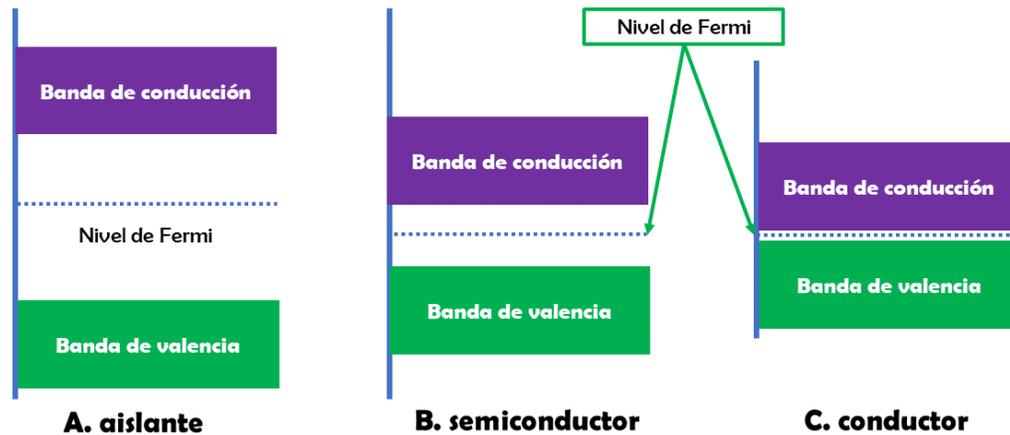


Figura 2.2 Estructura de bandas de materiales aislante, semiconductores y conductores. [8]

Aislantes: son materiales con alta resistencia, lo cual no hace posible la conducción eléctrica. Dentro de la teoría de bandas se establece, que hay un gran espacio prohibido entre las energías de los electrones de valencia, y la banda de conducción. (Figura 2.1 A). Como ejemplos de estos materiales está el vidrio, cuarzo y diamante.

Semiconductores: estos materiales se pueden comportar como aislantes o como conductores ya que a temperaturas muy bajas se comportan como aislantes y a temperaturas elevadas o al ser sometidos a un campo eléctrico actúan como conductores. Según la teoría de bandas, la banda de conducción y banda de

valencia se separan por una barrera de energía de 1 - 7 eV (Figura 2.2 B), como ejemplos de estos materiales está el grafito, TiO₂, ZnO, Bi₂O₃, SnO, CdS, Bi₂S₃, ZnS, etc.

Conductores: son materiales que son capaces de conducir corriente eléctrica a temperatura ambiente, tienen resistividad muy baja. De acuerdo con la teoría de bandas, la banda de valencia y la de conducción son muy próximas entre sí. [Figura 2.2 C]. Algunos ejemplos de este tipo de materiales son cobre, oro y aluminio, etc.

2.3 Propiedades de nanomateriales semiconductores

Los semiconductores son materiales con enlaces covalentes, que exhiben propiedades ópticas y electrónicas las cuales dependen del tamaño del cristal. Los semiconductores, dependiendo de la composición, se caracterizan por un ancho de energía de bandas de (E_g) 1 - 7 eV, que es la energía necesaria para excitar a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción vacante [5,7,8].

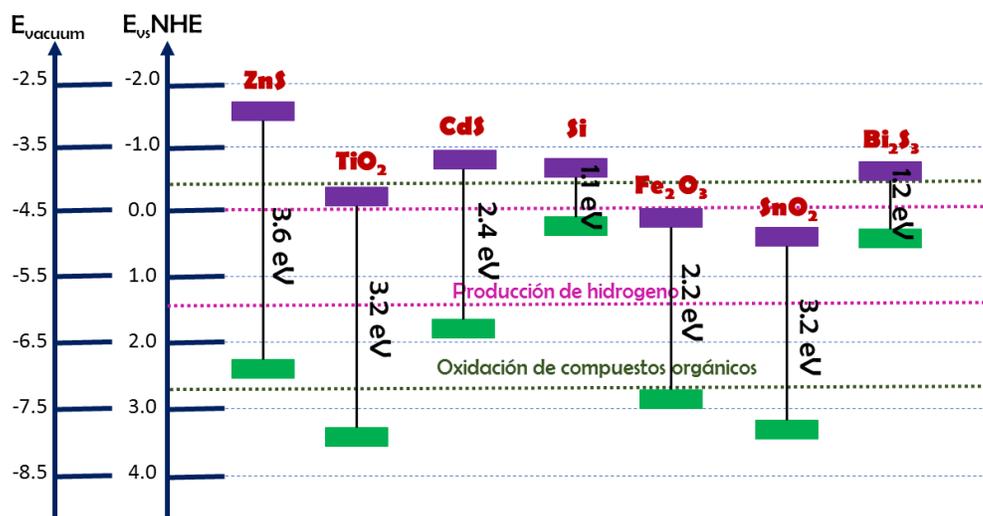


Figura 2.3 Banda de energía prohibida de diferentes semiconductores potencial al vacío y potencial respecto al electrodo normal de hidrógeno [3].

El espectro de absorción del semiconductor define sus posibles usos. Los semiconductores empleados para fotocatalisis son aquellos en la cual su ancho de E_g , es comparable con los fotones de la luz visible o luz ultravioleta ($E_g < 3.5$ eV). Entre ellos podemos observar que los sólidos semiconductores de interés en la fotocatalisis son: óxidos o calcogenuros, llamándose “calcógenos” a cualquier elemento del grupo VIA de la tabla periódica (Oxígeno, Azufre, Selenio, Polonio, Telurio), por lo que un calcogenuro metálico puede ser un óxido, sulfuro, telururo y selenuro. La Figura 2.3 presenta algunos semiconductores y su valor de E_g . Los semiconductores pueden clasificarse en dos tipos “n” y “p”, el semiconductor tipo “p” acumula huecos mientras que el semiconductor tipo “n” acumula electrones [8].

2.4 Sulfuro de cadmio

El sulfuro de cadmio es un semiconductor binario del grupo II-VI. Es un material de color amarillo que se puede encontrar en forma de polvo [9]. Su estructura cristalina presenta dos fases: cúbica centrada en las caras (Zincblenda) y hexagonal (Wurzita), esta última es la más estable (Figura 2. 4 A).

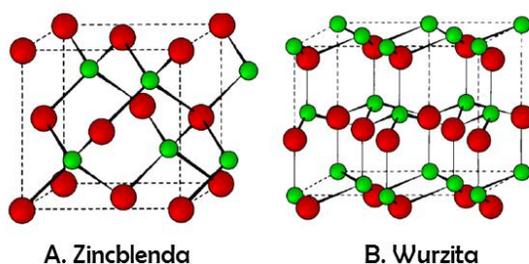


Figura 2. 4 Estructura cristalina del CdS A. configuracion zincblenda, B. configuracion Wurzita en ambas imágenes la esfera roja representa el Cadmio y la esfera verde representa el Azufre. [11]

El CdS es insoluble en agua y soluble en ácido clorhídrico diluido, posee un alto punto de fusión de 1477 °C para Zincblenda y de 1750 °C para Wurzita, estas

propiedades hacen al CdS un material ideal para ser sintetizado por métodos químicos.

El valor del ancho de banda es de aproximadamente 2.4 eV, lo cual indica que puede absorber la radiación de luz visible [13]. La posición de la banda de conducción es negativa lo que permite el proceso de transferencia de electrones desde su superficie hacia un aceptor y realizar reacciones de reducción. Se ha empleado CdS para la construcción de diodos emisores de luz, fotodetectores, láseres y como fotocatalizadores.

2.5 Sulfuro de bismuto

El sulfuro de bismuto (bismutinita) es un semiconductor binario del grupo V-VI. Es un polvo café oscuro, insoluble en agua [14]. Su punto de fusión es de 775 °C, por lo cual es posible su síntesis por métodos químicos. Se ha reportado la síntesis por los métodos: solvotermal, irradiación con microondas y termólisis [15,16]. Presenta estructura cristalina de forma ortorrómbica. Su ancho de banda de energía prohibida es de 1.2 eV.

El sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) es considerado un material prometedor para ser aplicado en el campo de la fotoelectricidad, sensores, termoelectricidad, almacenamiento electroquímico de hidrógeno y eficiente degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos [15].

2.6 Heterounión CdS-Bi₂S₃

Una heterounión es la unión de dos diferentes materiales cristalinos, donde la estructura cristalina es continua a través de la interfaz. Se ha propuesto la síntesis de heterouniones para aumentar la eficiencia en los procesos fotocatalíticos, ya que

se pueden mejorar o ampliar la absorción en luz visible, evitar la recombinación de cargas y mejorar la estabilidad del material a la fotocorrosión [2,20-23].

Los materiales con heterouniones son aplicadas a los campos de producción de hidrógeno, fotodegradación de contaminantes orgánicos y conversión fotocatalítica de CO₂ en combustibles renovables como metanol, metano y monóxido de carbono.

Existen 5 tipos de heterouniones (Figura 2.5):

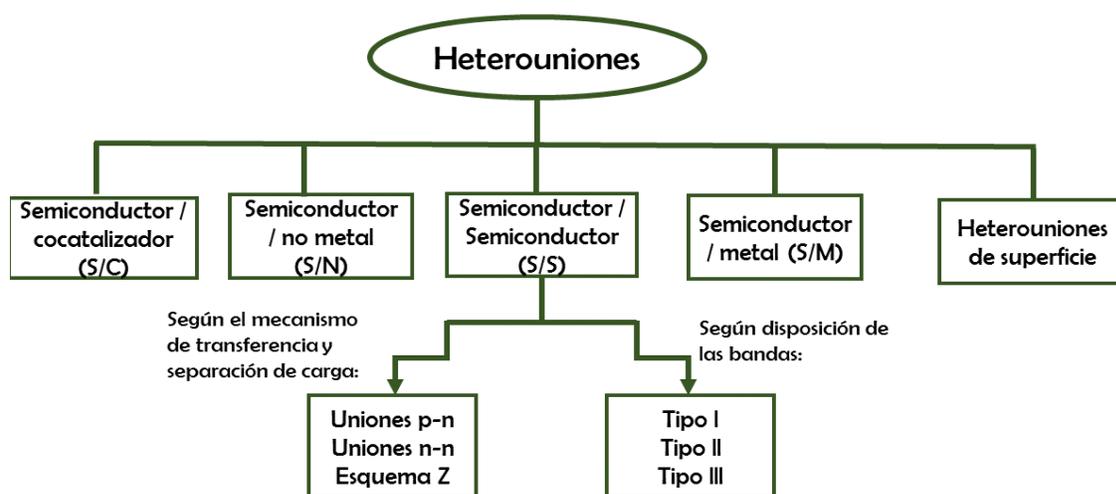


Figura 2.5 Clasificación de las heterouniones y sus tipos de agrupaciones [21].

La heterounión CdS-Bi₂S₃ se encuentra clasificada en la unión semiconductor/semiconductor tipo I ya que los bordes de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) del Bi₂S₃ se encuentran dentro del espacio de energía del CdS. Se ha reportado que la cargas fotogeneradas van del CdS hacia el Bi₂S₃ esto conduce a la separación eficiente de cargas y puede evitar la fotocorrosión del CdS, lo cual resulta en la mejora de actividad fotocatalítica [20].

Por otra parte, la heterounión CdS-Bi₂S₃ también puede ser clasificada como unión n-n ya que ambos semiconductores son del tipo n, dentro de las ventajas de este tipo de heterouniones es que un semiconductor de banda de energía amplia puede

combinarse con un semiconductor de banda de energía corta para aumentar la absorción de luz visible [21].

2.7 Métodos de síntesis de nanomateriales

Debido a las propiedades únicas de los nanomateriales se han desarrollado diferentes métodos de síntesis para ser obtenidos. Existen dos categorías en las cuales se divide la síntesis de nanomateriales:

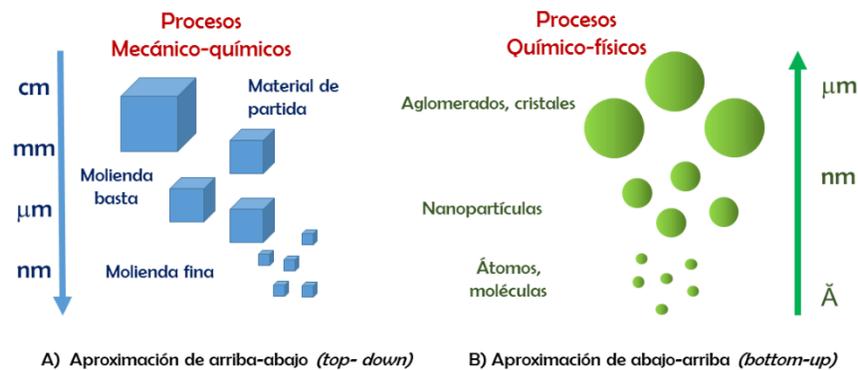


Figura 2.6 Categorías de método de síntesis de nanomateriales [26].

Como se muestra en la Figura 2.6-A, en la aproximación de arriba-abajo (*top-down*) se parte de una micropartícula que es sometida a un proceso de molienda, en el cual se reduce el tamaño. Esta aproximación involucra generalmente métodos físicos, en donde se producen nanomateriales con diferentes tamaños y formas. En cambio, la aproximación de abajo-arriba (*bottom-up*) consiste en la fabricación de nanomateriales a través de la condensación de entidades moleculares, en una fase gaseosa o en solución. De esta manera es posible obtener un tamaño y forma uniforme de los nanomateriales (Figura 2.6-B), en donde a su vez se reducen las impurezas.

Existen varios métodos posibles para sintetizar diferentes tipos de materiales en forma de coloides, clusters, polvos, barras, hilos y películas delgadas [23]. Diversas disciplinas están involucradas en la síntesis de nanomateriales. Por lo tanto, existen diversas técnicas de obtención como: físicas, químicas, biológicas y técnicas híbridas.

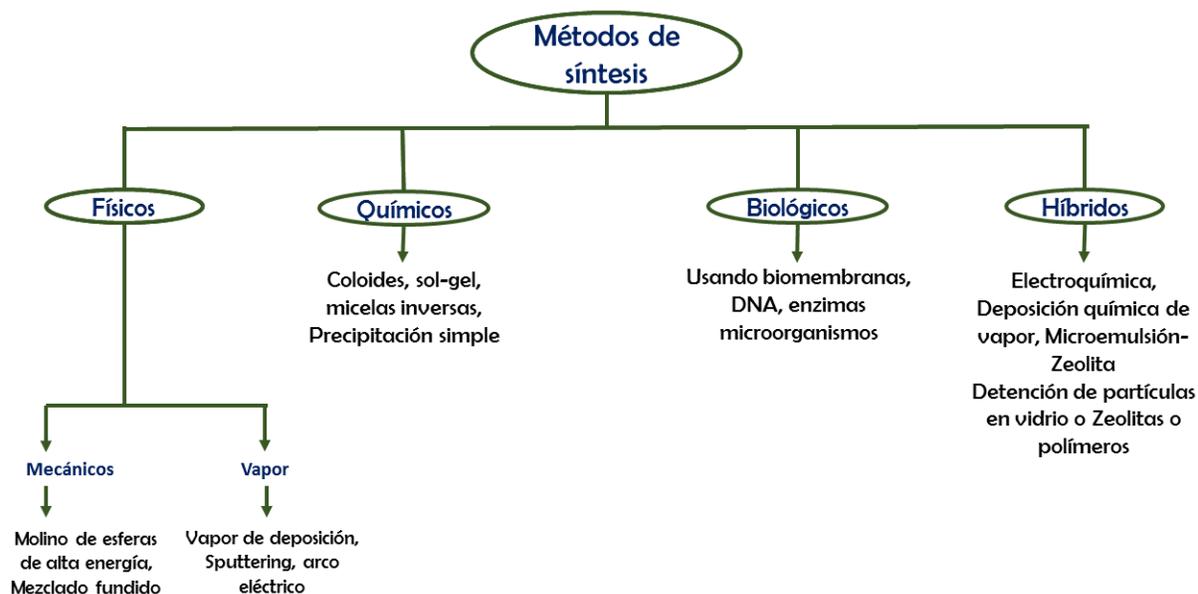
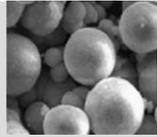
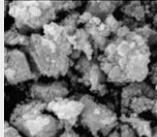
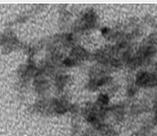
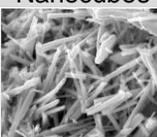
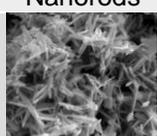
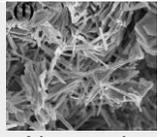
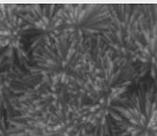
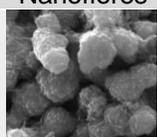


Figura 2.7 Esquema de métodos de síntesis de nanomateriales [24].

Dentro de los métodos de síntesis, los métodos químicos presentan una gran ventaja respecto a los otros métodos, debido a que son más simples, en los cuales los instrumentos empleados son más baratos en comparación de los que son empleados para los métodos físicos. Además, se emplean temperaturas menores a 350 °C con altos rendimientos [24]. Debido a esto, los métodos químicos son los más empleados a nivel industrial para la síntesis de diversos materiales.

La presenta algunos métodos empleados comúnmente para la síntesis de nanoestructuras de CdS, Bi₂S₃ y de la heterounión CdS-Bi₂S₃.

Tabla 2. 1 Diferentes síntesis empleadas de sulfuro de cadmio, sulfuro de bismuto y heterounion CdS/Bi₂S₃ [2,21,23-28].

	Precursores	Método	Condiciones	Morfología
CdS	Cloruro de cadmio Tiosulfato de sodio	Hidrotermal	100 °C 4-8 h autoclave	 Microesferas
	Nitrato de cadmio Tioacetamida	Irradiación por microondas	Ciclos de 20-60 s microondas 750W	 Microesferas
	Sulfato de cadmio Tioglicerol, sulfato de amonio	Precipitación simple	Agitación 200 rpm por 5 min	 Nanocubos
Bi₂S₃	Citrato de bismuto Tíourea	Reflujo simple	160 °C reflujo 2h baño de aceite	 Nanorods
	Nitrato de bismuto Ácido tíglicolico	Hidrotermal	80 °C-160 °C 5-18 h autoclave	 Nanorods
	Citrato de bismuto Tíourea	Irradiación por microondas	200 °C a microondas 800 W	 Nanorods
CdS/Bi₂S₃	Nitrato de bismuto, tiourea, nitrato de cadmio	Hidrotermal	130 °C 9 h autoclave	 Nanoflores
	Microesferas de sulfuro de cadmio, nitrato de bismuto	Intercambio de ion	80 °C 1 h bajo agitación	 Moras

Como es posible observar, las síntesis como el método hidrotermal y el método por irradiación en microondas es necesario el uso de equipo costoso como lo es la

autoclave y el microondas. Por su parte el método de precipitación química solo requiere de una fuente de agitación y calentamiento lo cual lo hace un método barato.

Existen diferentes métodos para la síntesis de materiales nanoestructurados de heterouniones de CdBi_xS , sin embargo, nos centraremos en el método de precipitación química.

2.8 Método de precipitación química

La precipitación química es un método de síntesis en fase líquida, en el cual es posible obtener las características deseadas del sólido formado a partir de la solución precursora, ya que estas características están determinadas principalmente por la relación inicial de los reactivos y la solubilidad del soluto formado [29].

Para que la precipitación se lleve a cabo es necesario que exista la sobresaturación química en el medio. La sobresaturación del medio se puede lograr de distintas maneras como: adición de un agente precipitante, eliminando el disolvente, adicionando un disolvente de distinta polaridad, disoluciones que contienen bases orgánicas, entre otros.

Se puede considerar que en la precipitación existen dos etapas bien definidas, las cuales son la formación del núcleo en fase sólida y el crecimiento del mismo [29].

Debido a los cambios de temperatura y composición en un sistema sobresaturado se forman especies químicas debido a que los componentes interactúan entre sí para formar agrupaciones que se pueden disolver y volver a reagrupar.

La formación de los núcleos se da cuando las especies químicas presentes en el sistema se agrupan por medio de enlaces de tipo van der Waals y puente de hidrógeno, dando lugar al primer paso de la precipitación. Después de que los núcleos se han formado, el resto de las especies químicas se absorben individualmente sobre la superficie de los núcleos ocasionando el crecimiento de los mismos. Este proceso de crecimiento se puede describir en varios niveles de tamaño: molecular, microscópico y macroscópico, a su vez esto ocurre en diferentes etapas:

- 1) Transporte del soluto desde la solución hacia la superficie del cristal
- 2) Adsorción sobre la superficie del cristal
- 3) Difusión sobre la superficie
- 4) Acoplamiento a una capa
- 5) Difusión a lo largo de una capa
- 6) Integración a la red del cristal

Las etapas que ejercen mayor influencia en el proceso de crecimiento son, el transporte del soluto a través de la solución y la integración a la red del cristal.

2.9 Síntesis controlada por agentes estructurantes

Los agentes estructurantes han cobrado gran relevancia en la síntesis de nanomateriales ya que estos tienen la capacidad de dirigir la síntesis hacia la forma y el tamaño del cristal deseados. Estos parámetros están relacionados principalmente con la adsorción superficial de moléculas activas en los centros de nucleación en diferentes planos del cristal, por lo tanto, controlan la forma global del cristal [32,33].

Los agentes estructurantes actúan en las etapas de nucleación y crecimiento del cristal, creando una barrera que inhibe la adición de material a la superficie del cristal, retardando la cinética de crecimiento [32].

Se han reportado una gran cantidad de agentes estructurantes para la síntesis de nanomateriales, nos enfocaremos en la etilendiamina la cual ha sido empleada para la síntesis de CdS.

Etilendiamina: La etilendiamina actúa como ligante, secuestrando los iones Cd^{2+} para formar el complejo $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$, pero a temperaturas elevadas ($>120\text{ }^\circ\text{C}$), el azufre (S) puede conectarse con los complejos antes mencionados y formar CdS. Bajo este método se obtuvieron nanorods [35-37] (Figura 2.8).

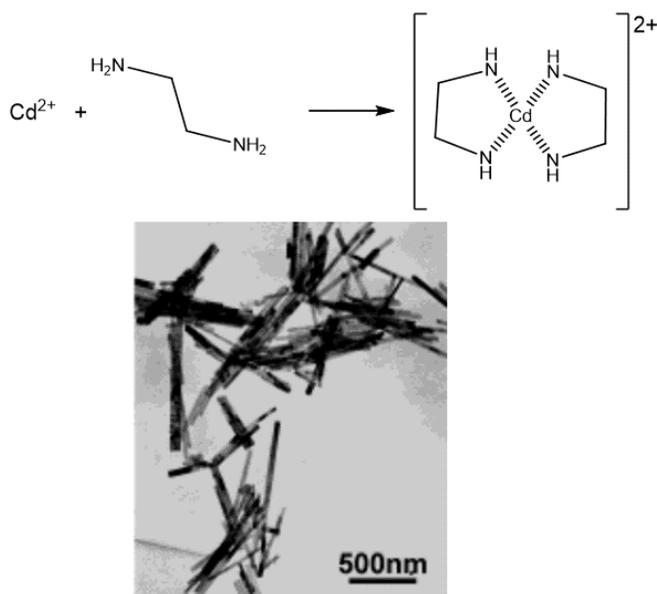


Figura 2.8 Sulfuro de cadmio obtenido empleando etilendiamina como agente surfactante [35].

Algunos otros solventes orgánicos, como butanol, puede influir en la morfología, aunque no es un agente estructurante. Por ejemplo, el butanol tiene un papel

importante en la reacción ya que al llegar a su punto de ebullición proporciona los iones sulfuro provenientes de la tioacetamida disuelta, el cual se descompone para formar H_2S y así proporcionara los iones sulfuro, que reaccionaran en los sitios del complejo, creados por el agente estructurante. Los cristales de CdS localizadas en la superficie de agregados más pequeños tienen mayores energías superficiales con mayor curvatura y los agregados más pequeños se ensamblan adicionalmente para formar microesferas más grandes para disminuir su energía superficial en el sistema n-butanol / agua [39]. Bajo este método de síntesis se obtuvieron nanopartículas en forma de coliflor [39] (Figura 2.9).

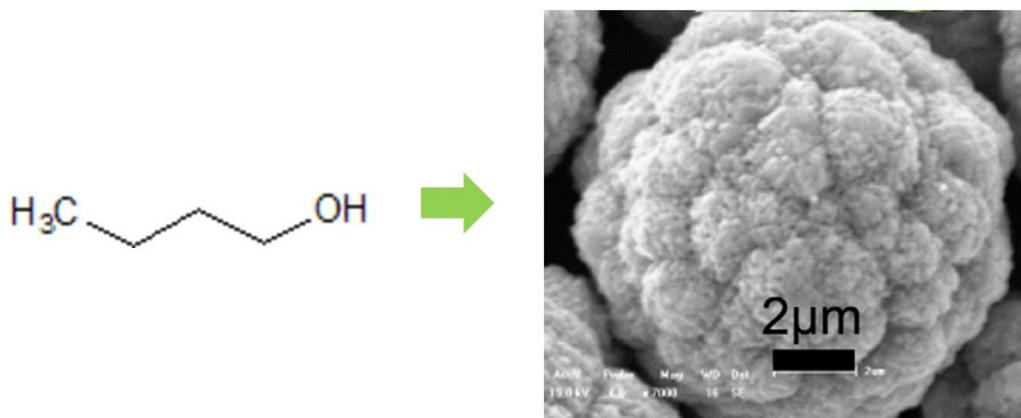


Figura 2.9 Nanoestructura de sulfuro de cadmio, obtenida con el uso de butanol como disolvente [39].

2.10 Actividad fotocatalítica

Esencialmente la fotocatalisis se distingue de la catálisis convencional ya que la activación del sólido catalítico (material semiconductor), se produce a través de la absorción de fotones en lugar de la activación térmica. Esta activación requiere de irradiación de luz, cuya longitud de onda sea igual o mayor al intervalo de banda de energía del material semiconductor. Cuando el semiconductor es irradiado por

dichos fotones, la absorción de estos fotones promueve la formación de pares electrón-hueco, los cuales se encuentran como, foto-electrones en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia [43] (Figura 2.10).

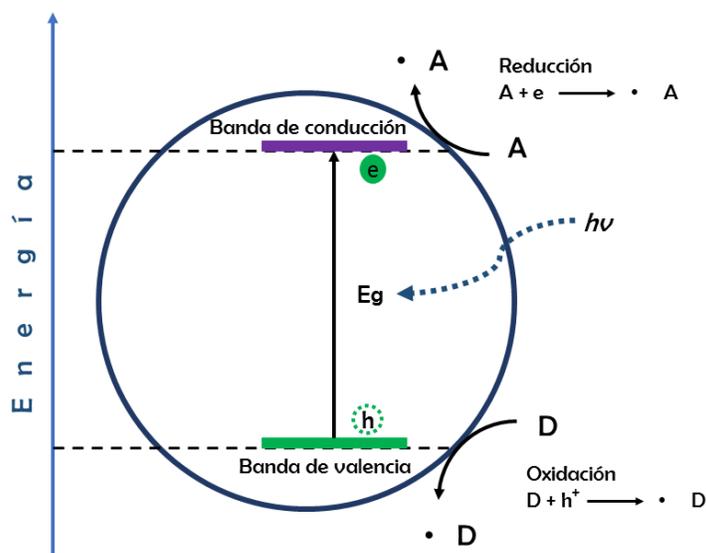


Figura 2.10 Esquema de la formación de par electrón-hueco en fotocatalisis [44].

Los electrones y los huecos fotogenerados pueden recombinarse y disipar la energía de entrada en forma de calor o pueden separarse y reaccionar con donadores o aceptores de electrones, respectivamente, adsorbidos en la superficie semiconductor [45].

Existen diversos factores que afectan la fotocatalisis, entre los parámetros físicos están: masa del catalizador, longitud de onda, concentración inicial de la solución, temperatura, flujo de radiación, rendimiento cuántico e influencia de la presión de oxígeno, entre otros.

Masa del catalizador: La cantidad de masa del catalizador estará determinada por la geometría y volumen del reactor. Cuando un exceso de masa es agregado al

reactor existe el efecto de apantallamiento, donde el exceso de partículas en solución enmascara la superficie sensible a la irradiación de luz.

Longitud de onda: Las variaciones de la velocidad de reacción en función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a su energía de intervalo de banda. Además, debe comprobarse que los reactivos no absorben la luz para conservar la fotoactivación exclusiva del catalizador para un verdadero régimen catalítico heterogéneo.

Concentración inicial: la reacción de fotocatalisis sigue la cinética Langmuir-Hinshelwood.

$$r = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right)$$

Para soluciones diluidas donde: $(C < 1 \times 10^{-3} \text{ M})$, KC es $\ll 1$ y la reacción es de primer orden aparente, mientras que para $C > 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $(KC \gg 1)$, la velocidad de reacción es máxima y de orden cero.

Temperatura: La activación del catalizador, no requiere de calor, sin embargo, la temperatura puede influir de distintas formas dentro del régimen de reacción. El intervalo de temperatura en la cual la energía de activación (E_a) es mínima va de $20^\circ \text{ C} \leq T \leq 80^\circ \text{ C}$. A bajas temperaturas en un intervalo de $-40^\circ \text{ C} \leq T \leq 0^\circ \text{ C}$ la actividad disminuye y la energía de activación (E_a) aumenta, esto se debe a la desorción del producto y que E_a tiende a la adsorción de calor. Por otra parte, cuando el sistema tiende al punto de ebullición $T \approx 80^\circ \text{ C}$ la reacción exotérmica del reactante conduce a un paso limitante y la E_a se vuelve negativa.

Influencia de presión de oxígeno: Comúnmente se asume que el oxígeno que se encuentra adsorbido en la superficie del catalizador se disuelve en el medio acuoso. El oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones, generándose el radical superóxido, promotor de más radicales hidroxilos. La presencia de oxígeno promueve la oxidación de los reactivos en el medio.

Flujo de radiación: El flujo de radiación (Φ) es proporcional a la velocidad de reacción (r). Ya que las especies formadas por la reacción foto inducida (pares electrón-hueco) son las responsables de llevar a cabo la fotocatalisis. Por lo tanto, el poder lumínico necesario será aquel en el dominio donde r es proporcional a Φ .

2.11 Oxidación de índigo carmín por medio de fotocatalisis

El índigo carmín es un colorante empleado en las industrias textil y farmacéutica, es altamente tóxico y constituye uno de los mayores grupos de contaminantes encontrados en las aguas residuales de estas industrias. Se han empleado diferentes técnicas para su descomposición, siendo uno de ellos la fotocatalisis.

Los procesos de oxidación de colorantes orgánicos se dan con la generación de radicales hidroxilo o radicales superóxido, a partir de la reacción de los huecos fotogenerados (h^+) con los aniones hidroxilo o de los electrones con el oxígeno presente en el medio, respectivamente. Los materiales usualmente empleados en este tratamiento tienen un ancho de banda de 3.2-4.5 eV, lo cual requiere el uso de luz ultravioleta para su activación. Sin embargo, con el uso de una heterounión como CdS-Bi₂S₃ se puede ampliar el intervalo de absorción hasta la región visible [2].

La Figura 2.11 presenta el mecanismo de mineralización de índigo carmín en medio ácido mediante la formación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$), el proceso da inicio

mediante el ataque del $\bullet\text{OH}$ en el enlace $\text{C}=\text{C}$ del índigo carmín rompiéndolo y produciendo el ácido isatín-5-sulfónico como grupo aromático principal. La oxidación simultánea de los grupos sulfónicos del índigo carmín da como resultado índigo con la liberación de dos iones SO_4^{2-} , en donde posteriormente el índigo se convierte en isatína. La degradación posterior del ácido isatín-5-sulfónico mediante la liberación de SO_4^{2-} produce ácido oxálico del mismo modo que cuando la isatína se degrada a una mezcla de ácidos oxálico y oxámico.

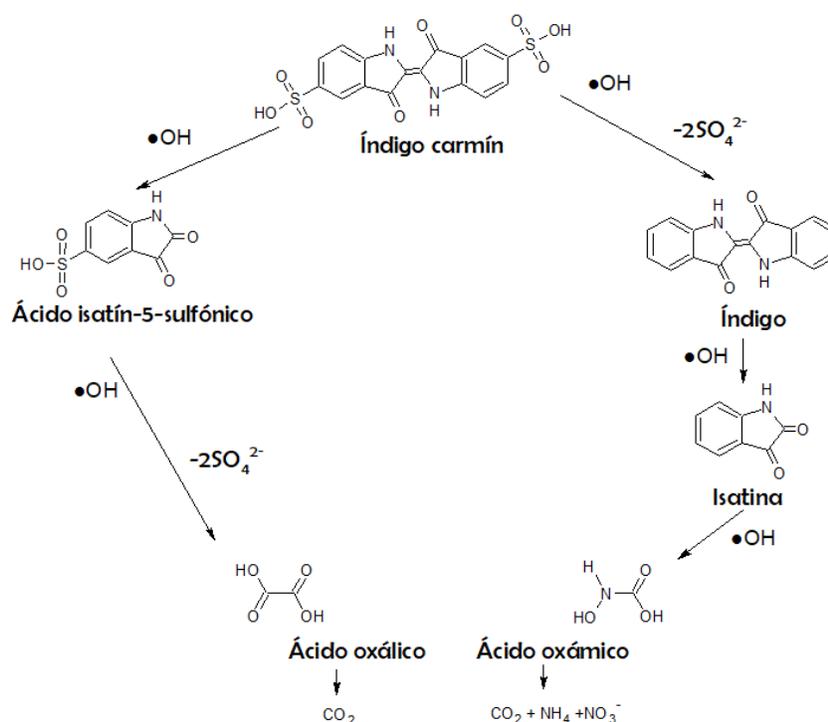


Figura 2.11 Mecanismo de mineralización de índigo carmín en medio ácido [47].

El uso de energía solar para los procesos fotocatalíticos resulta una gran ventaja ya que se reducen dramáticamente los costos del proceso, sin embargo es necesario emplear materiales capaces de absorber en el intervalo visible para hacer los procesos más eficientes, se ha reportado el uso de luz azul, verde y roja para distintos procesos fotocatalisis como: producción de hidrógeno, reducción de

nitrobenzenos en anilinas y reducción de dióxido de carbono, empleando materiales como sulfuro de cadmio, dióxido de titanio dopado con rutenio y complejos supramoleculares dopados con osmio, respectivamente [48-50].

2.12 Técnicas de caracterización

- **Difracción de rayos X**

Esta técnica se fundamenta en la interacción de los rayos-X con la estructura cristalina de un material sólido. La cristalografía por difracción de rayos X consiste en medir las intensidades de los haces difractados de un material monocristal o policristalino, mediante un detector adecuado y, a partir de estos reconstruir matemáticamente la distribución electrónica, cuyos máximos corresponderán de forma aproximada a las posiciones atómicas [50,51].

La difracción de rayos X de monocristal puede proporcionar información detallada de la estructura tridimensional en estado sólido de materiales cristalinos, consistiendo en la descripción geométrica en términos de distancias y ángulos de enlace.

Se define el tamaño de cristal como el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación. Cada dominio tiene diferente orientación. En los difractómetros de rayos-X se puede determinar un tamaño de cristal entre 15 y 1000 Å dependiendo de la óptica del equipo [53].

Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general, entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Debye Scherrer:

$$\beta = \frac{k \times \lambda}{FWHM(S) \times \cos\theta}$$

Donde:

β es el tamaño promedio de cristal

k es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu})

θ es la posición del pico de difracción

$FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción

- **Microscopia electrónica de barrido**

Con esta técnica es posible conocer la topografía del material, las imágenes que se obtienen corresponden a los electrones secundarios o retrodispersados emitidos tras la interacción del material con un haz incidente de entre 5 y 30 KeV.

El haz de electrones se desplaza sobre el material, realizando un barrido en las direcciones X e Y, de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo, proporcionalmente a la señal emitida en un determinado punto de la pantalla [55,68].

- **Espectrometría de dispersión de energía de rayos X**

Esta técnica se basa en la detección de los electrones secundarios los cuales son expulsados de los orbitales de cada elemento cuando son irradiados con un haz de electrones, provenientes de un filamento de tungsteno. La diferencia de energía entre orbitales aumenta según aumenta su peso atómico, de este modo se puede

asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica. Por lo tanto, usando un detector adecuado y midiendo los fotones expulsados por el material podemos averiguar:

- A) Análisis cualitativo: Por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo.
- B) Análisis cuantitativo: por el número de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento [55-57].

- **Análisis térmico, Calorimetría diferencial de barrido**

El análisis térmico (AT), es una técnica que mide la masa (pérdida o ganancia) de una muestra cuando ésta se somete a un cambio controlado de temperatura. Mediante esta técnica puede determinarse el porcentaje de pérdida de peso por descomposición, deshidratación, pérdida de disolvente, pérdida de plastificante, etc. También puede determinarse la estabilidad térmica u oxidativa de descarboxilación, la pirolisis, y el porcentaje de aditivos.

La calorimetría diferencial de barrido o DSC, es una técnica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es calentada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas. El área bajo la curva del termograma se asocia con una entalpía de transición [52-54].

Con esta técnica es posible conocer la temperatura a la cual ocurre una transformación o transición, tales como: cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.

- **Espectrofotometría UV-VIS de Reflectancia difusa**

Esta técnica estudia la luz reflejada por la superficie del material y puede ser de dos tipos: especular y difusa. La energía total reflejada, es la suma de la reflexión especular (superficial) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitida por el material. Para describir el comportamiento de la luz en los medios dispersivos se utiliza la teoría de Kubelka-Munk, donde esta función tiene dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material. La función de Kubelka-Munk es calculada a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa y nos permite estimar el valor de la banda prohibida (Banda Gap) del material [58].

2.13 Propiedades fotoelectroquímicas

a) Análisis Mott-Schottky

Este modelo se basa en que, al aplicar un potencial al semiconductor, el nivel de Fermi iguala al valor de la banda de conducción y, por lo tanto, el nivel del desdoblamiento de la banda cambiará dependiendo al voltaje aplicado, debido al agotamiento de los electrones en el semiconductor. Cuando se aplica un voltaje y no hay curvatura de banda o agotamiento de carga, entonces el semiconductor está en su potencial de banda plana [62-65] (Figura 2.12).

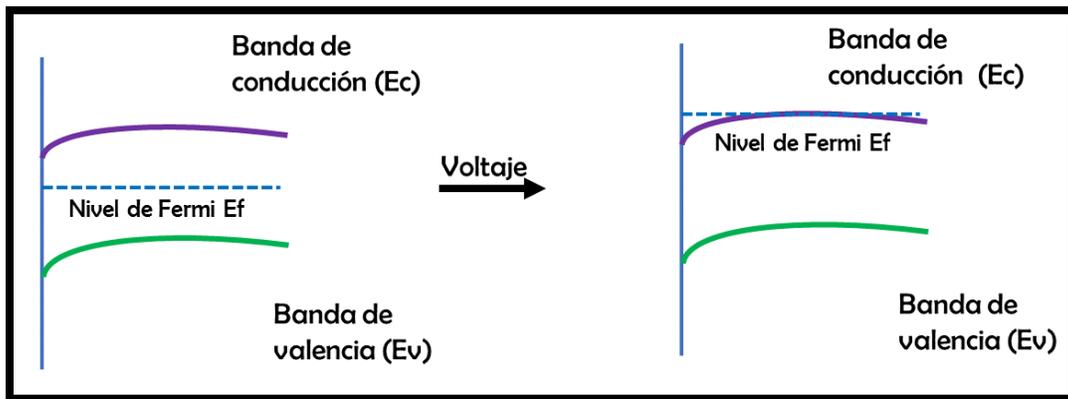


Figura 2.12 Potencial de banda plana. [64]

Con el modelo de Mott-Schottky es posible determinar el valor de banda plana y la densidad de los donadores de carga, a partir de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right)$$

Donde:

C_{SC} = Capacitancia del espacio carga

E = constante dieléctrica del semiconductor

ϵ_0 = Permitividad del espacio libre

N = densidad del donador (aceptor o donador de electrones)

E = Potencial aplicado

E_{FB} = Potencial de banda plana

En el análisis se puede calcular la densidad del donador de la pendiente dada en la ecuación y el potencial de banda plana se determina por la intersección. El tipo de semiconductor está dado por la pendiente de la recta ya que si esta es negativa indica un semiconductor de tipo "n", mientras que una pendiente positiva indica un semiconductor de tipo "p" [8].

b) Potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto se refiere, al potencial de un electrodo medido con respecto a un electrodo de referencia cuando no circula intensidad de corriente desde o hacia él. También referido como potencial de equilibrio o potencial en estado de reposo, es el potencial al cual no hay corriente aplicada; esta técnica mide la variación del potencial del material con respecto al tiempo cuando no se aplica ningún tipo de corriente. El principio básico de esta técnica se basa en la ecuación de Nernst, la cual relaciona la concentración de las especies electroactivas en la superficie del electrodo con el potencial del electrodo de referencia como se muestra en la siguiente ecuación:

$$E = E^{0'} + \frac{0.0059}{n} \log \frac{C_O^S}{C_R^S}$$

El potencial E es medido entre dos electrodos: el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. El electrodo de trabajo debe ser sensible a la concentración del analito en la solución, y el electrodo de referencia provee un potencial de referencia estable para la medición del potencial [60-61].

En el caso de este estudio, fue conocer la naturaleza del semiconductor (si este es “n” acumula electrones o “p” acumula huecos) se realizaron monitoreos aplicando intervalos de luz de 30 segundos durante 15 minutos utilizando una lámpara azul que emite a una longitud de onda de 450 nm.

c) Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica es un método basado en la teoría del análisis de circuitos eléctricos, que describe la respuesta de un circuito a una

corriente o voltaje (corriente alterna) en función de la frecuencia. En este caso particular esta técnica mide la resistencia al flujo de electrones del semiconductor cuando es irradiado con luz y cuando está en oscuridad.

En el procedimiento experimental, comúnmente se aplica una pequeña señal de potencial a un electrodo y se mide su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Los datos obtenidos son procesados como potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias” [66-67].

III. Planteamiento del problema

La fotocatalisis ha sido un tema de interés en los últimos años debido a su aplicación en el tratamiento de aguas. [44] Aunque se han sintetizado diferentes materiales fotocatalíticos, estos son ineficientes debido a su baja estabilidad y su baja capacidad de absorción de luz visible.

Para la obtención de un fotocatalizador de alto rendimiento, es necesario que éste tenga una capacidad de absorción eficiente de la luz visible y que no exista recombinación de huecos y electrones fotogenerados, sin embargo, estas características no son fáciles de obtener en un solo material. Debido a esto la combinación de materiales como CdS (2.4 eV) y Bi₂S₃ (1.2 eV) para formar heterouniones proporciona una manera eficaz de aprovechar la luz solar y facilitar la separación y transferencia de carga, mejorando así la actividad fotocatalítica. Sin embargo, los métodos de síntesis reportados para la obtención de estas heterouniones nanoestructuradas, emplean equipo costoso y requieren condiciones de temperatura y presión altas, por lo que no resulta viable. Por tal motivo el método de precipitación química es una alternativa al método convencional de síntesis.

El método de precipitación química ha sido empleado para la síntesis del CdS y Bi₂S₃ de manera individual, por lo cual es un método factible para lograr la heterounión entre estos materiales. Otra de ventajas de este método es la obtención de nanomateriales con tamaños y formas uniformes.

IV. Hipótesis

A partir del método de co-precipitación será posible sintetizar la heterounión CdS/Bi₂S₃ para mejorar la absorción de luz visible en el rango del verde (550 nm) y rojo (650 nm) e inducir la degradación de contaminantes orgánicos.

V. Objetivo general

- Estudiar el efecto de la formación de heterounión CdS/Bi₂S₃ con una concentración de 0.12, 0.5, 1.0 y 1.5% en peso de Bi₂S₃, mediante el método de precipitación química, en la respuesta fotocatalítica usando luz visible.

Objetivos particulares

- Establecer las condiciones de síntesis adecuada para la formación de la heterounión.
- Encontrar la concentración óptima de Bi³⁺ para obtener la heterounión de CdS/Bi₂S₃.
- Correlacionar las propiedades fisicoquímicas con la actividad fotocatalítica de la heterounión CdS/Bi₂S₃ en la degradación del Índigo Carmín (oxidación).
- Correlacionar los resultados de fotoelectroquímica de la heterounión CdS/Bi₂S₃ con la respuesta fotocatalítica.

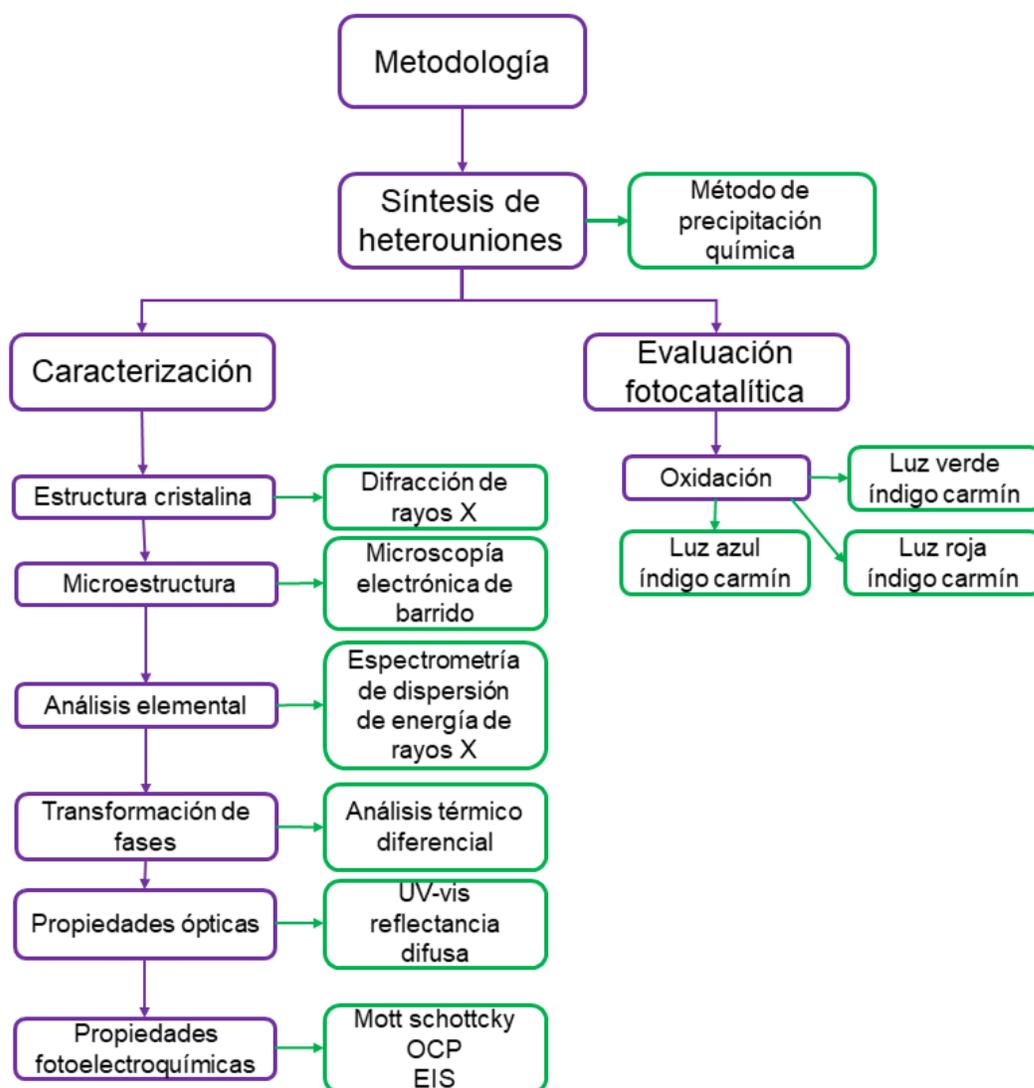
VI. Metodología

Tipo de estudio: Estudio experimental aleatorio controlado

Población: materiales semiconductores con actividad fotocatalítica

Muestra: nanomateriales, Sulfuro de cadmio, Sulfuro de bismuto y heterouniones del tipo CdBi_xS

Diagrama general de trabajo:



6.1 Síntesis de heterouniones $CdBi_xS$ y nanomateriales CdS , Bi_2S_3

Se sintetizaron seis materiales por el método de precipitación química, empleando un 99% en volumen de butanol y 1% en volumen (1 mL) de etilendiamina como agente estructurante. Para las heterouniones se varió el contenido de bismuto en concentraciones del 1.5, 1, 0.5 y 0.12% en peso. La cantidad de precursores empleados para cada material y sus respectivas etiquetas se presentan en la . Todos los reactivos son marca Sigma Aldrich.

De manera general, primero se disolvieron las sales precursoras en 10 mL de agua con 0.03 mL de ácido nítrico, se agregaron 188 mL de butanol. Posteriormente se llevó la solución a un baño de agua fría, se agregó 1 mL de etilendiamina y se adicionó lentamente por goteo una solución que contiene 1.5 mL de sulfuro de carbono en 10 mL de butanol. Luego toda la solución se calentó a ebullición en un sistema de reflujo durante 1.5 h. Pasado este tiempo se dejó enfriar, se filtró al vacío, se lavó con una mezcla 1:1 etanol:agua y después con etanol. [Figura 6.1]

Tabla 6. 1 Cantidad de precursores empleados para la preparación de cada material.

Material	Bi^{3+} (% en peso)	$Bi(NO_3)_3$ (g)	$Cd(NO_3)_2$ (g)
CdS	-	-	1.05
$CdBi_{0.125}S$	0.125	0.004	1.05
$CdBi_{0.5}S$	0.5	0.016	1.05
$CdBi_{1.0}S$	1	0.031	1.05
$CdBi_{1.5}S$	1.5	0.042	1.05
Bi_xS_y	100	1.2	-

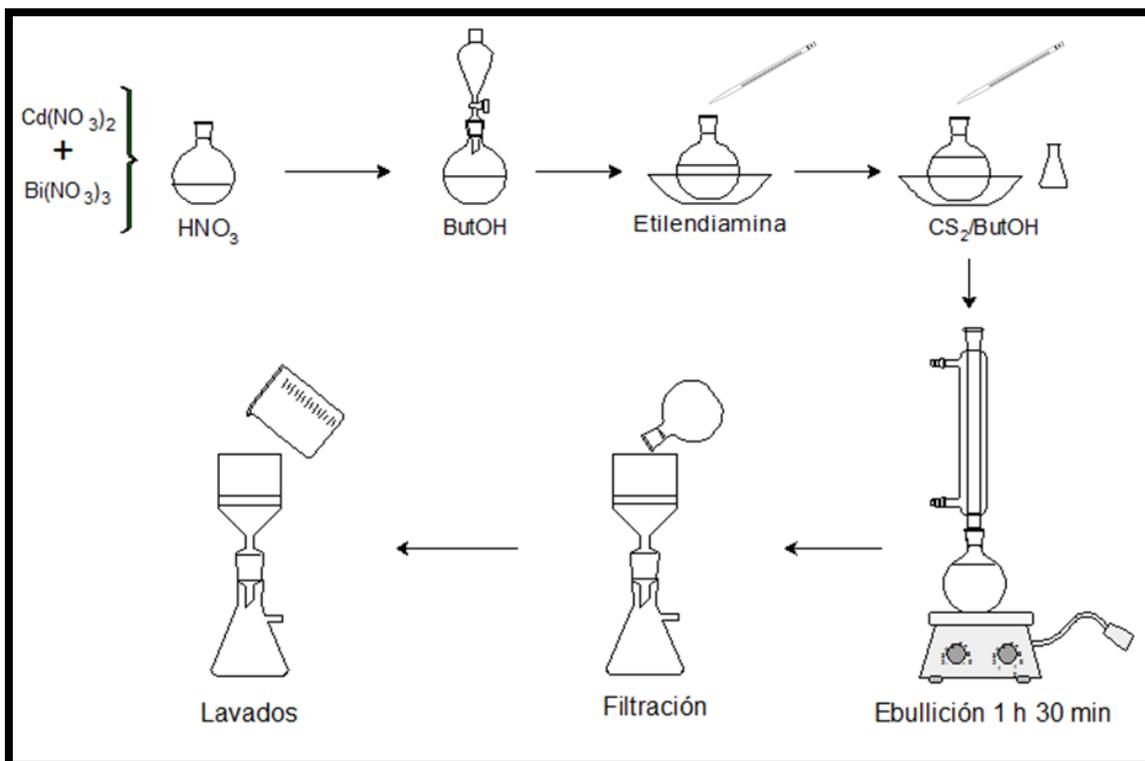


Figura 6.1 Esquema de la preparación de materiales CdS, Bi_xS_y y heterouniones por el método de precipitación química.

6.2 Difracción de rayos X - Estructura cristalina

El análisis se llevó a cabo utilizando un difractómetro Siemens D500 con radiación Cu K α de 0.15406 nm (34 kV, 25 mA). El campo de barrido fue de entre 5 y 80 ° (2 theta) con un tamaño de paso de 0.02 ° / s.

6.3 Microscopía electrónica de barrido - Microestructura

Este análisis se realizó empleando un microscopio de barrido electrónico de emisión de campo térmico de alta resolución JEOL 7600F que opera a 10 kV.

6.4 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X – Análisis elemental

Este análisis se realizó empleando un detector Oxford INCA X-Act, operado a un voltaje de 10 kV.

6.5 Análisis térmico, Calorimetría diferencial de barrido – Transformación de fases

El análisis se realizó de 25 a 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C / min en condiciones atmosféricas de aire estática, usando un equipo de AT con calorimetría diferencial de barrido simultánea, TA SDT Q600 V8.3 Build 101.

6.6 Propiedades ópticas UV-Vis de reflectancia difusa

Se empleó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2600 equipado con una esfera de integración ISR 2600 en un intervalo de 190 – 800 nm y se utilizó el sulfato de bario (BaSO_4) como blanco de referencia.

El cálculo del ancho de banda (E_g) de las heterouniones, se realizó mediante la interpolación de un segmento lineal de los gráficos $(F(R) \times E)^2$ vs E_v cuando $F(R) = 0$, considerando una transición directa para CdS y Bi_2S_3 [2].

6.7 Propiedades fotoelectroquímicas

Se realizaron tres pruebas electroquímicas para caracterizar los materiales, éstas fueron:

1. Análisis Mott Schottky (MS)
2. Potencial a circuito abierto (OCP)
3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Para ello se realizó la preparación de las películas como sigue:

Se dispersaron 50 mg del material en 10 mL de etanol y se mantuvieron en agitación durante 15 min. Se tomaron 1.5 mL de la suspensión y se depositó en una lámina de FTO de 1 x 2 cm, y posteriormente se sometió a 60 rpm durante 5 min en un

spin-coating. Luego se tomó otra alícuota de 1.5 mL y se repitió el proceso, por último, las películas se dejaron secar en una parrilla de calentamiento a 60 °C durante 48 h. Pasado este tiempo, se colocó silicón aislante a las orillas de la lámina de FTO.

Para los análisis fotoelectroquímicos se empleó una celda electroquímica (Figura 6.2) compuesta de:

- a) Electrodo de referencia: se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata Ag/AgCl.
- b) Contra electrodo: se utilizó un electrodo de grafito.
- c) Electrodo de trabajo: se utilizaron películas de los materiales sintetizados, soportadas en láminas de FTO (*flourine doped tin oxide*) vidrio conductor.
- d) Electrolito: solución 0.1 M de sulfato de sodio.

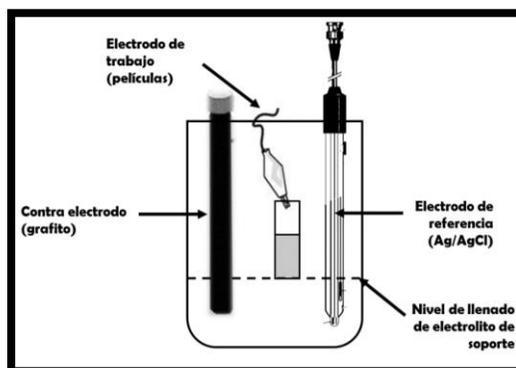


Figura 6.2 Celda electroquímica.

6.8 Evaluación fotocatalítica

Para la evaluación de las heterouniones, se emplearon tres tipos de emisores de luz visible: LED Azul (450 nm), LED Verde (550 nm) y LED Roja (650 nm). La evaluación se llevó a cabo en un reactor de vidrio, al cual se agregaron 200 mL de

una solución de Índigo Carmín (20 ppm para evaluaciones con LED azul y 5 ppm, para evaluaciones con LED roja y verde). A esta solución se agregaron 10 mg del material a evaluar y se sonicó durante 5 min, con el fin de suspender el material en solución. Luego la solución se dejó en oscuridad durante 30 min para que el equilibrio adsorción-desorción se llevara a cabo. Posteriormente, el sistema se irradió con la luz LED (azul ó verde ó roja), y se realizó el muestreo tomando 2 mL de alícuota, usando micro filtros para evitar la presencia de polvo en la solución. Las alícuotas se leyeron en un espectrofotómetro de UV-vis Shimadzu 2600 en un intervalo de 190-800 nm, siguiendo la absorbancia a 600 nm característica del grupo indigoíde.

La cinética de reacción se realizó siguiendo el modelo de Langmuir-Hinshelwood considerando una cinética de pseudo primer orden, se calculó la K_{app} a partir de la pendiente de la recta, por lo general es aplicable para describir la cinética de fotodegradación en semiconductores. Cuando la adsorción o la concentración de reactivos es baja, la tasa de reducción (r) se puede simplificar a la cinética de pseudo-primer orden con una constante de velocidad de primer orden aparente (k_{app}), donde la concentración de la sustancia reaccionante después de alcanzar el equilibrio fue tomada como la concentración inicial, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_r K_{ads} C$$

Donde: k_r es la constante de velocidad

K_{ads} es el equilibrio de absorción constante

VII. Resultados y Discusión

7.1 Difracción de rayos X

La estructura cristalina de las heterouniones CdS/Bi₂S₃ se examinaron mediante el análisis de difracción de rayos X. Los patrones de difracción de cada uno de los materiales sintetizados a diferente contenido de bismuto, mediante el método de precipitación química, se presentan en la figura 7.1. El material CdS exhibe picos de difracción a 24.81°, 26.51° y 28.18° en 2 theta, que pueden ser indexados a la fase hexagonal de CdS (tarjeta No: 00-041-1049). Cuando se adiciona bismuto a la base de CdS, se observan diversos picos a 22.67, 25.43 y 36.04° que aumentan de intensidad conforme aumenta el contenido de bismuto de 0.12 a 0.5 por ciento en peso, el cual podría corresponder a la fase ortorrómbica de Bi₂S₃ (tarjeta No: 00-002-0391). Para el material con contenido de 1.0 % en peso de Bi³⁺ (CdBi_{1.0}S), exhibe nuevos picos a 28.97°, 46.79° y un pico claramente intenso a 25.43°, lo que podría corresponder al Bi₂S₃ cristalino. En los tres casos el pico principal a 28.18° del CdS hexagonal disminuye en intensidad, lo que tentativamente sugiere que, a mayor concentración de bismuto, este enmascara la señal del CdS presente en el material, sin embargo, la presencia de los picos a 43.68°, 47.84° y 51.83°, confirman la existencia de esta fase. Por lo tanto, la presencia de estos picos en los materiales CdBi_{0.12}S, CdBi_{0.5}S y CdBi_{1.0}S, sugieren que ellos están compuestos por diversas fases cristalinas (CdS, Bi₂S₃), formando un material compuesto o heterounión.

Al incrementar el contenido de bismuto a 1.5% en peso (CdBi_{1.5}S), exhibe picos muy anchos y de baja intensidad a 26.98°, 44.78° y 53.06°, lo que sugiere la formación de CdS cúbica. Sin embargo, no se observan picos del Bi₂S₃ cristalino. Esto sugiere

que un alto contenido de bismuto induce un cambio en la estructura cristalina del CdS, posiblemente evita la cristalización hacia la fase hexagonal. Para el Bi_xS_y se muestra un pico ancho de baja intensidad a 28.39° , sin embargo, no presenta otro pico que pueda ser indexado a la fase ortorrómbica del Bi_2S_3 por lo cual el material se presenta como amorfo, lo cual sugiere que el cadmio presente en la síntesis es necesario para ayudar a la precipitación cristalina del Bi_2S_3 .

Basados en la literatura se ha reportado que la formación de heterouniones CdS/ Bi_2S_3 , se da de forma separada lo cual quiere decir que el sulfuro de bismuto crece anclado a la red del cristal y no dentro de ella [2,69]. Esto se confirma en el análisis de difracción de rayos X en el cual los picos característicos de cada material, no cambia de posición conforme se aumenta el contenido de bismuto.

Intensidad a.u.

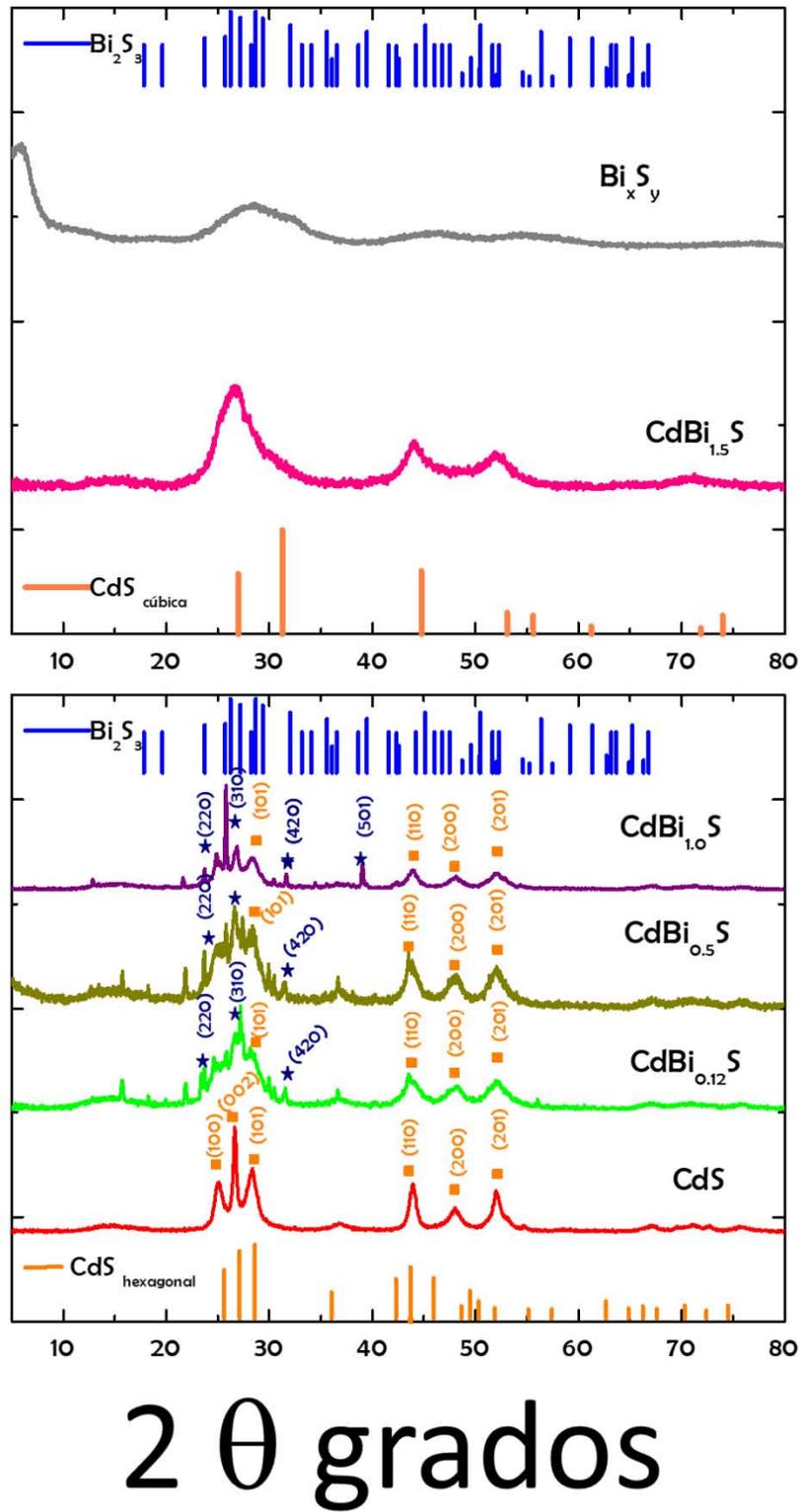


Figura 7. 1 Difracción de rayos X para las heterouniones de CdS-Bi₂S₃ a diferente contenido de Bi. Se incluye también los patrones estándar de CdS y del Bi₂S₃.

A partir de estos patrones se calculó el tamaño de cristal, utilizando la fórmula de Debye-Scherrer y los datos se tabularon (Tabla 7.1)

Tabla 7. 1 Tamaño de cristal de CdS y Bi₂S₃ en las heterouniones.

Material	CdS	CdBi _{0.12} S	CdBi _{0.5} S	CdBi _{1.0} S	CdBi _{1.5} S	Bi _x S _y
β (nm)CdS (101)	21.98	<4	<4	<4	<4	---
β (nm) Bi ₂ S ₃ (310)	---	<4	<4	17.84	---	---

El tamaño de cristal obtenido para el CdS hexagonal fue de ~22 nm, y para el material Bi_xS_y no fue posible calcular el tamaño del cristal debido a que este es amorfo. El tamaño de cristal en las heterouniones CdBi_{0.12}S, CdBi_{0.5}S y CdBi_{1.0}S, a pesar de presentar cristalinidad, no fue posible determinarlo debido a que existe un traslape de picos característicos del CdS y el Bi_xS_y. Sin embargo, dado que el límite mínimo de detección de la técnica de difracción de rayos X es de 4 nm se sugiere que el tamaño de cristal de estos materiales es menor a los 4 nm [53]. El tamaño de cristal Bi₂S₃ para el material CdBi_{1.0}S fue de 17.84 nm. Por otra parte, el tamaño de cristal de Bi_xS_y para el CdBi_{1.5}S, no es posible calcular ya que no presenta picos característicos para esta fase, al igual el tamaño de cristal de CdS para el material CdBi_{1.5}S.

7.2 Microscopia electrónica de barrido

La microestructura del CdS, Bi_xS_y y de las heterouniones sintetizadas se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido, las cuales se presentan en la figura

7.2.

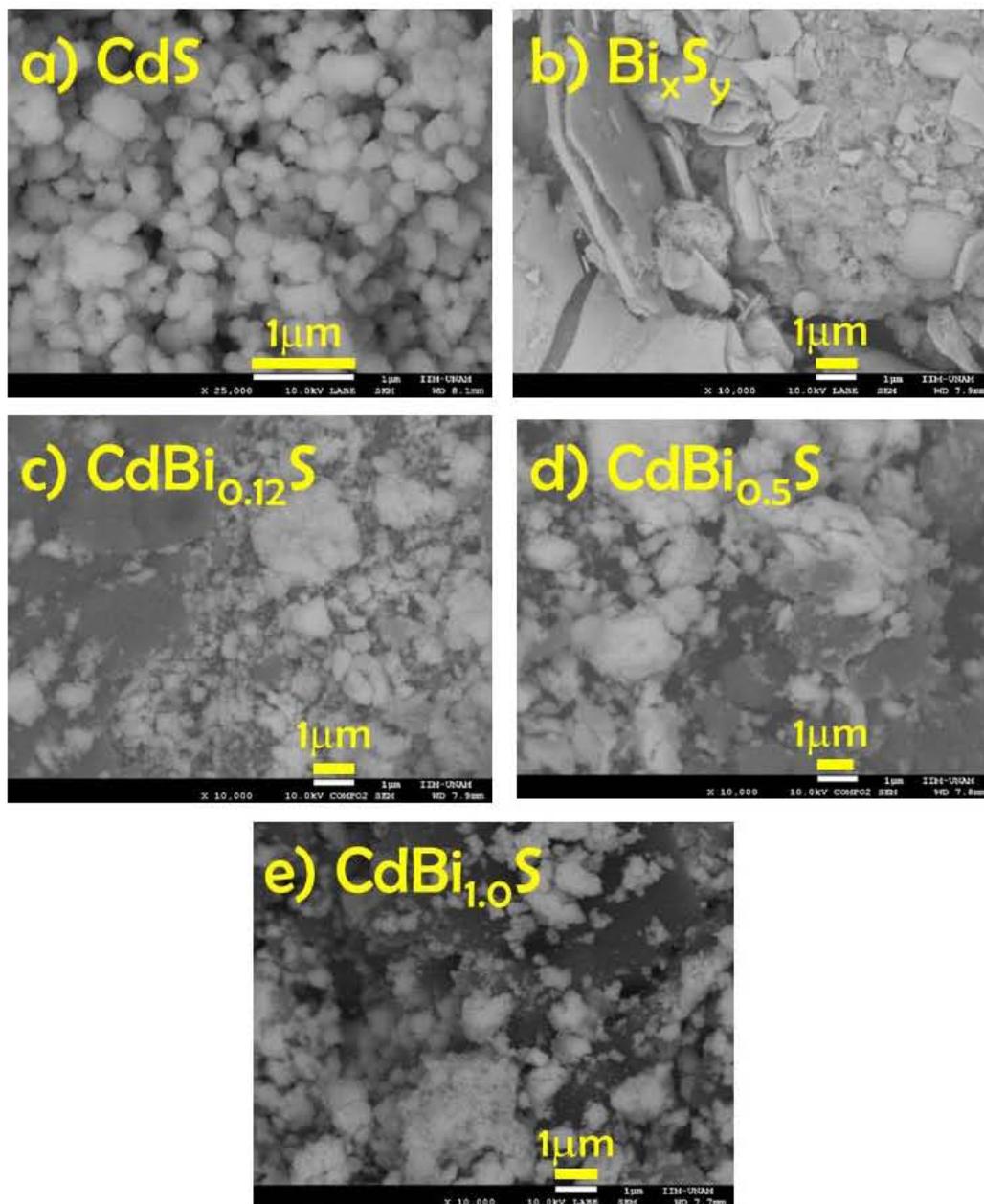


Figura 7.2 Micrografías de barrido electrónico de las heterouniones sintetizadas.

En la figura 7.2(a) se presenta la micrografía del sulfuro de cadmio, la cual exhibe nanopartículas en forma de esferas aglomeradas, de tamaños que oscilan entre 100 y 500 nm. La formación de estas esferas se logra cuando en la síntesis se emplean alcoholes simples como disolventes, por ejemplo: etanol, etilenglicol y butanol [70]. La Figura 7.2(b) se observa la micrografía de sulfuro de bismuto, la cuales se aprecian micropartículas en forma de placas con longitudes superior a 1 μm , el cual fue influenciada por el tipo de disolvente usado. En el caso de las heterouniones CdS/Bi₂S₃, en las figuras 4 (c, d, e) se puede observar, en las regiones más oscuras, al Bi₂S₃ en forma de placas y alrededor de estas estructuras se observan regiones más claras, que representan a nanoesferas fibrosas de CdS, el cual crece anclado a la microestructura del Bi₂S₃. Esto confirma que estos materiales están constituidos por ambos materiales CdS y Bi₂S₃, lo que sugiere la formación de una heterounión.

7.3 Análisis elemental EDX (Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X)

El análisis de dispersión de rayos X se realiza para determinar la composición elemental de los materiales. En la figura 7.3 se observan los espectros EDX de los materiales sintetizados. Para el material CdS, se observa que el contenido atómico es Cd (49.45%) y S (50.55%), lo que sugiere que el material está compuesto por estos elementos casi equitativamente.

Por otra parte, no se observa la presencia de nitrógeno, que pudiera provenir de la etilendiamina empleada en la síntesis, lo que sugiere que no está ligada en la superficie del material como ha sido reportado en otros trabajos [12]. Esto se debe probablemente a que la cantidad de butanol utilizada en la síntesis es mucho mayor a la cantidad utilizada de etilendiamina (99% butanol vs 1% etilendiamina).

Para el material Bi_xS_y se observa que el contenido atómico es de Bi (64.93%) y S (35.07%), lo que sugiere que el material no presenta la composición esperada de 2:3, probablemente a que no fue completamente sulfurado. Esto sugiere que el método de síntesis no es efectivo para obtener el material Bi_2S_3 .

Para las heterouniones que contienen bismuto, es posible observar que el contenido atómico de Bismuto aumenta conforme se incrementa la proporción de precursor de bismuto, sin embargo, en el espectro del material $\text{CdBi}_{0.5}\text{S}$, se observa la presencia de oxígeno y el porcentaje de sulfuro disminuye a un 49.54%, lo cual sugiere que parte del bismuto presente puede encontrarse como óxido de bismuto.

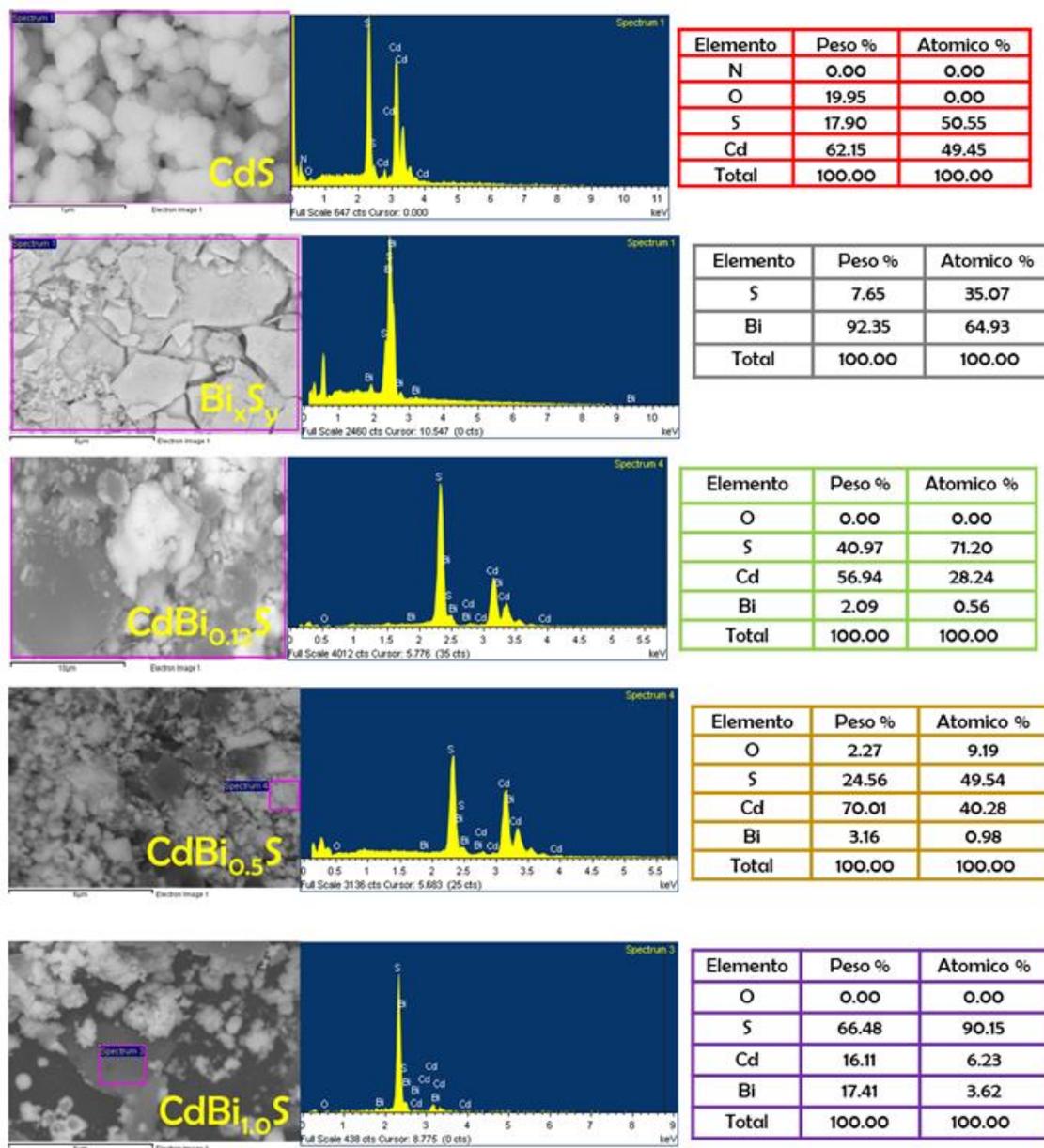
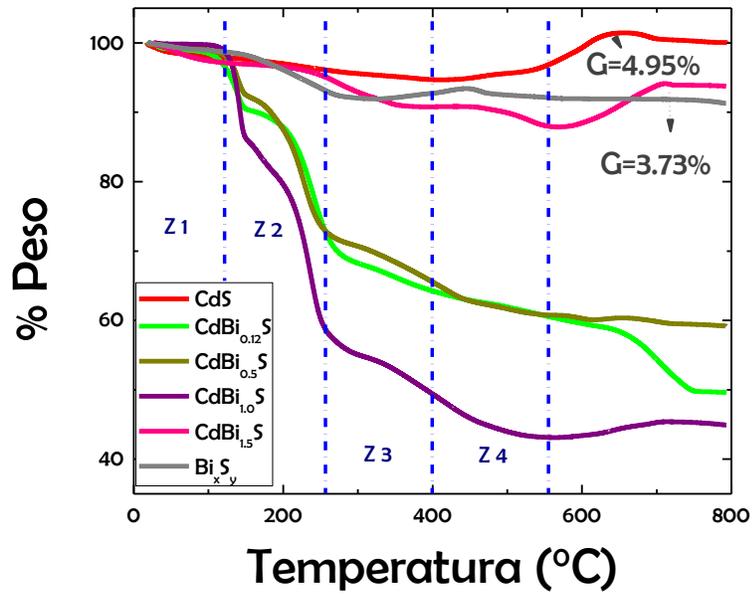


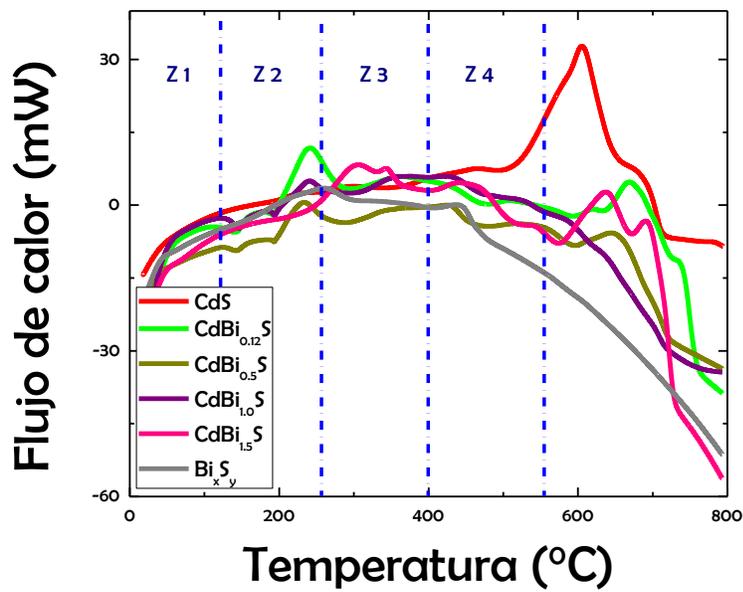
Figura 7.3 Espectro de energía de dispersión de rayos X de las heterouniones sintetizadas.

7.4 Análisis térmico diferencial – Calorimetría diferencial de barrido

La figura 7.4a-b presenta, las curvas de TA y CDB para las heterouniones sintetizadas, respectivamente, en la cual es posible distinguir 4 zonas de pérdida de peso. Las temperaturas a las cuales ocurre estas pérdidas de peso se registran en la Tabla 7.2.



a



b

Figura 7.4 (a) Análisis térmico para los materiales sintetizados (b) Calorimetría diferencial de barrido para los materiales sintetizados.

Tabla 7. 2 Pérdida de peso de los materiales sintetizados.

Pérdida de peso (%)

<i>Material</i>	Zona 1 124°C	Zona 2 257°C	Zona 3 403 °C	Z1-Z3 Total	Zona 4 555°C	Ganancia 674 °C
<i>CdS_{BOH}</i>	2.03	1.22	2.51	6	-	4.95
<i>CdBi_{0.12}S</i>	3.06	24.71	7.36	34	4.94	-
<i>CdBi_{0.5}S</i>	1.75	27.14	6.15	34	4.24	-
<i>CdBi_{1.0}S</i>	0.35	41.87	8.67	50	4.15	2.42
<i>CdBi_{1.5}S</i>	2.59	1.31	4.85	8	2.51	3.73
<i>Bi_xS_y</i>	1.19	6.16	1.3	8	G-2.51	-

Para el material CdS, se observa una ligera pérdida de peso significativa a los 400 °C, pero a temperaturas altas (superior a 450 °C), se observa una ganancia de peso centrado a los 674 °C, esta señal se refiere a la formación de CdSO₄ [71], en donde la ganancia de peso del 4.9% es cercano al valor teórico reportado que va de 1% hasta 4% [71].

Para el material Bi_xS_y, se observa una pérdida de peso total de 8% hasta 400 °C, siendo la zona 2 en la cual pierde mayor cantidad de masa. Posteriormente a temperatura centrada de 555 °C hay una ganancia de peso (2.5%), lo que podría sugerir la formación de sales de sulfatos, como en el caso del CdS, sin embargo, se ha reportado que la primera pérdida de peso ocurre a los 102 °C, debido a la pérdida de agua y dióxido de azufre, la segunda pérdida de peso ocurre de 102 hasta 947 °C asociada a la liberación de dióxido de azufre remanente y la estabilización de

trióxido de bismuto [72]. Esto nos sugiere que el material Bi_xS_y no tiene la composición deseada de Bi_2S_3 , tal como fue observada en el análisis EDS.

En el caso de las heterouniones, se observa la primera pérdida de peso a los 124 °C acompañada por un ligero pico endotérmico, esto puede deberse a la evaporación de agua y de compuestos orgánicos residuales [74]. La segunda pérdida de peso ocurre a los 257 °C acompañada por un pico exotérmico atribuida a la descomposición (oxidación) del sulfuro del bismuto. El material $\text{CdBi}_{1.0}\text{S}$ de sulfuro de bismuto pierde mayor porcentaje de peso (41.87%) En la zona 3 (a partir de 403 °C), se aprecia una ligera pérdida de peso de posibles remanentes de descomposición. La zona 4 (555 °C) acompañada de un pequeño pico exotérmico, se atribuye a la descomposición (oxidación) del sulfuro de cadmio presente en la muestra [75,76]. Se puede observar para las heterouniones que la pérdida de peso es similar en este punto debido a que la concentración de CdS en el material es similar, excepto para la heterounión $\text{CdBi}_{1.5}\text{S}$ la cual aparentemente contiene mayor cantidad de bismuto y no se observa una pérdida significativa. En los materiales $\text{CdBi}_{1.0}\text{S}$ y $\text{CdBi}_{1.5}\text{S}$ se observa una ganancia de peso a los 674 °C, el cual se refiere a la formación de CdSO_4 [71]. Esto nos sugiere, que los materiales modificados con bismuto con concentración menor a 1.0% en peso, presentan composición similar y los materiales de mayor contenido $\text{CdBi}_{1.5}\text{S}$ y Bi_xS_y no presentan la composición esperada ya que el método de síntesis no es efectivo para concentraciones mayores a 1.0% en peso de bismuto.

7.5 Espectroscopia UV-visible

Se estudiaron las propiedades ópticas de los materiales sintetizados a través del análisis de espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible, el cual se presenta en la figura 7.5.

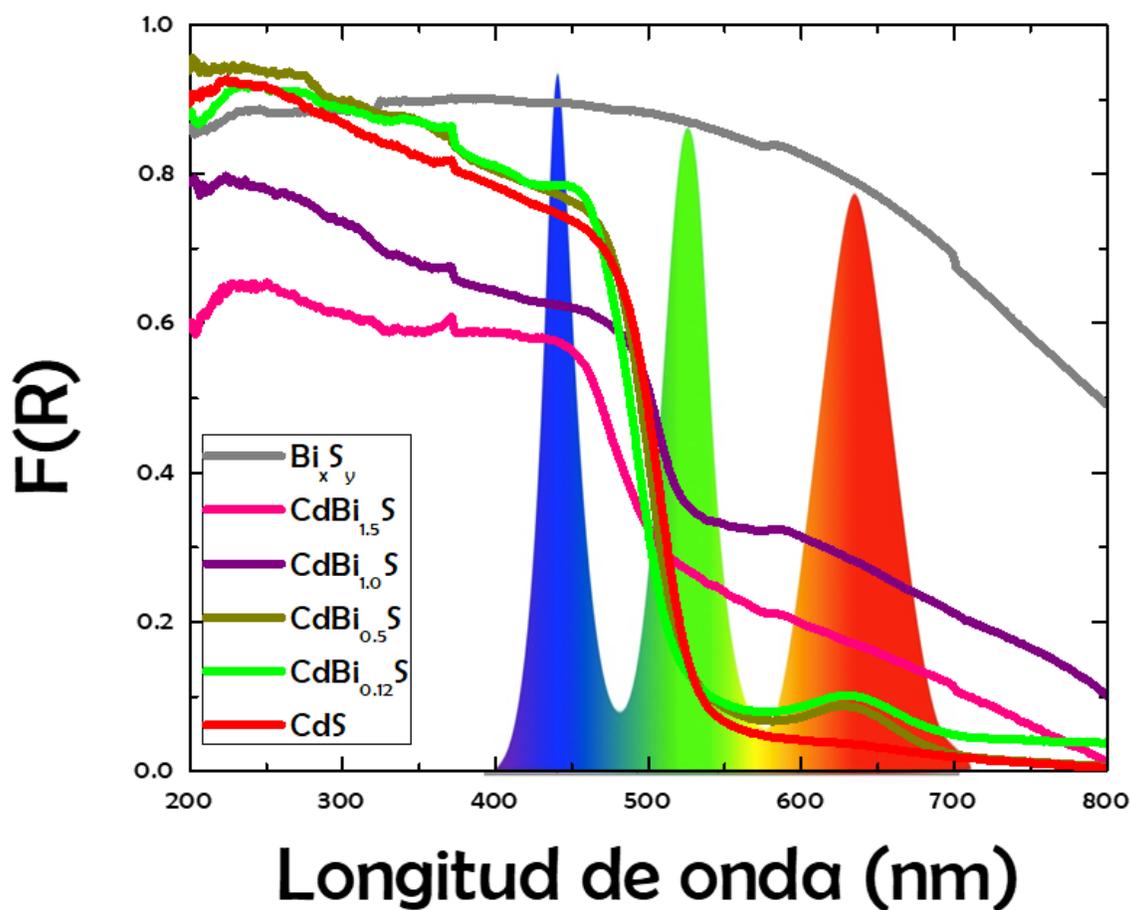


Figura 7.5 Espectro UV-vis de reflectancia difusa para los materiales sintetizados.

Para el material CdS se observa que es capaz de absorber en el intervalo (200-550 nm) que comprende luz visible en la región azul y una pequeña porción de la región verde (550 nm), lo que indica o sugiere la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción del fotocatalizador CdS, este comportamiento

es típico de CdS e indica que es posible utilizar una fuente de luz la cual emita en estas regiones del intervalo visible [12].

Para el material Bi_xS_y la absorción es amplia en el intervalo del visible (400-800), sin embargo, presenta el fenómeno del cuerpo negro, lo cual indica que absorbe toda la radiación a diferentes longitudes de onda, pero la radiación que él emite es solo función de la temperatura y la frecuencia de onda [76]. A pesar de que los resultados DRX y TG sugiere que la composición de Bi_xS_y no es estequiométrica, el espectro es característico de 380 a 800 nm [18].

En el caso de las heterouniones se puede observar que conforme aumenta el contenido de bismuto, la absorción en el intervalo de luz visible aumenta, siendo los materiales $\text{CdBi}_{1.0}\text{S}$ y $\text{CdBi}_{1.5}\text{S}$ los que presentan absorción en toda la región del visible. Dentro del gráfico se presenta los espectros de emisión de las lámparas LED utilizadas en la evaluación fotocatalítica, se puede observar que es posible emplearlas y esperar una buena respuesta de los materiales $\text{CdBi}_{1.0}\text{S}$ y $\text{CdBi}_{1.5}\text{S}$ en toda la región del visible, incluso en la región del rojo.

Para el cálculo del ancho de brecha prohibida (E_g) se utilizó la función de Kubelka-Munk considerando una transición directa para CdS, mediante la interpolación de un segmento lineal del gráfico $(F(R) \times E)^2$ vs E_v cuando $F(R) = 0$, presentados en la figura 7.6.

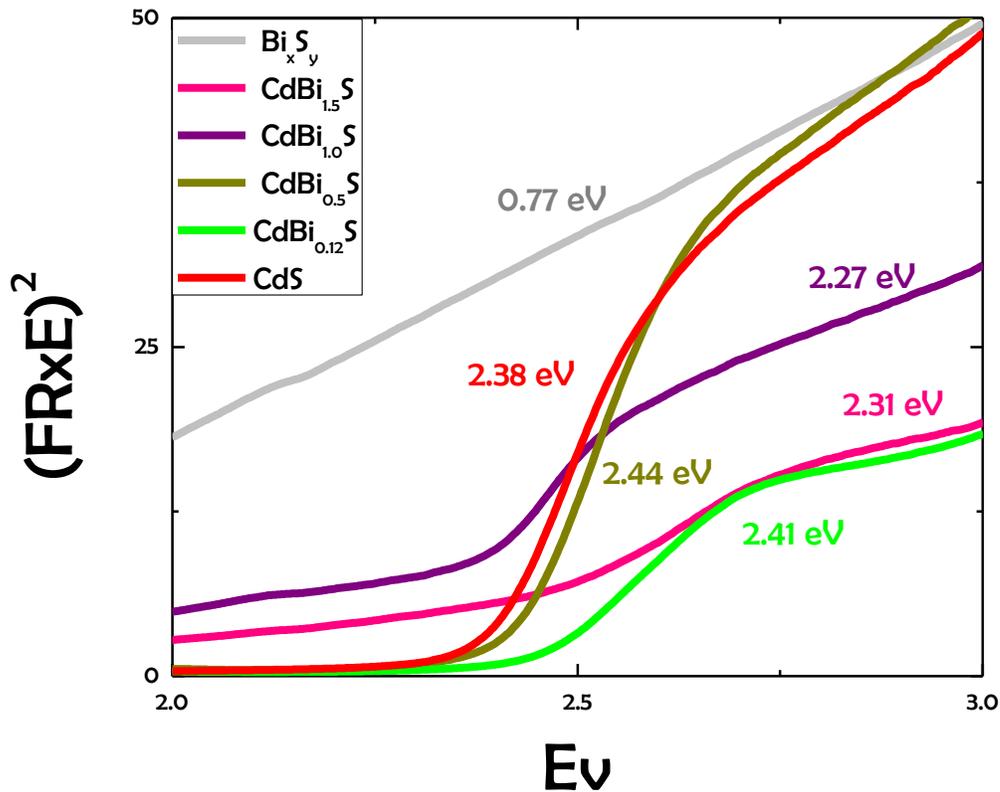


Figura 7.6 Cálculo del ancho de banda por el método de Kulbeka Munk considerando una transición directa.

El valor de E_g para el material CdS es 2.38 eV, lo cual no difiere significativamente con lo reportado en la literatura, la cual es cercano a 2.4 eV [13]. Para el material Bi_xS_y , el valor es de 0.77 eV lo cual difiere de lo reportado en la literatura, en donde el valor para el sulfuro de bismuto es de 1.3 eV [77].

En el caso de los materiales modificados con bismuto presentan un ancho de banda que va de 2.27 a 2.44 eV, sin embargo, basado en la literatura este tipo de materiales posee un E_g entre 1.9 y 1.0 [2]. Esto difiere con lo obtenido en nuestros materiales y podría deberse a la diferencia en contenido de Bi empleado en la

síntesis. A pesar de ello, todos los materiales son aptos para la absorción de luz solar ya que tienen una E_g similar que va de 2.27 eV – 2.44 eV.

7.6 Actividad fotocatalítica en la degradación de Índigo Carmín

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante la degradación del colorante índigo carmín ($C_{16}H_{10}N_2O_8S_2$) y empleando una lámpara LED de luz azul, verde o roja, que emiten principalmente en 450, 550 y 650 nm, respectivamente (ver figura 7.5). En todos los casos se puede observar que en la etapa de adsorción no ocurre algún cambio significativo en las bandas de absorción, debido a que no ocurre un cambio químico en la estructura del colorante y, además, no se adsorbe en el material.

- **Empleando luz azul (400-500 nm)**

La figura 7.7 presenta, la evolución temporal de los espectros de absorbancia de la solución de índigo carmín a una concentración de 20 ppm en presencia de los materiales CdS, Bi_xS_y , y $CdBi_{0.5}S$, usando luz azul.

En el caso de CdS durante la irradiación (Figura 7.7 A), se observa la disminución de la absorbancia en 600 nm y 287 nm durante los primeros 8 min, debido a que el grupo indigoíde del índigo carmín fue destruido por un proceso de degradación. Al mismo tiempo, aumentan picos de absorción a 214 nm y 244 nm, indicando la presencia de productos secundarios de degradación, estas bandas están asociadas a grupos carboxílicos y benceno como podría ser el ácido isatin-5-sulfónico ya reportado en la literatura [45,46] (ver Anexo 1). Además, la persistencia de estas bandas sugiere la estabilidad de los productos obtenidos.

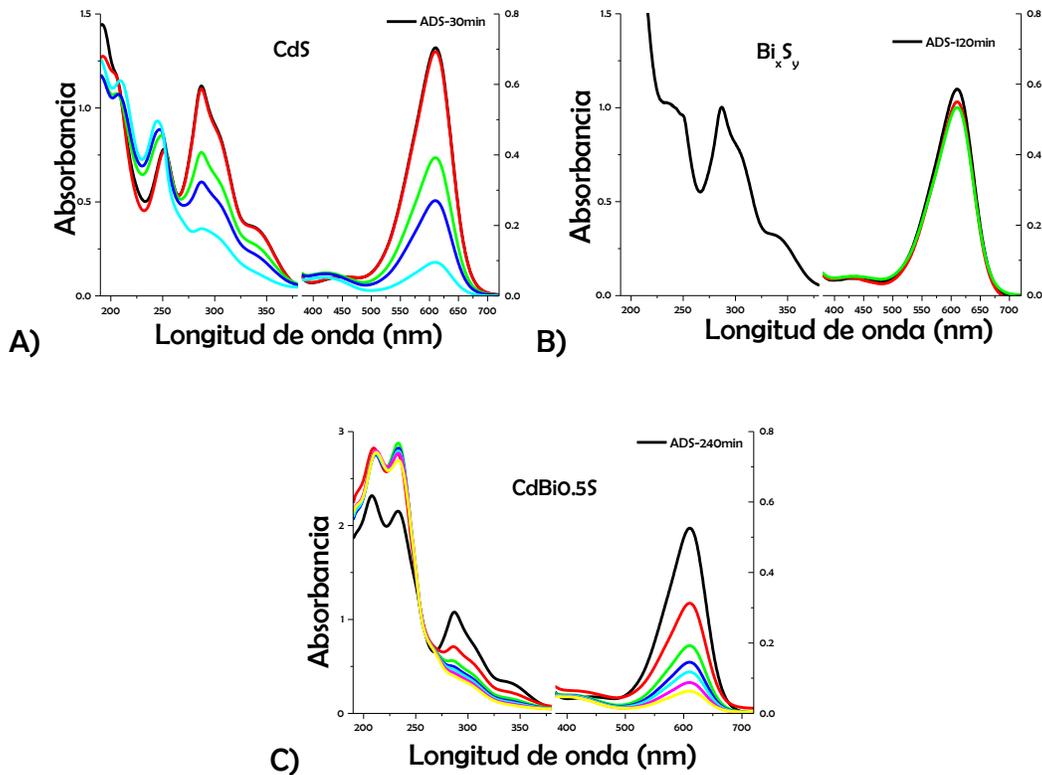


Figura 7.7 Espectros UV-vis de la solución de índigo carmín en función del tiempo de irradiación de luz azul, usando el material A) CdS, B) Bi_xS_y , C) $\text{CdBi}_{0.5}\text{S}$.

En el caso del material Bi_xS_y , el espectro de absorbancia del IC no presenta disminución en la señal que aparece a los 600 nm a través del tiempo, lo que sugiere que la actividad fotocatalítica es nula, a pesar de absorber energía en el intervalo del visible. Pero para el material $\text{CdBi}_{0.5}\text{S}$ si se observó la disminución de la absorbancia a los 90 min, lo que indica la degradación del colorante. El aumento de absorbancia a los 230 nm y 210 nm indica la formación de productos secundarios de degradación [46].

El espectro de $\text{CdBi}_{0.5}\text{S}$ difiere del obtenido con el material CdS esto sugiere que la degradación del índigo carmín sigue una ruta diferente a la ya reportada con CdS.

La cinética de reacción se realizó considerando la reacción como un pseudo orden 1, y la comparación de la constante cinética aparente de todos los materiales se presentan en la figura 7.8.

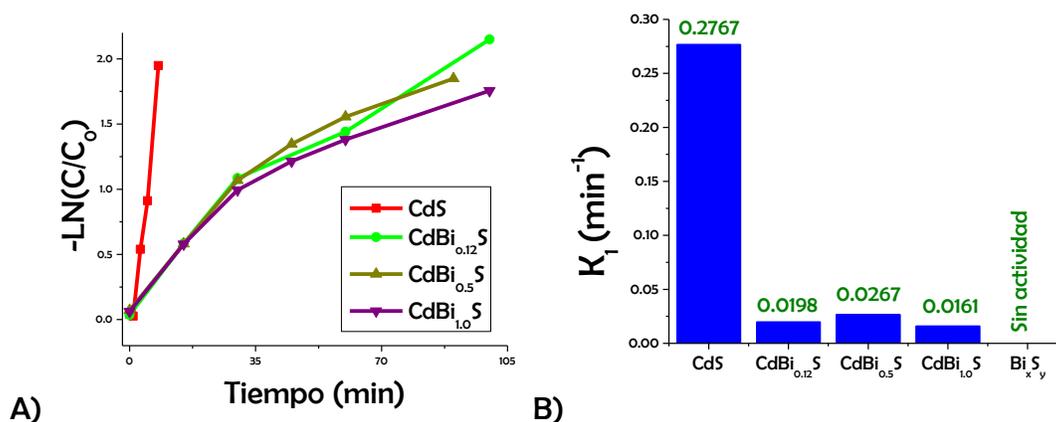


Figura 7.8 A) Gráfica de cinética de pseudo primer orden de la degradación de índigo carmín. B) Comparación de constantes cinéticas de pseudo primer orden de los materiales evaluados.

En la figura 7.8(a) se observa el perfil cinético de reacción la cual se ajusta a una cinética de pseudo primer orden en donde el comportamiento es lineal, sugiriendo que la concentración del índigo carmín es directamente proporcional al tiempo de reacción.

A partir de la pendiente de la recta del $\ln(C/C_0)$ versus tiempo, se calculó la constante cinética aparente de reacción, y las comparaciones se presentan en la figura 7.8(b). Se puede observar que el material CdS tiene el valor más alto de la constante cinética de reacción, siendo el material más eficiente en la fotodegradación de índigo carmín, usando luz azul 450 nm. Las heterouniones no presentan gran actividad fotocatalítica en comparación al material CdS, por el contrario, el material Bi_xS_y no presenta fotoactividad. Este efecto negativo podría deberse a una rápida recombinación de cargas [2] o que el material presenta el

fenómeno del cuerpo negro, el cual se refiere a un objeto o sistema que absorbe toda la radiación incidente sobre él, y re-irradia energía que es característica solamente de este sistema radiante, no dependiendo del tipo de radiación que incide sobre ella [78].

- **Empleando luz verde (500-600 nm)**

La Figura 7.9, presenta la evolución temporal de los espectros de absorción de la solución de índigo carmín (5 ppm) en presencia de los materiales CdS y CdBi_{1.0}S, usando luz verde. Para el CdS se observa la disminución de la absorbancia a 600 nm a través del tiempo, similar cuando se usa luz azul, indicando que el mecanismo de la degradación del índigo carmín es similar. Para el material CdBi_{1.0}S se observa la disminución de la absorbancia a 600 nm, a su vez aumentan las bandas a 230 nm y 210 nm, indicando la presencia de los productos secundarios de degradación, esto sugiere que el índigo carmín sigue una ruta de degradación diferente a la reportada con CdS [46].

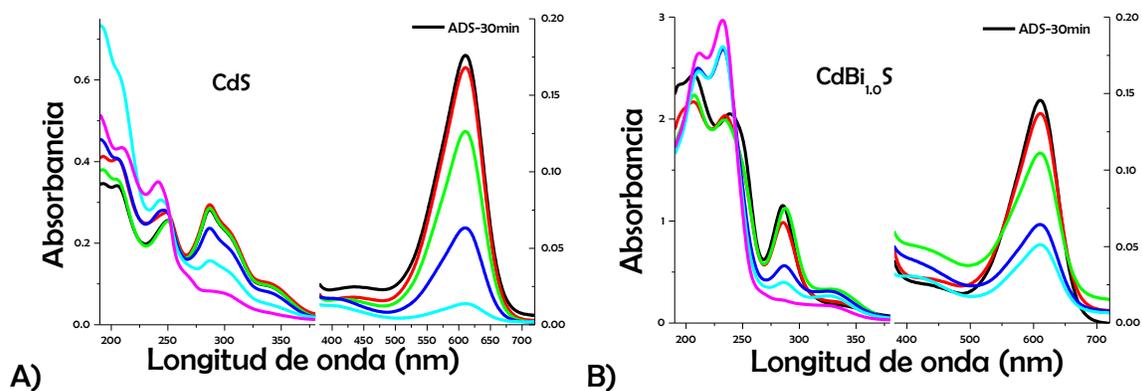


Figura 7.9 Espectros UV-vis de la solución de índigo carmín en función del tiempo de irradiación de luz verde, usando el material A)CdS, B)CdBi_{1.0}S.

En la figura 7.10 A) se observa el perfil cinético de pseudo orden 1 y las comparaciones se presentan en la figura 7.10 B). Entre los materiales empleados para la evaluación fotocatalítica empleando una lámpara de LED verde el material CdS obtuvo la mayor constante de reacción, sin embargo, comparado con los resultados obtenidos con en el empleo de una lámpara LED azul la constante cinética es menor. Se observa que el material CdS tiene la mayor constante cinética de reacción, siendo el material más eficiente en la fotodegradación de índigo carmín empleando una lámpara LED de luz verde, sin embargo, se logró en el doble de tiempo que con luz azul. Por lo tanto, la degradación es más eficiente usando irradiación con luz azul, debido a la mayor absorción de luz azul que presenta el material (ver figura 7.5). En el caso de las heterouniones, a pesar que CdBi_{1.0}S mostró mejor respuesta fotocatalítica, todos ellos presentaron menor actividad que el CdS y menor actividad comparadas con los irradiados con luz azul.

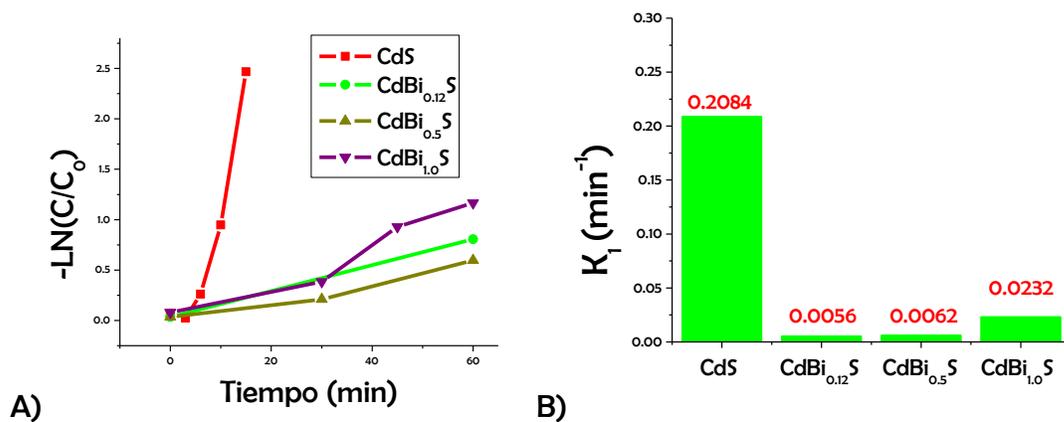


Figura 7.10 A) Gráfica de cinética de pseudo primer orden de la degradación de índigo carmín B) Comparación de constantes cinéticas de pseudo primer orden de los materiales evaluados.

- **Empleando luz roja (600-700 nm)**

La figura 7.11, presenta la evolución temporal de los espectros de absorción de la solución de índigo carmín a una concentración de 5 ppm en presencia del material CdS y CdBi_{1,0}S usando luz roja.

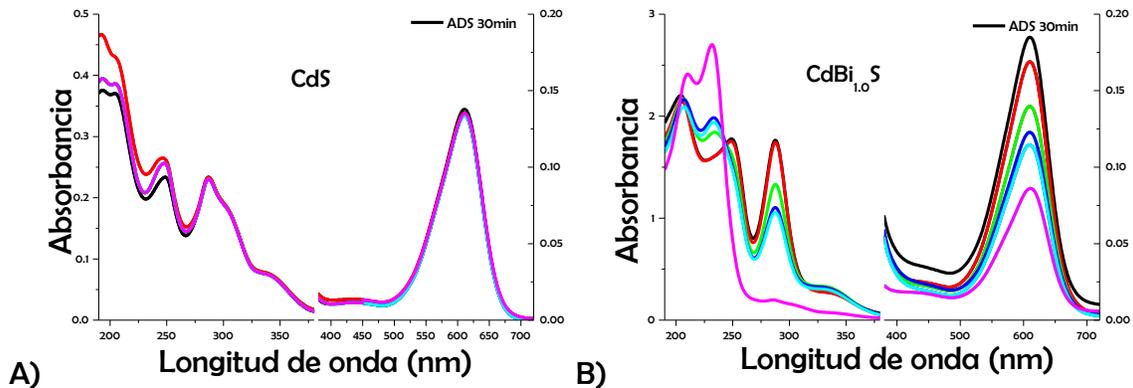


Figura 7.11 Cambios en los espectros de UV-vis en una solución de índigo carmín 5 ppm en función de la irradiación de luz roja a través del tiempo empleando el material A) CdS, B) CdBi_{1,0}S.

Usando el material CdS no se observan cambios a los 600 nm, lo cual indica que el índigo carmín no sufrió cambios, sugiriendo que el proceso de degradación no ocurre con luz roja. Esto se debe a que el material CdS no es capaz de activarse con la luz roja (ver figura 7.5) y por tanto no hay promoción del par electrón-hueco necesario para iniciar la reacción.

Usando la heterounión CdBi_{1,0}S, se observa una disminución de la absorbancia a los 600 nm, en un tiempo prolongado, comparado con el empleo de luz azul y luz verde. La disminución de la absorbancia sugiere un cambio en la estructura del IC probablemente por el proceso de degradación. A su vez aumentan las bandas a 230 nm y 210 nm, lo que sugiere la formación de productos secundarios de degradación [46]. Además, se observa un punto isosbético a 240 nm, lo que sugiere que existe

un equilibrio entre las especies químicas formadas y no existen reacciones secundarias.

La comparación de la constante cinética de reacción para los materiales empleados como fotocatalizador se presenta en la figura 7.12.

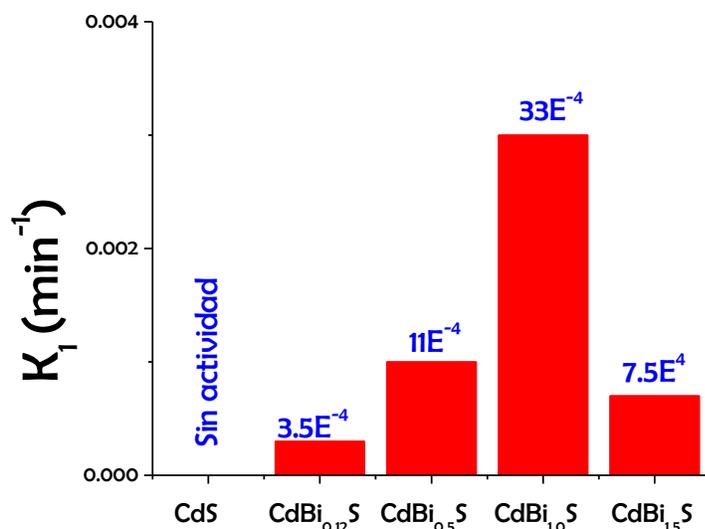


Figura 7.12 Comparación de constantes de pseudo primer orden de la degradación de índigo carmín.

El material CdBi_{1.0}S tiene la mayor constante cinética de reacción siendo el material más eficiente en la fotodegradación de índigo carmín empleando una lámpara LED de luz roja, por el contrario, el material CdS no presentó respuesta fotocatalítica.

Todos los materiales evaluados poseen actividad fotocatalítica en el intervalo del azul y verde, a excepción del material Bi_xS_y que presenta el efecto del cuerpo negro, Por lo tanto, los materiales de CdS modificados con bismuto presentan actividad fotocatalítica en el intervalo del rojo, ya que la adición de bismuto logra ampliar la absorción en esa región.

7.7 Análisis fotoelectroquímicos

a) Potencial a circuito abierto (OCP)

La prueba de potencial a circuito abierto se realizó para determinar el tipo de conductividad que tienen los materiales en condiciones de oscuridad como en condiciones de iluminación con una lámpara LED de luz azul, que emite en 400-500 nm (ver figura 7.5).

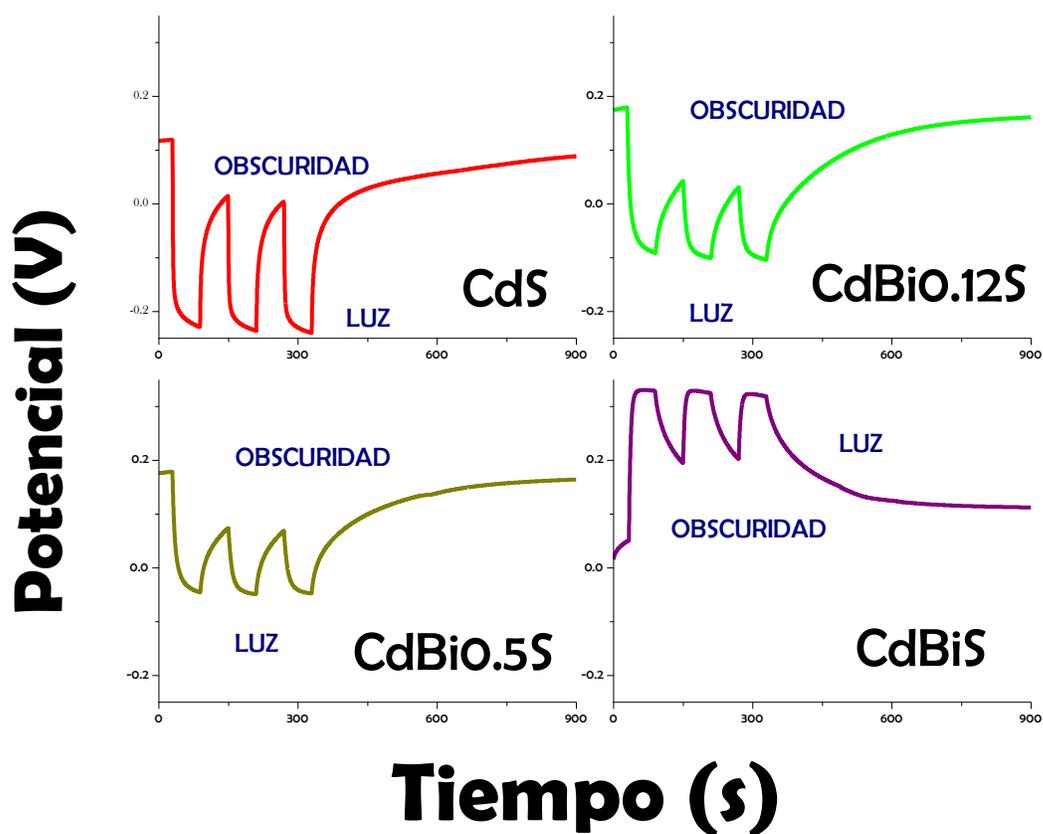


Figura 7.13 Gráficos de potencial a circuito abierto para los materiales sintetizados.

En la figura 7.13 es posible observar que existe una diferencia de potencial cuando el material se encuentra en condición de oscuridad y cuando es irradiado con luz, considerando la siguiente ecuación: $E = E_R - E_T$

Dónde: E_R es el potencial del electrodo de referencia (grafito) y E_T es el potencial de electrodo de trabajo (CdS y $CdBi_xS$ depositados en FTO). Cuando la celda es iluminada, el potencial de los materiales CdS, $CdBi_{0.12}S$ y $CdBi_{0.5}S$ se desplaza a valores negativos, lo que sugiere que los semiconductores son de tipo “n”, es decir que estos materiales acumulan electrones.

Este comportamiento catódico concuerda con lo reportado para los materiales CdS, Bi_2S_3 y para la heterounión CdS/ Bi_2S_3 [79].

Por el contrario, el material $CdBi_{1.0}S$ mostró un desplazamiento de su potencial a valores positivos, lo cual demuestra que esta heterounión es un caso especial, con un comportamiento anódico característico de un semiconductor de tipo “p”, lo cual sugiere que este semiconductor acumula huecos.

b) Análisis Mott-Schottky

El análisis de Mott-Schottky se realizó para determinar el potencial de banda plana de todos los materiales, CdS y de las heterouniones, el cual se presenta en la Figura 7.14.

Se puede observar pendientes positivas en todos los materiales, las cuales refieren que son semiconductores del tipo “n”. A partir de ella se pueden obtener los valores del potencial de banda plana de la banda de conducción, el cual oscila de -0.43 V a -0.24 V. Se observa que para el CdS el valor de banda plana es de -0.42 V y a medida que el contenido de Bismuto aumenta, el valor de banda plana disminuye hasta llegar a -0.24 V para el material $CdBi_{1.0}S$.

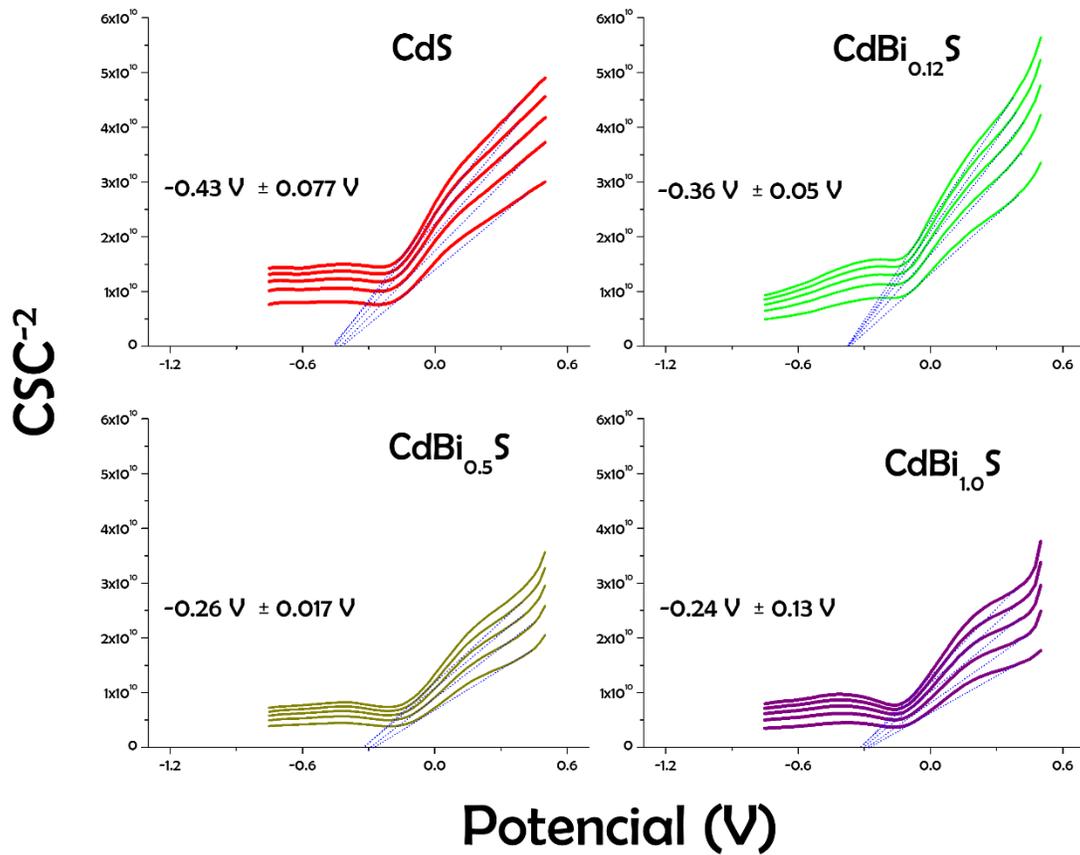


Figura 7.14 Gráficas de Mott-Schottky para los diferentes materiales sintetizados.

Gracias a estos valores y aunado con el valor de E_g , obtenido por el método de Kubelka Munk, es posible calcular también la posición de la banda de valencia de cada material. Así el diagrama de bandas de energías para cada material es presentado en la figura 7.15. Se puede observar que el ancho de banda va de 2.27 a 2.44eV esto indica que estos materiales son capaces de absorber luz solar,

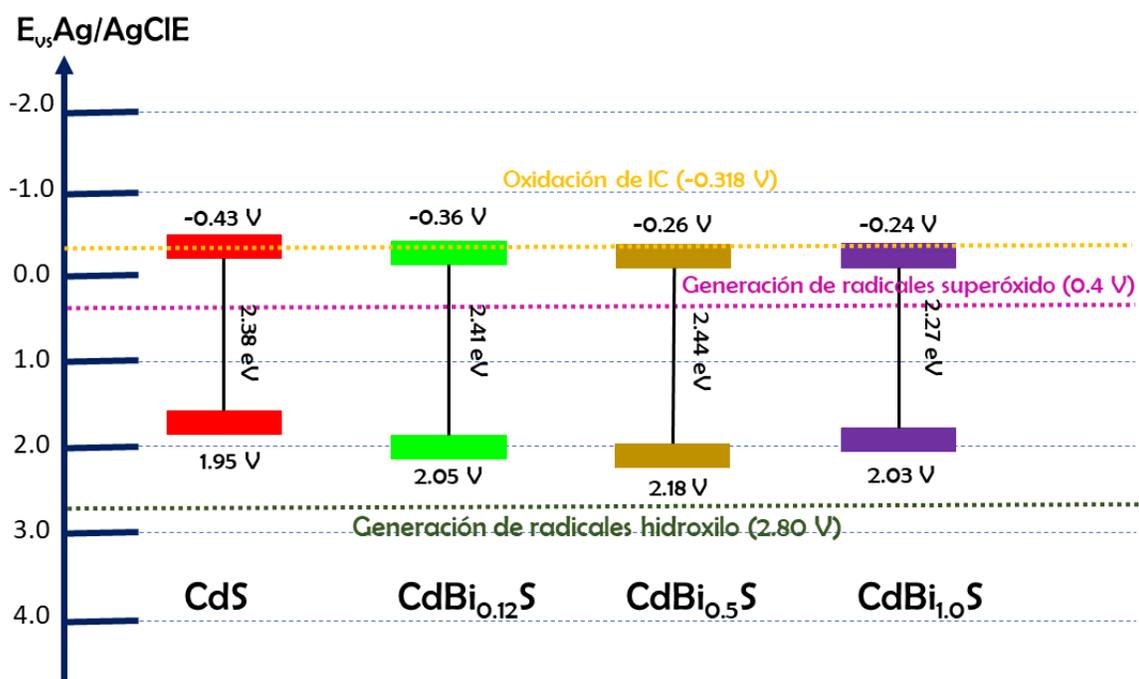


Figura 7.15 Diagrama de bandas de energía de los materiales sintetizados, obtenidos con respecto al electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).

c) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

El proceso de transferencia de carga a través de la interfaz del electrolito se realizó mediante el análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica, este análisis se presenta en los gráficos de Nyquist figura 7.16.

El medio círculo en las gráficas de Nyquist indica un comportamiento capacitivo esto quiere decir que el material no se resiste a la transferencia de electrones y esta es muy rápida, un buen fotocatalizador requiere que se formen pares electrón hueco y estén disponibles para reaccionar con la molécula que se desea degradar sin embargo el comportamiento capacitivo, también sugiere que los pares electrón hueco formados al ser irradiados con luz son susceptibles a la recombinación de carga [73], por lo tanto como se observa en la Figura 7.16 al aumentar la concentración de Bi₂S₃ en las heterouniones aumenta el comportamiento resistivo

a la transferencia de cargas lo cual es un indicio de que ocurre la separación de cargas en los materiales y están disponibles para degradar a los contaminantes en la reacción fotocatalítica.

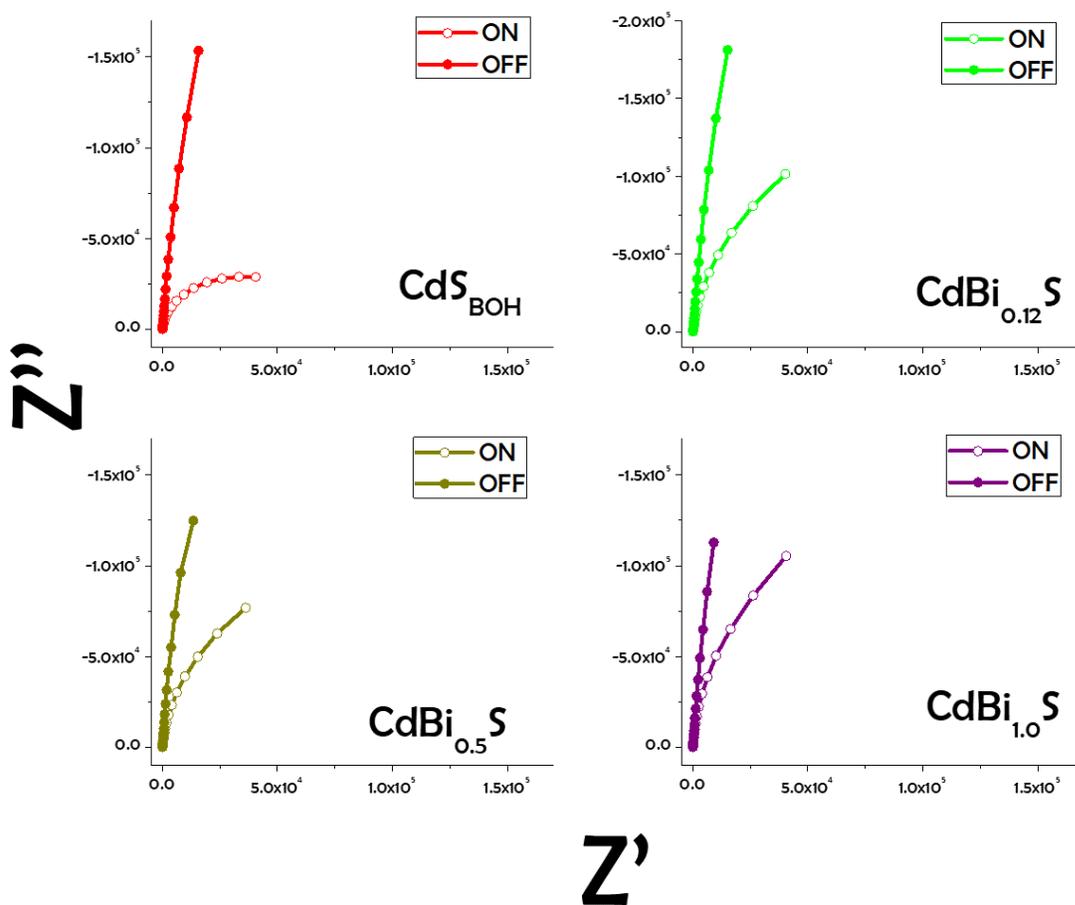


Figura 7.16 Espectros de impedancia electroquímica (diagrama de Nyquist) para los materiales sintetizados.

VIII. Conclusiones

A partir del método de co-precipitación química se logró sintetizar las heterouniones del tipo $\text{CdS}/\text{Bi}_x\text{S}_y$ pero este no fue efectivo para la síntesis de materiales con concentración de bismuto mayor a 1.0% en peso y el material Bi_xS_y .

El material CdS presentó mejor actividad fotocatalítica al ser evaluado con luz azul y verde sin embargo este no presentó actividad al ser evaluado con luz roja ya que no es capaz de absorber radiación en este intervalo.

Se logró ampliar el intervalo de absorción al rojo (650 nm) al emplear el material modificado con el 1.0% en peso de bismuto ($\text{CdBi}_{1.0}\text{S}$) este dio el mejor resultado al ser evaluado con luz roja.

IX. Perspectivas

A partir de estos estudios y discusiones presentados en la presente tesis, se amplía el conocimiento sobre las heterouniones y las propiedades de estas, generando así perspectivas para trabajos futuros como lo es la caracterización fotoelectroquímicas de los materiales $\text{CdBi}_{1.5}\text{S}$ y Bi_xS_y o el empleo de estas heterouniones para la degradación de otros compuestos orgánicos.

X. Anexo

Fotodegradación de índigo carmín empleando CdS

En la figura 10.1 se puede observar el espectro de absorción de la fotodegradación del colorante índigo carmín mediante el proceso de oxidación, el cual ha sido previamente reportado.

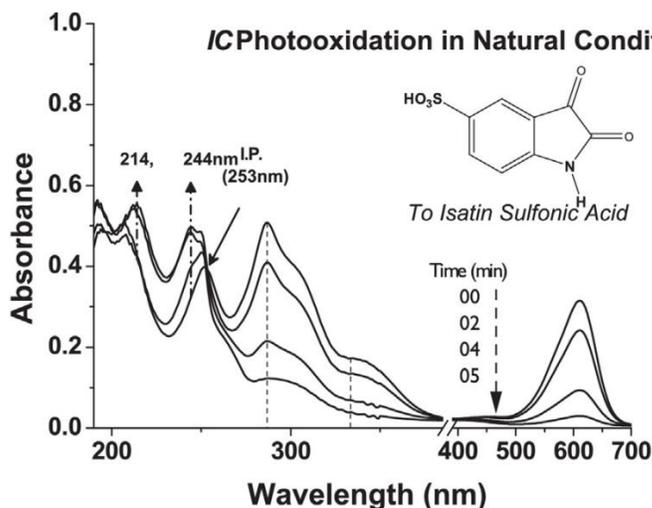


Figura 10. 1 Espectro Uv-vis de absorción de la fotodegradación del índigo carmín [45].

Las bandas de absorción en 287 nm, 333 nm y 612 nm correspondientes al índigo carmín, decrecen en función del tiempo, dando lugar a nuevas bandas a 214 nm y 244 nm. Estas nuevas bandas son asociadas a grupos carboxílicos y benceno presentes en los productos de degradación como lo es el anillo bencénico del ácido isatín-sulfónico [45-47].

XI. Bibliografía

1. Wang S, Yun J-H, Luo B, Butburee T, Peerakiatkhajohn P, Thaweesak S, Xiao M, Wang L. Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications. *J. of Materials Science & Technology* **2016** 33 1-22.
2. Yan Y, Zhou Z, Li Wuqi, Zhu Y, Cheng Y, Zhao F, Zhou J. Facile ion-exchange synthesis of urchin shaped CdS/Bi₂S₃ heterostructures with enhanced photostability and visible light photocatalytic activity. *Royal Society of Chemistry Advances*. **2014** 4 3858-38567
3. Organización Mundial de la Salud [Sede web]. Ginebra: [actualizado noviembre del 2016; consultado 31 de enero 2017]. Disponible en: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/es/>
4. Gutiérrez EC. El inin hoy [revista on-line] 2012 [consultado 13 noviembre 2016]; 1 (1): p. 24-29. Disponible en: <http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/39%20NANOPARTICULAS.pdf>
5. Cornejo L. El porqué las diferentes propiedades de las nanopartículas [Monografía en internet]. España: Nuevas tecnologías y Materiales; 2015 [consultado 19 de noviembre de 2016]. Disponible en: <http://nuevatecnologiasymateriales.com/el-porque-las-diferentespropiedades-de-las-nano-particulas/>
6. Kulkarni SK. Synthesis of Nanomaterials-1(Physical Methods) En: Kulkarni SK. Nanotechnology: Principles and Practices. 1^a ed. New York: Capital Publishing Company **2015** 55-76

7. Candal RJ, Bilmes AS, Blesa MA. Semiconductores con actividad fotocatalítica. Revista Lasallista. **2009** 3 80-101
8. Del Castillo F. Nanotecnología. En: Departamento de Ingeniería. Introducción a los nanomateriales. 1ª ed. México: Lecturas de ingeniería; **2012** 2-7.
9. Norton P. Principios básicos de semiconductores. En: Peter N. Introducción a la Tecnología de los Computadores. 6ª ed. Madrid: Mc Graw Hill; **2010** 1-15.
10. Smith AM, Nie S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. Accounts. **2009** 43 190-200.
11. Sulfuro de cadmio. Propiedades [Actualizado 10 Marzo 2013; Citado 2 Julio 2017] Disponible en: <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/10343/Capitulo4.pdf>
12. Hernandez A, Romero A G, Tzompantzi F, Gomez R. New nanostructured CdS fibers for the photocalytic reduction of 4-nitrophenol. Powder Technology. **2013** 250 97-102
13. Zepeda T, Diaz J, Nuñez G, Olvera O, Fuentes S. Nanocatalizadores para la producción de energías limpias. Mundo Nano **2015** 8 45-52.
14. Vital [Base de datos internet]. China: Vital Chem; Enero 2009, [Febrero 2015; 10 de noviembre de 2016]. Disponible en: <http://www.vitalchem.com/esp/index.php?m=content&c=index&a=showad=24&id=95>
15. Wang Q, Wang X, Lou W, Hao J. Ionothermal synthesis of bismuth sulfide nanostructures and their electrochemical hydrogen storage behavior. New J. of Chemistry .**2010** 34 1930-1935.

16. Wei F, Zhang J, Wang L, Zhang Z. Solvothermal Growth of Single-Crystal Bismuth Sulfide Nanorods using Bismuth Particles as Source Material. *Cristal Growth & Design*. **2006** 6 1942-1944.
17. Ranjitha S, Vavidel S, Natarajan S. Structural and Optical Properties of Bismuth Sulfide Nanoparticles. *International J. of Science and Research*. **2012** 6 8-12.
18. Liao H-C, Wu M-C, Jao M-H, Chuang C-M. Synthesis, optical and photovoltaic properties of bismuth sulfide nanorods. *Crystal Engineering Community* . **2012** 14 3645–3652.
19. Kulkarni SK. Synthesis of Nanomaterials-2 (Chemical Methods) En: Kularkani SK. *Nanotechnology: Principles an Practices*. 1^a ed. New York: Capital Publishing Company **2015** 77-109.
20. Qu Y, Duan X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysis. *Royal Society Chemistry Publishing*. **2012** 23 103-116.
21. Li H, Zhou Y, Tu W, Ye J, Zou Z. State-of-the-Art Progress in Diverse Heterostructured Photocatalysts toward Promoting Photocatalytic Performance. *Advanced Functional Materials*. **2015** 10 1-16.
22. Zanella R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano* **2012** Junio. Vol 5
23. Saravanan P, Gopalan R, Chandrasekaran V. Synthesis and Characterisation of Nanomaterials. *Defense Science J*. **2008** 58 504-516.
24. Zhang B, Jian JK, Zheng y, Sun Y, Chen Y, Cui L. Low temperatura hydrothermal synthesis of CdS submicro- and microspheres self-assembled from naoparticles. *Materials Letters*. **2007** 62 1827-1830.

25. Nabiyouni G, Azizi E, Nasrollahi N. A simple microwave Method for Synthesis of CdS Nanoparticles. Springer. **2013** 6 7-21.
26. Martínez GA, Sanchez MG, Martínez RJ, Ruíz F. Synthesis of CdS Nanoparticles: a Simple Method in Aqueous Media. AZojomo. **2005** 7 171-174.
27. Wu J, Qin F, Cheng G, Li H, Zhang J, Xie Y, Yang H-J, Lu Z, Yu X, Chen R. Large-scale synthesis of bismuth sulfide nanorods by microwave irradiation. J. Crystal Growth. **2011** 509 2116-2126.
28. Chen R, So HM, Che C-M, Sun H. Controlled synthesis of high crystalline bismuth sulfide nanorods: using bismuth citrate as a precursor. J. of Nanoscience and Nanotechnology. **2005** 15 4540-4545.
29. Rodríguez JE. Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. **2001** 40 173-184.
30. Tezak B. Coulombic and Stereochemical Factors of Colloid Stability of Precipitating Systems. J. University GIESSEN. **1966**: p. 175-186.
31. Becker R. Liquid phase synthesis by precipitation. En: Doring W. Inorganic Chem. 6ª ed. New York: Prentice Hall. 2002. 179-254.
32. Niederberger M. Nonaqueous Sol-Gel routes to metal oxide nanoparticles. Accounts Chemical. **2006** 40 793-800.
33. Mongue M. Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. Real Sociedad Española Química. **2009** 33-41.
34. Hoja de datos de seguridad Etilendiamina. [Actualizado Abril 2012; Citado Julio 2017] Disponible en: <https://www.ctr.com.mx/pdfcert/Etilendiamina.pdf>
35. Hernández A, Oros S, Gómez R. Preparation of efficient cadmium sulfide nanofibers for hydrogen production using ethylenediamine

- (NH₂CH₂CH₂NH₂) as template. J. Colloid and Interface Science. **2015** 451 40-45
36. Holmberg K. Surfactant-templated nanomaterials synthesis. J. Colloid Interface Science. 2004: 273: p. 355-364
37. Zhao Q, Hou L, Huang R, Li S. Surfactant-assisted growth and characterization of CdS nanorods. Inorganic Chemistry Communications. **2003** 6 1459-1462.
38. Hoja de datos de seguridad-MSDS N-Butanol [Actualizado febrero 2016; Citado Julio 2017] Disponible en: <http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/butanol.pdf>
39. Ge M, Cui Y, Liu L, Zhou Z. One-pot solvothermal route to self assembly of cauliflower-shaped CdS microspheres. Applied Surface Science. **2011** 257 6595-6600.
40. Ambrozic G, Skapin S, Zigon M, Orel Z. The synthesis of zinc oxide nanoparticles from zinc acetylacetonate hydrate and 1-butanol or isobutanol. J. Colloid Interface Science. **2010** 346 317-323.
41. Lacombe S, Keller N. Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011. Springer. **2012** 19 3651-3654.
42. Hermann J-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today. **2000** 53 115-129.
43. Hoffman MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chemistry Reviews. **1995** 95 69-96

44. Blanco J, Malato S, Gasca C, Bandala E, Gelover S, Leal T. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. En: Blanco J. Estado del arte. 1ª ed. España. **2000**. 51-76.
45. Hernández A, González V, Oros S, Gómez R. Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs. *Catalysis Today*. **2015** 266 27-35.
46. Coelho M, Lima G, Agusti R, Maria D, Ardisson J. New materials for photocatalytic degradation of Indigo Carmine-Synthesis, characterization and catalytic experiments of nanomeric tin dioxide-based composites. *Applied Catalysis B. Environmental*. **2010** 96 67-71.
47. Dalmázio I, Urzedo A, Alves T, Catharino R, Eberlin M, Nascentes C, Agusti R. Electrospray ionization mass spectrometry monitoring of indigo carmine degradation by advanced oxidative processes. *Journal Mass Spectrometry*. **2007** 42 1273-1278.
48. Kandelbauer A, Kessler W. Online UV-visible spectroscopy and multivariate curve resolution as powerful tool for model-free investigation of laccase-catalysed oxidation. *Anal Bioanal Chem*. **2008** 390 1303-1315.
49. Hernández A, Mendoza G, Gómez R. Blue-photodecomposition of hydrazine in aqueous solution for H₂ production by using CdS photocatalyst. *J. Chem Technol Biotechnol* **2016** 10 1163-1169.
50. Tamaki Y, Koike K, Morimoto T, Yamazaki Y, Ishitani O. Red-Light-Driven photocatalytic reduction of CO₂ using Os(II)-Re(I) supramolecular complexes. *ACS Publications* **2013** 52 11902-11909.
51. Servicios técnicos de investigación Difracción de rayos X [Actualizado: Abril 2015; Citado Julio 2017] Disponible en:

<https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>

52. Servicio Geológico Mexicano Difracción de rayos X [Actualizado 22 de marzo 2017; Citado Julio 2017] Disponible en: <http://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Minerales/Difraccion-de-rayos-X.html>
53. Ramón L. Calculo del tamaño de cristal empleando el software Jade 6.5. En: Centro de Investigación en Energía/UNAM. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. México DF: UNAM; **2007**. 14-20.
54. Orellana A. Microanálisis por dispersión de energías de Rayos-X (XEDS). EN: Servicio de microscopia electrónica/ Universidad de Málaga. Microanálisis por dispersión de rayos-x (XEDS) Conceptos básicos. España: SCAI; **2010** 2-11.
55. Microscopia Electrónica de Barrido con detector EDS (SEM-EDS) [Actualizado: abril 2016; Citado julio 2017] Disponible en: <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>
56. Análisis micro elemental SEM-EDS [Actualizado marzo 2015; Citado julio 2017] Disponible en: <http://intekgroup.com.co/servicio-de-analisis-micro-elemental-sem-eds/>
57. Métodos de Análisis Térmico Diferencial [Actualizado: noviembre 2007; Citado: julio 2017] Disponible en: <http://www.gp.santafe-conicet.gov.ar/cursos/a/a.07>

58. Differential Scanning Calorimetry [Actualizado: mayo 2017; Citado: julio 2017] Disponible en: <http://www.andersonmaterials.com/dsc.html>
59. Suriñach S, Baro M, Bordas S, Clavaguera N, Mora M. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales. Boletín Sociedad Española Cerámica. Vidrio. **1992** 31 11-17.
60. DR UV-Vis [Actualizado: septiembre 2013; Citado: julio 2017] Disponible en: <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/tecnicas-espectroscopicas/ensayos-mediante-uv-vis>
61. Open Circuit Potential (OCP) [Actualizado: abril 2017; Citado: julio 2017] Disponible en: <https://www.corrosionpedia.com/definition/834/open-circuit-potential-ocp>
62. Open Circuit Potential VS. Time [Actualizado: marzo 2016; Citado: julio 2017] Disponible en: https://www.basinc.com/manuals/EC_epsilon/Techniques/CPot/ocp
63. Bott A. Electrochemistry of semiconductors. BSI Publications. **1998** 17 87-91.
64. Rajeshwar K. Fundamental of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry. J. Chemistry and Electrochemistry.. **2001** 60 1-51
65. Gelderman K, Lee L, Donne W. Flat-Band potential of a semiconductor: Using the Mott-Schottky equation. J. of Chemistry and Electrochemistry. **2007** 84 685-688.
66. Albery J, O'Shea G, Smith A. Interpretation and use of Mott-Schottky plots at the semiconductor/ electrolyte interface. J. Chemical Society, Faraday Transactions. **1996** 92 4083-4085

67. Bondarenko A, Ragoisha G. Variable Mott-Schottky plots acquisition by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy. *J. Solid State Electrochemistry*. **2005** 25 1-7.
68. Gonzalez S, Souto M. Investigación del comportamiento anticorrosivo de sustratos metálicos protegidos con recubrimientos orgánicos. *Materiales y Procesos Electrónicos*. **2002** 1 85-130.
69. Li X, Chen J, Li H, Li J, Xu Y, Liu Y, Zhou J. Photoreduction of CO₂ to methanol over Bi₂S₃/CdS photocatalyst under visible light irradiation. *J. of Natural Gas Chemistry*. **2011** 40 413-417.
70. Yu S-H, Yang J, Han Z, Zhou Y, Yang R-Y, Qian Y-T, Zhang Y-H. Controllable synthesis of nanocrystalline CdS with different morphologies and particle sizes by a novel solvothermal process. *J. of Materials Chemistry*. **1999** 9 1283-1287.
71. Dimitrov R, Moldovanska N, Bonev I. Cadmium sulphide oxidation. *Thermo Acta*. **2001** 385 41-49..
72. Patil T. Thermal behavior of semiconductor bismuth tri-sulphide [Bi₂S₃] crystals grown by silica gel. *Pelagia Research Library*. **2013** 4115-122.
73. Jana A, Bhattacharya C, Datta J. Enhanced photoelectrochemical activity of electro-synthesized CdS-Bi₂S₃ composite films grown with self-designed cross-linked structure. *Electrochimica Acta*. **2010** 55 6553-6562
74. Murugadoss G, Jayavel R, Kumar R. Structural, optical and thermal properties of CdS/Bi₂S₃ nanocomposites. *Indian J. of Physics*. **2015** 35 10-16.
75. Bakhshi M, Hosseini M. Synthesis of CdS nanoparticles from cadmium sulfate solutions using the extracellular polymeric substances of B.

- licheniformis as stabilizing agent. Enzyme and Microbiology Technology. **2016** 29 132-140.
76. Radiación de un cuerpo negro [Actualizado: noviembre 2008; Citado: julio 2017] Disponible en: <http://www.astroscu.unam.mx/~tony/espanol/astro-gal-7-cuerpo-negro>
77. Monteiro O, Trindade T, Park J-H, O'Brien P. The LP-MOCVD of CdS/Bi₂S₃ bilayers using single- molecule precursors. Materials Letters. **2003** 58 119-122.
78. Radiación de cuerpo negro [Actualizado: diciembre 2010; Citado: julio 2017] Disponible en: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/mod6.html>
79. Ahire R, Sankapal B, Lokhande D. Photoelectrochemical characterizaion of chemically deposited (CdS)_x(Bi₂S₃)_{1-x} composite thin films. Materials Chemistry and Physics. **2001** 72 48-55.