



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES



**Preparación de la heterounión CdS/g-C₃N₄ *in situ* y evaluación de sus propiedades fotocatalíticas
en el visible.**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. en C. KAREN VALENCIA GARCÍA

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR:

DR. AGILEO HERNÁNDEZ GORDILLO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

Ciudad de México, a 14 de junio de 2022



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.

RESUMEN

En este trabajo se prepararon materiales de tipo heterounión de sulfuro de cadmio (CdS) con nitruro de carbono (g-C₃N₄) y se estudió la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno utilizando una solución de etanol-agua. El estudio se divide en cuatro secciones:

En la primera sección se investigó la influencia del amoníaco (NH₃) sobre las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas del g-C₃N₄. Durante la polimerización térmica de C₃N₄, el NH₃ generado *in situ* por descomposición de hidracina indujo la formación de una morfología de placas laminares con apilamiento interplanar. Se evaluó en la producción fotocatalítica de hidrógeno obteniendo una respuesta nula, pero si presentó actividad en la fotodegradación del colorante índigo carmín (IC) en solución a pH = 3.5 y 6.5 usando luz LED azul. Del análisis de los resultados, se propone un parámetro definido como SA/(WCA*gap) (área de superficie (SA); ángulo de contacto con el agua (WCA) y la absorción de fotones (gap)) para mostrar como influyen los diferentes parámetros de superficie en la respuesta fotocatalítica. El valor máximo de este producto (SA/(WCA*gap)) coincide con el valor más alto de la velocidad de reacción obtenido para el fotocatalizador más activo en la fotodegradación del IC.

En la segunda sección, se estudió la influencia de la mezcla de solvente etilendiamina y butanol (EN:BtOH) a diferentes relaciones volumétricas de síntesis, sobre las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas de los materiales sulfuro de cadmio (CdS). Cuando se usó mayor volumen de butanol se obtuvieron nanoesferas de CdS en fase cúbica, y al utilizar EN se obtuvieron nanofibras de CdS en fase hexagonal. Sin embargo, solo las nanofibras exhibieron actividad en la producción de H₂, siendo el material sintetizado a 130°C (CSE-130) el que presentó alta tasa en la producción de H₂ (4096.32 μmol h⁻¹ g⁻¹). La actividad de las nanofibras de CdS (preparadas en EN), están relacionadas a diferentes propiedades como: morfología, baja recombinación de los pares e⁻/h⁺, así como una baja resistencia a la transferencia de los portadores de carga.

En la tercera sección, se estudió el efecto de la cantidad de g-C₃N₄ en la heterounión formada con las nanofibras de CdS a 90 °C, sobre las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas. Se realizó la heterounión de CdS/g-C₃N₄ usando el g-C₃N₄ sintetizado por polimerización con 1 mL de hidracina (el g-C₃N₄ de mayor actividad fotocatalítica para la degradación del

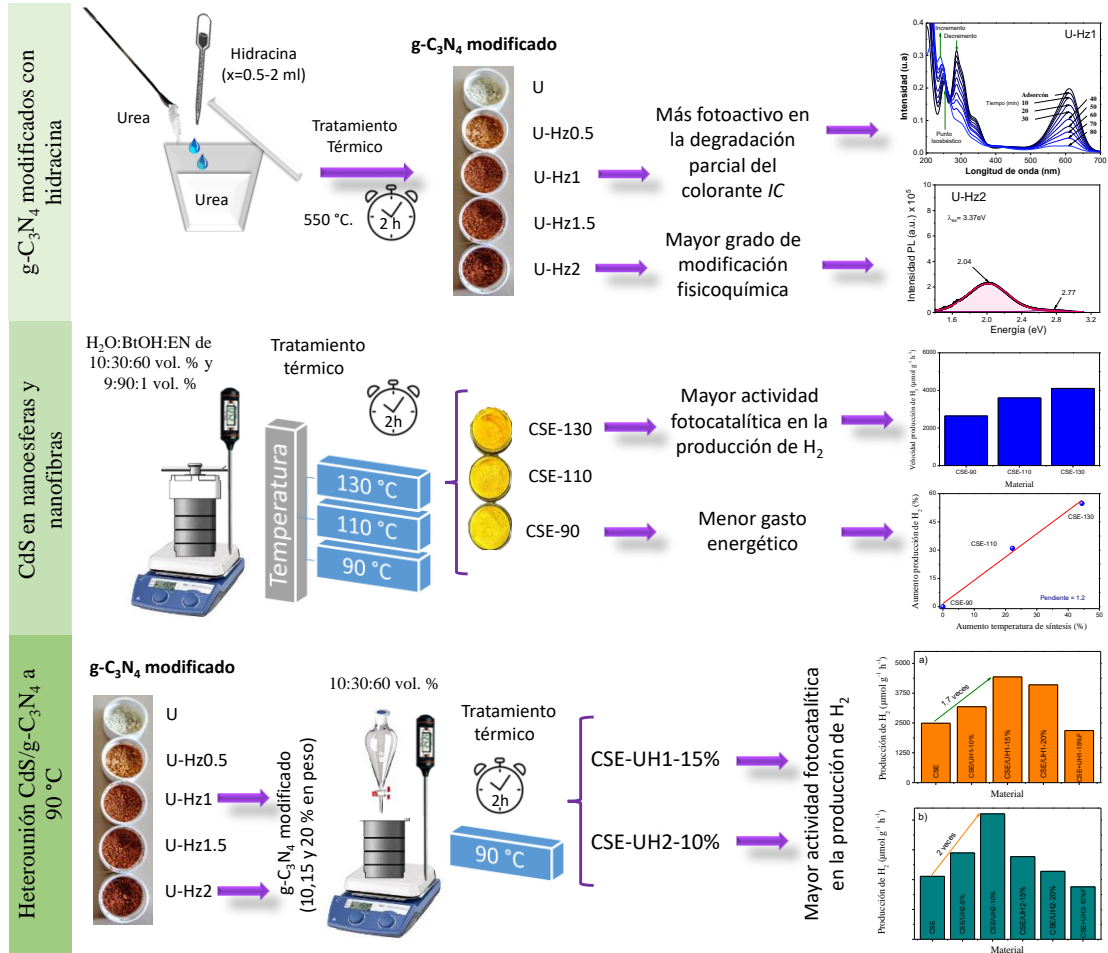


colorante IC) y con el g-C₃N₄ sintetizado con 2 mL de hidracina (el g-C₃N₄ que presentó mayor modificación físico-química y optoelectrónica). Las heterouniones de CdS con los g-C₃N₄ modificados exhibieron una alta velocidad de producción de H₂ de ~2.0 veces mayor que las nanofibras de CdS sin modificar, respectivamente. El incremento en las velocidades de producción de H₂ de las heterouniones, se relacionaron con el acoplamiento de las nanofibras de CdS sobre la placa laminar de g-C₃N₄ (UH1 y UH2): (1) resultado de una mejor capacidad para absorber la luz visible y mejorar el transporte de carga; (2) la menor resistencia a la transferencia de carga, disminuyendo la recombinación de los pares e^-/h^+ . Para las heterouniones el incremento en la actividad fotocatalítica sugiere que el acoplamiento de los materiales CdS con el g-C₃N₄ se logró satisfactoriamente, observando una sinergia del CdS con el g-C₃N₄ (Esquema 1).

Se realizaron las mezclas físicas equivalentes a las heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10%, y presentaron baja tasa en la evolución de H₂ (2184 y 2200 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, respectivamente). La baja actividad es debido a que no hay un acoplamiento entre las nanofibras CdS y g-C₃N₄.

En la cuarta sección se realizaron las heterouniones de UH1 y UH2 con nanofibras de CdS a condiciones de síntesis de 110 y 130°C. Se estudió el efecto de la cantidad de g-C₃N₄ a condiciones de temperatura, sobre las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas. La tasa de producción de H₂ fueron menores que las heterouniones obtenidas a 90°C. La baja actividad se atribuyó a la baja capacidad de absorción de los fotones debido a que presentan efecto de confinamiento cuántico, lo que impacta en la menor cantidad de generación de los pares e^-/h^+ .





Esquema 1. Representación esquemática de los tres estudios; del g-C₃N₄ modificados con hidracina, del CdS en mezclas de solvente y de la formación de la heterounión de CdS/g-C₃N₄ a 90 °C.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por permitirme formar parte de la comunidad de la mayor casa de estudios de México, así como al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por permitirme cursar el posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y desarrollar este proyecto de investigación en sus instalaciones.

Agradezco enormemente a Agileo Hernández Gordillo por transmitir la esencia de la verdadera enseñanza que se ha ido perdiendo con los años, citaré su mejor frase “quiero humanos no robots, así que puedes equivocarte”. Gracias por ser mi maestro y mi amigo, por su paciencia, comprensión, honestidad, sencillez, apoyo y su gran alegría. A Sandra E. Rodil Posada, quiero agradecerle infinitamente por todo su apoyo, es una gran mujer que siempre está dispuesta a ayudar, enseñar y se preocupa por el bienestar de los alumnos.

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia, por ser miembro de mi comité tutor, así como a la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, Dra. Rosa María Ramírez Zamora, Dra. Sandra E. Rodil Posada, Dra. Socorro Oros Ruiz y Dr. Juan Carlos Durán Álvarez por formar parte de mi jurado.

A el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) México por la beca otorgada de doctorado, por las Cátedras-Conacyt/1169 (Funcionalidades de nanoestructuras de Bismuto), el apoyo financiero de CONACYT (Subvención No. 1740), beca PAPIIT (clave de proyecto: IN112722, Foto-exfoliación del material ZnS híbrido funcionalizados con partículas metálicas para la generación de hidrógeno) y de la Dirección General del Personal Académico DGAPA de la UNAM (Proyectos IN112722 y CV200222).

A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo por su asistencia en la utilización del Spin Coating.

A la M. en C. Adriana Tejeda Cruz por la capacitación y asesoría en el manejo del difractor de rayos X.

Al Dr. Omar Novelo Peralta, al M. en C. Josué Esaú Romero Ibarra y a la Dra. Lourdes Bazán Díaz por la asesoría y apoyo en la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)



A la Dra. Phaedra S. Silva Bermúdez por su asistencia en las mediciones de ángulo de contacto llevadas a cabo en el Instituto Nacional de Rehabilitación (INR).

Al M. en C. Alejandro Pompa, Dr. Diego Solís Ibarra y Dr. M. Ángel Canseco por hacer posible las diferentes mediciones.

Quiero agradecer a la gran fuerza que ha guiado cada uno de mis pasos y en ocasiones ha tomado el timón de mi camino, marcando la vereda hacia mi destino. Cada una de las etapas de esta maravillosa escuela que es la vida las he disfrutado apasionadamente, pero este camino sería aburrido sin la presencia de grandes maestros que hacen mucho más ameno cada instante:

A mis padres: Myriam García Ledezma, gracias por apoyarme, ser mi mejor amiga, comprenderme, por enseñarme a enfrentar las pruebas de la vida con valentía, dedicación y con amor. José Luis Valencia Maldonado fue un gran acierto escogerte como mi padre, estoy muy agradecida por todas tus enseñanzas y aunque no terminamos juntos este camino en esta dimensión, sé que estas siempre acompañando mis pasos y amándome. Tu ejemplo es mi guía, tu amor mi bandera y tu recuerdo mi motivación.

Margarita Ledezma por ser mi ángel, mi amiga, gracias por apoyarme y procurar mi andar. Rafael Rosales Rojas gracias por tu apoyo, por ser otro padre para mí y siempre estar cuando más lo necesito, por cuidarme y protegerme.

El amor para mí es una fuerza que aun los científicos no podemos describir al 100%, sin embargo, representa una parte muy importante en mi vida. Quiero agradecer a Oscar Herrera Corona por ser mi compañero, motivarme a ir por mi mejor versión y por su gran apoyo.

La vida requiere un poco de alegría y esta parte la han aportado mis grandes amigos: Adriana Morales Méndez gracias por tu apoyo, tus palabras, tu conexión y por ser una mujer que comprende el verdadero significado de la amistad. A mi hermana de ciencia, Lorena Cerezo por hacer más amenos mis días y echarnos porras una a la otra. A Carlos Adrián Mariscal Lima por tu apoyo incondicional, tu neutralidad, por tus palabras que nutren al alma y sobre todo por tu gran amistad.



Índice

1. Introducción	2
2. Marco Teórico	8
2.1 Fotocatálisis Heterogénea	8
2.1.1. Reacciones redox foto-inducidas	10
2.1.2. Reacciones Fotocatalíticas	12
A. Importancia del pH	14
2.1.3. Generación de portadores de carga en sólidos	15
2.2. Reacciones Fotocatalíticas de Oxidación y Reducción	15
2.2.1. Índigo Carmín (<i>IC</i>)	16
A. Problemática medioambiental	17
B. Tratamiento del colorante <i>IC</i> vía Fotocatálisis	18
2.2.2. Hidrógeno	20
A. Problemática ambiental	21
B. Rumbo a la sociedad del Hidrógeno	23
C. Procesos de producción de Hidrógeno	24
D. Generación de Hidrógeno por descomposición fotocatalítica del agua	27
E. Agentes de sacrificio	30
F. Etanol	31
2.3. Desarrollo de fotocatalizadores	32
2.3.1. Nitruro de Carbono ($g\text{-C}_3\text{N}_4$)	34
2.3.2. Sulfuro de Cadmio (CdS)	36
A. Síntesis de CdS con Etilendiamina (<i>EN</i>)	38



2.4.	Heteroestructuras	41
2.4.1.	Heterounión CdS/g-C ₃ N ₄	43
3	Justificación del trabajo de investigación	46
3.1	Hipótesis y Objetivos	48
4	Metodología Experimental	49
4.1	Síntesis del g-C ₃ N ₄ modificado con hidracina por polimerización	49
A.	Caracterización del g-C ₃ N ₄ modificado	49
B.	Actividad fotocatalítica del g-C ₃ N ₄ modificado en la degradación del colorante índigo carmín	52
4.2	Síntesis del CdS en nanoesferas y nanofibras por el método solvotermal	53
A.	Caracterización del CdS	54
4.3	Síntesis de la Heterounión CdS/g-C ₃ N ₄ por solvotermal <i>in situ</i>	56
A.	Caracterización de la heterounión CdS/g-C ₃ N ₄	57
4.4	Evaluación de la producción fotocatalítica de H ₂	58
5	Resultados y discusión	60
5.1	g-C ₃ N ₄ modificados con hidracina	60
5.1.1	Estructura Cristalina del g-C ₃ N ₄	60
5.1.2	Morfología y propiedades texturales del g-C ₃ N ₄	62
5.1.3	Propiedades ópticas del g-C ₃ N ₄	64
5.1.4	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) del g-C ₃ N ₄	66
5.1.5	Estudio de fotoluminiscencia del g-C ₃ N ₄	68
5.1.6	Análisis de superficie del g-C ₃ N ₄	71
5.1.7	Evaluación fotocatalítica en la Producción de H ₂ del g-C ₃ N ₄	74
5.1.8	Propiedades fotoelectroquímicas del g-C ₃ N ₄	75



5.1.9	Evaluación fotocatalítica del g-C ₃ N ₄ en la degradación del colorante <i>IC</i>	79
5.2	CdS en nanoesferas y nanofibras	83
5.2.1	Estructura Cristalina del CdS	85
5.2.2	Morfología del CdS	86
5.2.3	Análisis superficial del CdS (FT-IR)	90
5.2.4	Propiedades ópticas del CdS	91
5.2.5	Estudio de fotoluminiscencia del CdS	92
5.2.6	Actividad fotocatalítica del CdS en la Producción de H ₂	96
5.2.7	Propiedades fotoelectroquímicas del CdS	98
5.3	Heterounión CdS/g-C ₃ N ₄ a 90 °C	101
5.3.1	Estructura Cristalina	102
5.3.2	Análisis de superficie (FTIR)	103
5.3.3	Morfología	104
5.3.4	Propiedades ópticas	105
5.3.5	Estudio de fotoluminiscencia	108
5.3.5	Actividad fotocatalítica en la Producción de H ₂	109
5.3.6	Propiedades electroquímicas	112
5.4	Heterouniones CdS /g-C ₃ N ₄ a 110 y 130 °C.	115
6	Conclusiones	119
7	Anexo 1	121
8	Referencias	123



Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama del mecanismo fotocatalítico sobre la superficie de un material semiconductor.	9
Figura 2. Diagrama de transferencia de electrones para reacciones de oxidación y reducción sobre un semiconductor en un proceso fotocatalítico.	11
Figura 3. Tipo de reacciones fotocatalíticas en función de su Energía libre de Gibbs (Cuesta arriba y cuesta abajo).	13
Figura 4. Estructura química del colorante Índigo Carmín.	16
Figura 5. Mecanismos de degradación del colorante <i>IC</i> .	19
Figura 6. Estimación del impacto medio ambiental al aumentar 1.5 °C y 2 °C la temperatura mundial.	22
Figura 7. Suministro de energía primaria en México; a) demanda energética primaria en México del año 1971 al 2015, b) consumo nacional de energía y producción de energía del año 2005 al 2015, c) estructura del sistema energético del año 2018	23
Figura 8. Esquema de un fotocatalizador para la producción de hidrógeno a través de la disociación del agua.	29
Figura 9. Procesos de producción de a) H ₂ o b) O ₂ , usando un material semiconductor en presencia de un agente de sacrificio.	30
Figura 10. Posición relativa de la BV y la BC de diferentes semiconductores con respecto a los potenciales (NHE) para procesos de oxidación / reducción de agua, a pH=7, estos valores fueron obtenidos tomado en cuenta el valor de -0.059 por unidad de pH.	33
Figura 11. Estructura 2D del g-C ₃ N ₄ .	35
Figura 12. Estructura cristalina hexagonal y cúbica del CdS.	37
Figura 13. Fórmula estructural de la Etilendiamina.	38
Figura 14. Heterounión de semiconductores; a) tipo 1 y b) tipo 2.	42
Figura 15. Estructura de bandas de una heterounión <i>n-p</i> tipo 2, para la producción de hidrógeno.	43
Figura 16. Posición de bandas de energía y la posición relativa de los semiconductores g-C ₃ N ₄ y CdS, con respecto a los potenciales (NHE) para procesos de oxidación / reducción de agua, a pH=7.	44
Figura 17. Representación de las etapas del proceso de síntesis del semiconductor g-C ₃ N ₄ por polimerización térmica.	49



- Figura 18.** Representación del depósito de las películas de los materiales sintetizados por medio de spin coating, para la determinación de las propiedades fotoelectroquímicas. 51
- Figura 19.** Proceso de fotodegradación del *IC* utilizando el semiconductor g-C₃N₄ modificado. 53
- Figura 20.** Representación de las etapas del proceso de síntesis del semiconductor CdS por el método solvotermal. 54
- Figura 21.** Representación de las etapas del proceso de síntesis de la heterounión g-C₃N₄/CdS *In-Situ*. 56
- Figura 22.** Proceso para la evaluación fotocatalítica para la producción de H₂ de los materiales sintetizados (g-C₃N₄ modificados, CdS y las heterouniones CdS/g-C₃N₄). 59
- Figura 23.** a) Patrones de difracción de rayos X del g-C₃N₄ sin modificar y modificado, b) ampliación de la escala de los patrones de difracción de rayos X y c) Representación esquemática del apilamiento de capas intermedias de g-C₃N₄ a lo largo del eje-c, preparadas en presencia de diferentes contenidos de hidracina. 61
- Figura 24.** Micrografías SEM de g-C₃N₄ no modificada (U) y modificada (materiales U-Hz0.5, U-Hz1, U-Hz1.5 y U-Hz2), preparados en presencia de: 0.5, 1, 1,5 y 2 ml de hidracina. 63
- Figura 25.** Espectros UV-vis DRS y fotos de los materiales en polvo del g-C₃N₄ y de los modificados en presencia de diferentes contenidos de hidracina, así como el espectro de la lámpara LED azul. 65
- Figura 26.** Espectros XPS de a) C 1s y b) N 1s para g-C₃N₄ no modificado (U) y modificado (U-Hz0.5, U-Hz1, U-Hz1.5 y U-Hz2). 66
- Figura 27** a) Espectros PL de g-C₃N₄ no modificado y modificado bajo una energía de excitación de 3.35 eV. El recuadro muestra una vista ampliada del espectro PL de U-Hz2. b-f) Espectro PL deconvolucionado (gaussiano) de g-C₃N₄ no modificado y modificado obtenido bajo diferentes energías de excitación. 70



- Figura 28.** FTIR del g-C₃N₄ sin modificar y modificado en presencia de diferentes contenidos de hidracina. 72
- Figura 29.** Mediciones del ángulo de contacto con el agua (WCA) de una gota de agua en el g-C₃N₄ no modificado y modificado preparado en presencia de diferentes contenidos de hidracina. 72
- Figura 30.** a) Punto de carga cero (PZC) para g-C₃N₄ sin modificar y modificado, b) comportamiento lineal de PZC en función del contenido de hidracina, y c) Representación esquemática de la interacción de especies iónicas en solución en la superficie de los fotocatalizadores a pH=3.5 y 6.5. 73
- Figura 31** Perfiles de producción de H₂ en función del tiempo utilizando g-C₃N₄ modificado y no modificado como fotocatalizador. 75
- Figura 32.** Gráficos de Nyquist obtenidos para los materiales U-Hz1 y U-Hz2 a un potencial de circuito abierto frente a Ag/AgCl en KClO₄ 0.03 M, en condiciones de oscuridad/luz. 76
- Figura 33.** Gráficos de Mott-Schottky medido a 20, 40 y 60 Hz de los materiales a) U-Hz1 y b) U-Hz2, c) el potencial del borde de la banda para las películas de fotocatalizador. 78
- Figura 34.** Espectros de absorbancia de 5 ppm del colorante IC en función del tiempo de irradiación de luz azul, utilizando 0.05 mg/L de material U, U-Hz1 y U-Hz2 a pH= 3.5 y 6.5. 80
- Figura 35.** Gráfico de concentración relativa C/C₀ de colorante IC en solución en función del tiempo de irradiación de luz azul para el g-C₃N₄ no modificado y modificado a pH= a) 3.5 y b) 6.5. 81
- Figura 36.** Capacidad de adsorción y constante de velocidad cinética aparente de la fotodegradación del colorante IC usando fotocatalizador g-C₃N₄ no modificado y modificado a pH= a) 3.5 y b) 6.5. 82
- Figura 37.** Gráfico de diferencias en la absorción a pH=3.5 y 6.5 frente al AS de los fotocatalizadores g-C₃N₄ no modificados y modificados. 83



Figura 38. Gráfico del porcentaje de degradación del colorante <i>IC</i> frente al producto AS/(WCA*Eg) a pH=3,5 y 6,5 para fotocatalizadores g-C ₃ N ₄ no modificados y modificados.	84
Figura 39. Patrones de difracción de rayos X del CdS preparadas por el método solvotermal a) en BtOH y b) en <i>EN</i>	86
Figura 40. Micrografías SEM del a) CdS en BtOH y b) CdS en <i>EN</i> .	87
Figura 41. Esquema de formación de especies complejas en mezcla de disolventes Agua:Butanol:Etilendiamina.	88
Figura 42. Esquema de la formación de esferas y nanofibras-del CdS en función de la relación volumétrica de H ₂ O:BtOH: <i>EN</i> .	89
Figura 43. FTIR del a) CdS-esferas y b) Cd-nanofibras.	90
Figura 44. Espectros UV-vis DRS de los CdS a) nanoesferas y b) nanofibras, así como el espectro de la lámpara LED azul, Estimación la de Eg para los materiales CdS c) nanoesferas y d) nanofibras.	92
Figura 45 a-d) Espectros PL de las nanoesferas de CdS bajo una energía de excitación de 3.35 eV y su deconvolución. e-h) Espectro PL de las nanofibras de CdS y sus espectros deconvolucionados.	95
Figura 46. a) Evolución en producción de H ₂ en función del tiempo, b) tasa de producción de H ₂ , c) aumento % de la producción de H ₂ vs aumento % de la temperatura de síntesis de los materiales: CSE-90, CSE-110 y CSE-130.	97
Figura 47. Gráficos de Nyquist obtenidos para los materiales a) CSB-90, b) CSE-90, CSE-110 y CSE-130 a un potencial de circuito abierto frente a Ag/AgCl en KClO ₄ 0.3 M, en condiciones de oscuridad y luz.	99
Figura 48. Gráficos de Mott-Schottky medido a 5, 10 y 20 Hz de los materiales a) CSB-90, b) CSE-90, c) CSE-110, d) CSE-130 y e) el potencial del borde de la banda para las películas de los fotocatalizadores.100



Figura 49. Patrones de DRX de los materiales CSE, UH1 y UH2 y de las heterouniones CdS/g-C ₃ N ₄ : a) CSE-90/UH1-W con W= 10, 15 y 20 % en peso y b) CSE-90/UH2-W con W= 5, 10, 15 y 20 % en peso.102
Figura 50. FTIR de las heterouniones a) CSE-90/UH1-W con W= 10, 15 y 20 % en peso y b) CSE-90/UH2-W con W= 5, 10, 15 y 20 % en peso.	103
Figura 51. Micrografías SEM de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.104
Figura 52. a) Imagen HRTEM y b) patrones de mapeo elemental de la heterounión CSE/UH1-15%.105
Figura 53. DRS del CSE y de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.106
Figura 54. Eg directa del CSE y de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.107
Figura 55 Eg indirecta del CSE y de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.107
Figura 56 a) Espectros PL de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W, donde W= 10, 15 y 20 % peso, bajo una energía de excitación de 3.4 eV.108
Figura 57. Evolución en producción de H ₂ en función del tiempo de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.110
Figura 58. Tasa de producción de H ₂ , de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.111
Figura 59. Gráficos de Nyquist de los materiales CSE, CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10% a un potencial de circuito abierto frente a Ag/AgCl en 0.03 M de KClO ₄ , en presencia y ausencia de luz azul (450 nm).112
Figura 60. Gráficos de Mott-Schottky medido a 5, 10 y 20 Hz de los materiales a) CSE/UH1-15% y b) CSE/UH2-10%, c) el potencial del borde de banda para los materiales.113



- Figura 61.** Patrones de a) DRX de las heterouniones CdS/g-C₃N₄ preparados por el método solvotermal *in-situ* a alta temperatura, b) DRS del CSE y de los materiales: CSE-110, CSE-110/UH1-10%, CSE-110/UH2-10%, CSE-130 y CSE-130/UH1-10%.115
- Figura 62.** Evolución en producción de H₂ en función del tiempo de los materiales: a) CSE-110, CSE-110/UH1-10%, CSE-110/UH2-10% y b) CSE-130 y CSE-130/UH1-10%.....117
- Figura 63.** Tasa de producción de H₂ de los materiales: a) CSE-110, CSE-110/UH1-10%, CSE-110/UH2-10% y b) CSE-130 y CSE-130/UH1-10%.117
- Figura 64.** Gráficos de Nyquist obtenidos de los materiales a) CSE-110, CSE-130, CSE-110/UH1-10% y CSE-130/UH1-10% bajo condiciones de oscuridad y luz, a potencial de circuito abierto frente a Ag/AgCl en KClO₄ 0.03 M. 118
- Figura A1.** Isotermas de N₂ para los materiales g-C₃N₄ no modificados y modificados preparados en presencia de diferentes contenidos de hidracina. 121
- Figura A2.** Estimación de la brecha de energía prohibida a partir de g-C₃N₄ no modificado y modificado preparado en presencia de diferentes contenidos de hidracina 121
- Figura A3.** Espectros de absorbancia de 5 ppm de degradación del colorante IC en función del tiempo de irradiación de luz azul, utilizando 0.05 mg/L de U-Hz0.5 y U-Hz1.5 en polvo a pH= 3.5 y 6.5. 122



Índice de tablas

Tabla 1. Potenciales de diferentes reacciones de oxidación y reducción.	11
Tabla 2. Artículos científicos relacionados con la degradación del colorante <i>IC</i> utilizando diversos fotocatalizadores.	19
Tabla 3. Energía almacenada por el hidrógeno, gas natural, butano líquido y gasolina.	20
Tabla 4. Ventajas y desventajas de los principales procesos de producción de hidrógeno.	26
Tabla 5. Parámetros usados para la preparación del material CdS, utilizando diferente relación de solvente predominante a 3 condiciones de temperatura de síntesis.	54
Tabla 6. Parámetros usados para la preparación de la heterounión CdS/g-C ₃ N ₄ , empleando material UH1 y UH2 en condiciones de síntesis de CSE (CSE-90).	57
Tabla 7. Parámetros usados para la preparación de la mezcla física CdS+g-C ₃ N ₄ F.	59
Tabla 8. AS de las muestras de g-C ₃ N ₄ no modificadas y modificadas.	64
Tabla 9. Tasa de la producción fotocatalítica de H ₂ de las nanofibras de CdS y de las heterouniones CSE/UH1-W y CSE/UH2-W, con W= 10, 15 y 20 % en peso.	111





¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón? Agua, respondió Pencroft. El agua, descompuesta en sus elementos por la electricidad. Sí, amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor. El agua será el carbón del futuro.

Julio Verne "La isla misteriosa" (1874)

1. INTRODUCCIÓN

*La ciencia progresa mejor cuando
las observaciones nos obligan
a alterar nuestras preconcepciones.
VERA RUBIN*

La fotocatalisis es un proceso fotoquímico para llevar a cabo reacciones de óxido-reducción en fases heterogéneas de una manera acelerada empleando energía fotónica y un material semiconductor [1]. Durante este proceso de fotocatalisis se requiere la absorción de fotones en el sólido semiconductor (fotocatalizador), lo cual ocurrirá únicamente para la radiación electromagnética con valores de energía mayores o iguales a los de la brecha de energía prohibida del material. El fotón adsorbido promoverá la excitación de un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), dejando un espacio vacío en la BV que denominamos “hueco (h^+)”. Tanto los e^- promovidos como los h^+ generados deben migrar a la superficie del semiconductor y mantenerse separados para dar lugar a las reacciones de reducción y oxidación, respectivamente [1, 2].

Para que se efectúen las reacciones de reducción, estas deben ocurrir por transferencia de electrones desde la superficie del semiconductor a la molécula aceptora adsorbida. Para ello, el nivel de la BC debe estar situado a valores más negativos que el potencial redox de la molécula aceptora, mientras que el de la BV debe estar posicionada a valores más positivos que el potencial de oxidación de la molécula donadora [3, 4]. Tales procesos ocurren a temperatura ambiente sin sobrepresión [5, 6]. De esta manera, La fotocatalisis se ha utilizado para inactivar microorganismos [7], reducir iones metálicos a estados de oxidación menos tóxicos [8], degradar compuestos químicos [9, 10], así como para producir energía (a través de la producción de H_2) [11, 12].

Una de las aplicaciones que ha cobrado relevancia es la fotodegradación de contaminantes orgánicos presentes en el agua, ya que debido al crecimiento de la industria textil y farmacéutica, las aguas residuales generadas en estas industrias contienen grandes cantidades de colorantes orgánicos que se desechan en los cuerpos superficiales de agua, lo que se ha convertido en un grave problema ambiental a nivel mundial [13, 14]. El colorante Índigo Carmín (IC) es uno de los más utilizados para teñir mezclilla y también como aditivo en tabletas farmacéuticas [15-17]. Al desecharse en los cuerpos superficiales de agua, la

presencia del *IC* provoca que se disminuya el oxígeno disuelto en el agua y el cambio en el color del agua impide considerablemente la penetración de la luz, lo cual perjudica los procesos fotosintéticos afectando la flora y fauna presentes [18]. Debido al impacto medioambiental es importante tratar las aguas residuales, con métodos existentes; químicos, biológicos, electroquímicos y físico-químico [19, 20]. Entre los métodos químicos se destacan: los sistemas de oxidación avanzada que incluyen algunas técnicas de oxidación química como: procesos de ozonización en medios alcalinos, ultrasonido, fotocátalisis, entre otros [21, 22]. Donde el proceso de fotocátalisis presenta altos porcentajes de degradación parcial cercanos al 90-99% [23, 24].

En lo que se refiere a producir energía mediante fotocátalisis también ha cobrado gran importancia, ya que las fuentes energéticas actuales a partir de combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón, etc.) generan grandes cantidades de gases de efecto invernadero (GEI). Los GEI son: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O) [25], los cuales producen un gran impacto ambiental. Para resolver los problemas asociados con el uso de los combustibles fósiles como fuente de energía, se han realizado investigaciones para mejorar el rendimiento de estos combustibles con el fin de generar un nivel mínimo de efluentes tóxicos [26]. Por otra parte, se han evaluado otras alternativas, como fuentes de energía a través de paneles solares, energía eólica, geotérmica, nuclear, hidrógeno, etc., donde se prevé disminuir la dependencia actual del uso de combustibles fósiles y con ello también disminuir la generación de los GEI.

En este sentido el hidrógeno (H_2) ha tomado gran importancia en la actualidad debido a que se considera un combustible limpio, ya que en su combustión solo genera vapor de agua [27]. El H_2 como sustituto de los combustibles fósiles, puede utilizarse en diversas aplicaciones como: vehículos, combustible doméstico, etc. [27, 28]. Existe un amplio abanico de posibilidades para producir hidrógeno a partir del agua mediante procedimientos de disociación: químicos, por calor (termólisis), por electricidad (electrólisis), fermentación y mediante luz (fotólisis) [27].

De todos los procedimientos, el proceso de obtención de hidrógeno mediante la fotocátalisis heterogénea es atractivo ya que aprovecha la energía de la luz solar. Este proceso consiste en la irradiación de un material semiconductor con fotones de energía igual o superior a la

energía de brecha prohibida, para generar el par electrón-hueco [29]. El material semiconductor fotoactivado que actúa como un fotocatalizador puede estar limitado por su capacidad de absorción en un intervalo corto del espectro electromagnético, además de que en un breve lapso de tiempo pueden ocurrir reacciones desfavorables; recombinación de cargas o reacciones entre iones hidroxilo e hidronio para formar nuevamente agua [30]. Para evitar estas reacciones desfavorables, las investigaciones se han enfocado en ampliar el intervalo de absorción de fotones con longitudes de onda dentro de la luz visible, así como mejorar la separación de cargas para evitar la recombinación de los pares electrón-hueco, por medio de la formación de heterouniones [31, 32]. En el caso particular de la producción de H₂, las reacciones redox foto-inducidas están dadas en base al potencial redox de las moléculas reactantes. Para la reducción del H⁺ el potencial redox del par es $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.41 \text{ V}$ (ENH, a pH=7), y para la oxidación del H₂O, el del par es $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0.82 \text{ V}$ (ENH, a pH=7 [29]).

En este sentido, los semiconductores nitruro de carbono grafítico polimérico (g-C₃N₄) y Sulfuro de Cadmio (CdS) son considerados buenos candidatos para su aplicación como fotocatalizadores, ya que además de presentar una banda de conducción con valores de energía negativa adecuada para la transferencia de electrones e inducir reacciones de reducción, también la energía de brecha prohibida (E_g) de estos semiconductores son de ~2.7 y 2.4 eV, respectivamente, lo que permite que puedan absorber luz en la región visible del espectro electromagnético [33-35].

El g-C₃N₄, presenta una alta estabilidad térmica y química [23, 36-38], es preparado fácilmente mediante el método de policondensación térmica utilizando precursores ricos en nitrógeno que incluyen melamina, cianamida, diciandiamida, triazina, tiourea y urea [38-40]. El g-C₃N₄ se ha estudiado como fotocatalizador para la disociación del agua, para reducir el CO₂ y descomponer varios colorantes contaminantes [41-43]. Se ha identificado que la alta tasa de recombinación del par e⁻/h⁺ limita el uso extensivo de g-C₃N₄. Se han aplicado diversas estrategias, como el dopaje con iones metálicos/no metálicos y el uso de agentes modificadores como HCl, HNO₃, etilendiamina o hidracina [23, 42, 44, 45] para incrementar la separación de cargas en el semiconductor, lo cual contribuye a mejorar la actividad fotocatalítica de g-C₃N₄. Para evitar la recombinación de pares e⁻/h⁺ se ha modificado el

contenido de nitrógeno en los anillos de tris-triazina del g-C₃N₄, lo que implica variar la relación C/N [46]. Esto provoca la generación de estados de defecto que pueden actuar como trampas de electrones [40, 43]. La distorsión y la variación de la relación C/N en la estructura de g-C₃N₄ fueron fundamentales para modificar las propiedades físico-químicas y mejorar la respuesta fotocatalítica mediante procesos externos.

Por otro lado, otro factor limitante del g-C₃N₄ es su carácter hidrofóbico que reduce la adsorción de especies químicas y afecta la propiedad fotocatalítica [47, 48]. Mientras tanto, la hidrofiliidad del material puede incrementarse mediante la protonación, hidroxilación o hidroxilaminación de la superficie del g-C₃N₄ [49, 50]. Sin embargo, el papel de la humectabilidad del material en la respuesta fotocatalítica ha sido poco estudiado [49, 50]. En este trabajo, se sintetizó g-C₃N₄ modificado por policondensación utilizando urea como precursor en presencia de hidracina como agente modificador *in situ*. Se evaluó el efecto del contenido de hidracina sobre la absorción óptica, las propiedades de hidrofobicidad/hidrofiliidad y la actividad fotocatalítica en la producción de H₂ y en la degradación del IC.

Por otro lado, el CdS exhibe una buena absorción en el visible, pero presenta baja estabilidad química y baja resistencia a la fotocorrosión, por tal motivo para evitar su corrosión se recurre al uso de especies donadoras de electrones o se generan heterouniones con otros semiconductores [34, 35, 51]. Se ha obtenido el CdS por medio del método precipitación química, hidrotermal o solvotermal a través del uso de diversos solventes, tales como: etanol, butanol, etilenglicol, piridina o etilendiamina (EN) [35, 52-54]. En donde la etilendiamina ha actuado como agente plantilla o agente modificador, obteniendo nanoestructuras en forma de barras y partículas irregulares [53, 55], con estructura altamente cristalina en fase hexagonal. Hernández-Gordillo et al. [34], investigaron el efecto del agua o butanol como disolventes y la relación de volumen de butanol:etilendiamina sobre la morfología, la cristalinidad, las propiedades electrónicas y superficiales del CdS, sintetizado por el método de precipitación química. Los autores observaron que en agua o en disolvente de n-butanol, se obtienen nanoesferas de CdS hexagonales-cúbicas con un área de superficie específica baja. A medida que se incrementó la relación de volumen de solvente butanol:etilendiamina, se obtuvieron nanofibras flexibles de CdS hexagonal con mayor área superficial específica. Las nanoesferas

de CdS hexagonales-cúbicas presentaron menor resistencia a la transferencia de carga, logrando la mayor actividad para la reducción fotoasistida del 4-Nitrofenolato en presencia de hidracina.

Tomando el trabajo de Hernández-Gordillo como antecedente, en este trabajo de tesis, se sintetizó CdS por el método solvotermal utilizando etilendiamina (EN) como solvente y como plantilla, y butanol (BtOH) como solvente a dos diferentes relaciones de H₂O:BtOH:EN; 10:30:60 y 9:90:1 vol. %, sintetizados a diferentes temperaturas: 90, 110 y 130°C. Con el fin de estudiar el impacto sobre la morfología, la cristalinidad, las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas del CdS, así como la actividad fotocatalítica en la producción de H₂.

Una vez desarrollada la síntesis de g-C₃N₄ y CdS, se propuso la formación de heteroestructuras como una estrategia para mejorar las propiedades fotocatalíticas en el visible. Las heteroestructuras son la cohesión de dos semiconductores diferentes, con los cuales se llega a un equilibrio eléctrico entre ambos, caracterizándose por la formación de un campo eléctrico interno en la interfase del material. Esto se interpreta como un pozo de potencial que mantiene a los electrones y huecos confinados “cuánticamente” en la región activa [56]. Con la generación de heteroestructuras se puede disminuir la recombinación del par e⁻/h⁺, evitar la fotocorrosión del CdS, así como ampliar el intervalo de absorción hacia la luz visible. La formación de la heterounión de los semiconductores CdS/g-C₃N₄, para mejorar la tasa de producción de hidrógeno ha sido estudiada con anticipación utilizando métodos de depósito en fase vapor, hidrotermal/solvotermal, ultrasonido y por coprecipitación [51, 57-62]. Dentro de los trabajos de investigación recientemente reportados, indicaron que los nanocompuestos de g-C₃N₄/CdS tuvieron una actividad fotocatalítica para la evolución de hidrógeno de 9738 μmol h⁻¹ g⁻¹, que es 1.7 y 1.2 veces mayor que la de CdS y g-C₃N₄, respectivamente, debido a que la heterounión redujo la recombinación de los pares e⁻/h⁺ [58]. Por otro lado, se ha obtenido morfología de placas para el g-C₃N₄ y de nano partículas irregulares para el CdS, donde la heterounión permitió una mayor absorción de luz visible y una mejor eficiencia de separación de carga fotogenerada. Como consecuencia, la velocidad en la producción fotocatalítica de H₂ para g-C₃N₄/CdS es de 37 μmol h⁻¹, que es aproximadamente 1.5 veces mayor que la del fotocatalizador de CdS y 5.3 veces mayor que el g-C₃N₄ [57].

La propuesta de síntesis de las heterouniones CdS/g-C₃N₄ trabajada en esta tesis es diferente a los antecedentes descritos, ya que se obtuvieron las condiciones de síntesis *in situ* para la formación del CdS sobre el C₃N₄. Como primer paso se mejoraron las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas del g-C₃N₄, mediante la síntesis del g-C₃N₄ por polimerización modificado con hidracina, como segundo paso se incorporó el g-C₃N₄ a la síntesis solvotermal del CdS, dando lugar a la formación de la heterounión *in situ*. En este segundo paso, la subsecuente formación del CdS se realizó en condiciones del solvente predominante *EN* a 90°C. De esta manera, el CdS se forma sobre el g-C₃N₄ modificado. Se estudió el efecto de variar la cantidad de g-C₃N₄ (material U-Hz1 ó U-Hz2 (sintetizados con 1 y 2 mL de hidracina, respectivamente): 10,15 y 20% en peso) en la heterounión CdS/g-C₃N₄. Se caracterizaron las propiedades ópticas, electrónicas y superficiales de la heterounión CdS/g-C₃N₄ logradas en las diferentes condiciones de síntesis *in situ* y se evaluó su actividad fotocatalítica en la producción de H₂,

2. MARCO TEÓRICO

*Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran
belleza. Un científico en su laboratorio no es solo un
técnico: es también un niño colocado ante
fenómenos naturales que le impresionan
como un cuento de hadas.*

MARIE CURIE

2.1. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis es un proceso fotoquímico que involucra la absorción de la luz por medio de un material semiconductor (fotocatalizador) para llevar a cabo reacciones de óxido-reducción en fases heterogéneas (gases o disoluciones acuosas) de una manera acelerada [1]. La fotocatalisis se ha utilizado para inactivar microorganismos [7], reducir iones metálicos a estados de oxidación menos tóxicos [8], degradar compuestos químicos (por ejemplo; colorantes, fármacos y pesticidas) [9, 10], así como para producir energía (producción de H₂) [11, 12].

El proceso fotocatalítico se inicia con la absorción de fotones en un sólido semiconductor (fotocatalizador), lo cual ocurrirá únicamente para la radiación electromagnética con energía igual o mayor a la energía de brecha prohibida del material fotocatalizador [1]. El fotón promoverá la excitación de un electrón (e⁻) de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), dejando un espacio vacío en la BV que se denomina “hueco (h⁺)”. Para que los pares e⁻/h⁺ puedan interactuar con las especies adsorbidas en la superficie del material semiconductor (ya sea en fase líquida o gaseosa), deben migrar hacia la superficie del semiconductor [2]. Los e⁻ foto-generados, por un lado, pueden recombinarse con el h⁺ presente en la BV (liberando la energía en forma de calor o radiación luminosa) sin participar en ninguna reacción química o, por el contrario, transferirse a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor (reactante “A”). Por otro lado, las especies adsorbidas (reactante “D”) en la superficie del semiconductor pueden donar electrones ocupando los sitios de los h⁺ presentes en la BV del semiconductor. Es decir, se llevan a cabo reacciones de óxido-reducción (Figura 1) [3, 4]. Todo el proceso consta de seis etapas [4, 63]:

1. Difusión de los reactantes del fluido a la superficie del fotocatalizador.

2. Adsorción de los reactantes en la superficie del fotocatalizador.
3. Creación de los pares e^-/h^+ creados por la absorción de fotones.
4. Reacción de los reactantes adsorbidos con los pares e^-/h^+ (reacciones de oxidación y reducción).
5. Desorción de los productos de la superficie del fotocatalizador.
6. Difusión de los productos al fluido.

La etapa que involucra al proceso fotocatalítico (etapa 3), puede desglosarse en los siguientes pasos[1, 4, 63]:

- a) Absorción de fotones por el fotocatalizador.
- b) Generación del par e^-/h^+ .
- c) Migración del par e^-/h^+ hacia la superficie del fotocatalizador o proceso de recombinación.
- d) Transferencia de electrones (reacción química).

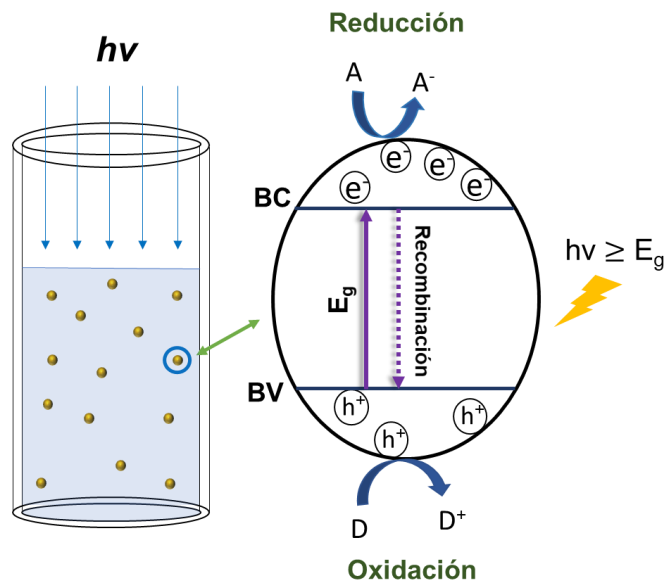


Figura 1. Diagrama del mecanismo fotocatalítico sobre la superficie de un material semiconductor.

De esta manera la transferencia de e^- ya sean del donador al semiconductor o del semiconductor al aceptor, conduce a las reacciones químicas de oxidación-reducción que son de vital importancia en el proceso fotocatalítico.

2.1.1. Reacciones redox foto-inducidas

Las reacciones de oxidación y reducción son reacciones acopladas, donde en una reacción de oxidación se lleva a cabo la pérdida de e^- del reactante D , al cual denominamos como “Donador D ”, mientras que en la reacción reducción se lleva a cabo la adición de e^- al reactante A , al cual denominamos como “aceptor A ”. La tendencia de un reactante a aceptar o ceder e^- está dado por su potencial de reducción (*potencial redox*). El potencial redox de cada molécula reactante está definido frente a un sistema de referencia, generalmente es utilizado el *electrodo normal de hidrógeno (ENH)* bajo condiciones estándar (25°C, 1 atm. de presión de hidrógeno, pH = 0 y una concentración de iones hidronio (H^+) de 1M), asignándole arbitrariamente un potencial redox igual a cero, es decir el potencial del par redox H^+/H_2 , $E^\circ = 0$ [2, 64].

Dependiendo del potencial redox de los reactantes, se pueden llevar a cabo diversas reacciones redox foto-inducidas mediante el uso de un fotocatalizador se pueden llevar a cabo, sin embargo, se deben cumplir ciertas propiedades electrónicas por parte del semiconductor [1-3], ver Figura 2:

- a) Para que una reacción de oxidación se lleve a cabo, el potencial del borde superior de la BV(E_{BV}) debe estar en una posición más positiva que el potencial de oxidación del reactante donador (E°_{D/D^+}).
- b) Para una reacción de reducción, el potencial del borde inferior de la BC debe estar en una posición más negativa que el potencial de reducción del reactante aceptor (E°_{A/A^-}).

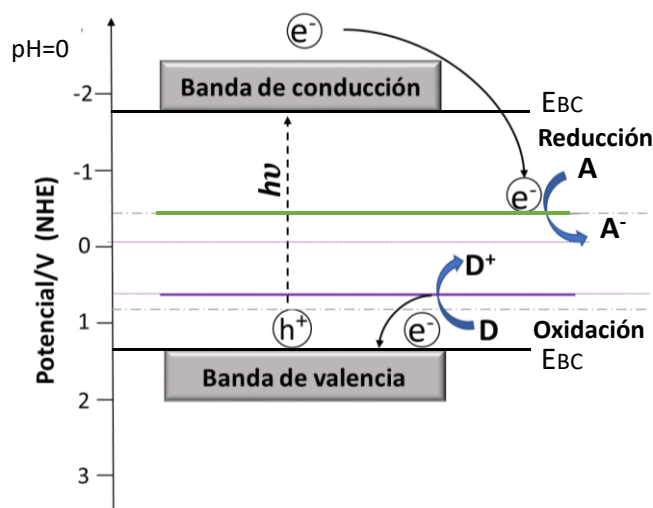


Figura 2. Diagrama de transferencia de electrones para reacciones de oxidación y reducción sobre un semiconductor en un proceso fotocatalítico.

Algunas reacciones comunes de oxidación y reducción con sus correspondientes potenciales, están dadas en la [Tabla 1 \[2\]](#).

Tabla 1. Potenciales de diferentes reacciones de oxidación y reducción.

Reacción	Potencial/V vs. NHE a pH=7	Aplicaciones
$\text{OH}^- + \text{h}^+ \rightarrow \bullet\text{OH}$	+2.29	Generación de especies de oxígeno reactivas
$\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$	+0.82	Disociación de agua
$\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+0.281	Generación de especies reactivas de oxígeno
$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{\bullet -}_2$	-0.33	Generación de especies reactivas de oxígeno
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.41	Disociación de agua
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53	Reducción de CO_2

2.1.2 Reacciones Fotocatalíticas

El cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) asociado con una reacción química (reacción redox) [64], representa el máximo trabajo que se puede liberar por la reacción, dada por:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(Q) \quad (\text{Ec. 1})$$

En donde R=Constante de los gases, T=Temperatura, Q=Cociente entre Productos/Reactivos, ΔG° =la variación de energía libre estándar bajo un conjunto de condiciones estándar (T=25°C, P=1 atm, [C]=1 M todos los reactivos, pH=7).

El valor de ΔG funciona como indicador de si una reacción será o no espontánea. Si $\Delta G < 0$, la reacción es espontánea y cuando $\Delta G > 0$ la reacción es no espontánea. En términos de energía electroquímica donde los e^- son conducidos a través de un circuito al sitio de la reducción, la reacción involucra la transferencia de n moles de e^- , entonces podemos hacer uso de la ecuación de *Nernst* [64, 65]:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde n=número de e^- , ΔE° =diferencia de potencial estándar (bajo condiciones estándar), F=Constante de Faraday 96485 Cmol⁻¹. Sustituyendo a los valores de las constantes R y T, el factor de 2.3002 para el cambio de logaritmo neperiano a decimal y tomando en cuenta una temperatura de 298.15 K, entonces tenemos:

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{0.059}{n} \log(Q) \quad (\text{Ec. 3})$$

De tal manera que si $\Delta E > 0$ entonces se tiene una reacción redox espontánea, mientras que para una reacción en equilibrio $\Delta E=0$ ($\Delta G =0$) y el cociente de reacción (Q) es una cte. (constante de equilibrio K). La ecuación de Nernst nos da la relación entre fuerza electromotriz de una pila y la K de la reacción [65].

Por lo tanto, las reacciones redox foto-inducidas se pueden clasificar de dos maneras; reacción cuesta-abajo (*downhill*) y cuesta-arriba (*uphill*). Para una reacción cuesta-abajo, las reacciones foto inducidas son termodinámicamente favorables ($\Delta G < 0$), tales como la oxidación de compuestos orgánicos. En una reacción cuesta-arriba, la energía del fotón es

convertida en energía química ($\Delta G > 0$), un ejemplo de reacción cuesta-arriba es la descomposición de la molécula de agua para la producción de H_2 [66].

Dado lo anterior, una reacción fotocatalítica procede aun si no está termodinámicamente favorecida ($\Delta G > 0$), siempre y cuando las reacciones de oxidación y de reducción estén químicamente separadas. Sin embargo, las reacciones redox individualmente deben de ser espontáneas ($\Delta G < 0$), procediendo después de la fotoexcitación. Es decir, el cambio de ΔG en la reacción de los e^- fotogenerados con el aceptor A y en la de h^+ con el donador D tiene que ser negativo ($\Delta G < 0$). Donde la fuerza impulsora para efectuar la transferencia electrónica esta determinada por la diferencia de la energía entre los e^- de la BC al reactante A y del que existe entre los h^+ en la BV y el reactante D . Por lo tanto, un requerimiento importante para las reacciones fotocatalíticas es que el potencial del borde de la BC sea más catódico (negativo) y el potencial del borde de la BV sea más anódico (más positivo) que el potencial redox del reactante A (oxidante) y que el donador D (reductor) respectivamente [66, 67], ver Figura 3.

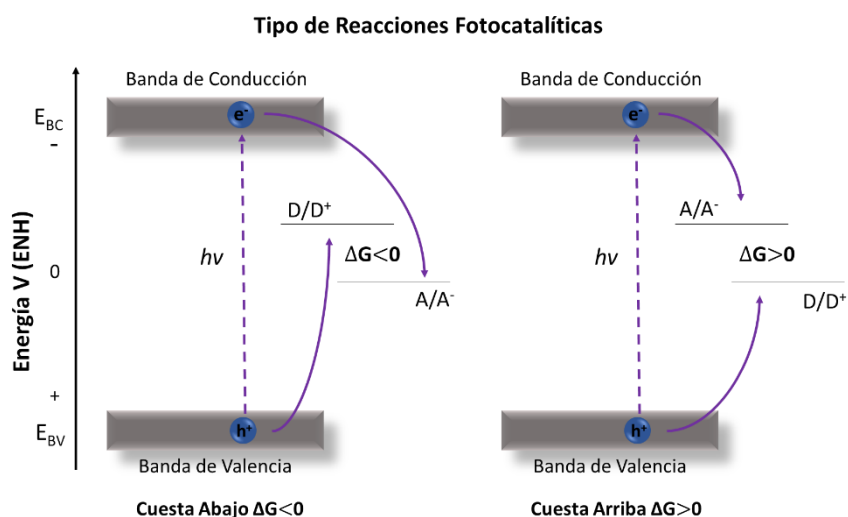


Figura 3. Tipo de reacciones fotocatalíticas en función de su energía libre de Gibbs (Cuesta arriba y cuesta abajo) [67].

Diversas reacciones fotocatalíticas en medios acuosos, de cuesta-arriba como de cuesta-abajo, han sido aplicadas en el área medioambiental, como degradación de compuestos, reducción de metales, así como la obtención de energía limpia (generación de hidrógeno) [68, 69].

A. Importancia del pH

Las reacciones redox en solución acuosa dependen fuertemente de la concentración de protones H^+ (pH de la solución), lo cual está establecido con base en la ecuación de Nernst (Ec.3).

$$E = +E^\circ - \frac{0.059 V}{n} \log(Q)$$

Donde para la reacción de reducción del protón (H^+): $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, tenemos:

$$E = -E^\circ + \frac{0.059 V}{2} \log \left[\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right] \quad (\text{Ec. 4})$$

$$E = -E^\circ + 0.0295 V \log \left[\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} \right] \quad (\text{Ec. 5})$$

$$E = -E^\circ + 0.0295 V (\log [H^+]^2 - \log P_{H_2}) \quad (\text{Ec. 6})$$

$$E = -E^\circ + 0.059 V \log [H^+] - 0.0295 V \log P_{H_2} \quad (\text{Ec. 7})$$

Asumiendo que $E^\circ \left(\frac{H^+}{H_2} \right) = 0.00V$ (ENH, a pH = 0) y que $P_{H_2} = 1$ atm., sustituyendo los valores en la Ec. 7 y simplificando, tenemos [64]:

$$E = -0.00V + 0.059 V \log [H^+] - 0.0295 V \log[1] \quad (\text{Ec. 8})$$

$$E = +0.059 V \log [H^+] \quad (\text{Ec. 9})$$

$$E = -0.059 V (pH) \quad (\text{Ec. 10})$$

Es decir, la diferencia de potencial para una reacción de reducción cambia -0.059 V por unidad de pH [4].

Por otro lado, cuando está involucrada la adsorción de una molécula sobre la superficie del semiconductor, la velocidad de reacción varía en función del pH de la solución, debido a que el pH modifica la carga superficial del semiconductor y las propiedades de las especies químicas. El efecto del pH en la carga superficial del material, se cuantifica a través del punto de carga cero (PCZ) o punto isoeléctrico, el cual se define como el valor del pH al cual la carga superficial neta total de las especies adsorbidas sobre la superficie del semiconductor es neutra o cero [38, 70]. Por debajo del PCZ la carga superficial del semiconductor es positiva y por encima del PCZ es negativa, lo que podrían atraer moléculas a su superficie del semiconductor, dependiendo de la carga de las moléculas, llevándose a cabo la transferencia de e^- y con ello un incremento en la velocidad de reacción [71].

2.1.3 Generación de portadores de carga en sólidos

El fenómeno de absorción de luz de un semiconductor ($h\nu \geq E_g$), involucra la transferencia de e^- de la BV a la BC, es decir, la generación de los pares e^-/h^+ . Sin embargo, la absorción también involucra transiciones entre bandas y niveles discretos, los cuales pueden estar asociados a: a) defectos puntuales intrínsecos como vacancias, iones o impurezas, b) defectos lineales como dislocaciones y c) estados intrínsecos superficiales.

El proceso de absorción con la consecuente formación de pares e^-/h^+ , lleva al sistema a un estado de excitación, que eventualmente debe regresar al estado basal o mínimo de energía, lo que da lugar a la recombinación. El proceso de recombinación también está dividido en: 1) recombinación directa, donde los e^- de la BC se recombinan con los h^+ en la BV, y 2) recombinación indirecta a través de defectos.

2.2 Reacciones Fotocatalíticas de Oxidación y Reducción

Las reacciones tanto de oxidación como de reducción se basan en la transferencia de e^- , la cual se efectúa mediante una diferencia de potencial que existe entre los niveles de energía tanto de la BV como de la BC y los potenciales redox de las moléculas reactantes [72]. Sin embargo, las reacciones de reducción son menos frecuentes que las de oxidación, ya que la habilidad reductora del e^- es más baja que la habilidad de oxidación del h^+ . La velocidad o

eficiencia con la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción dependen de diversos factores como [67]:

- La energía asociada a los bordes de la BV y la BC.
- La concentración de los reactantes y de las especies que se forman.
- El pH de la solución.
- El sobrepotencial de la reacción, entre otros.

Dentro de las reacciones fotocatalíticas de interés están: a) degradación (oxidación) de compuestos orgánicos contaminantes, como: fenoles, fármacos, pesticidas y colorantes [1, 33, 73, 74], y b) reducción del agua (producción de H₂), con el fin de obtener un vector energético ya que el H₂ es considerado “El combustible del futuro” [75, 76].

En este apartado se detallan las consideraciones generales para el proceso fotocatalítico de la degradación del colorante *IC* y para la producción de H₂.

2.2.1 Índigo Carmín (*IC*)

El colorante índigo carmín con fórmula química C₁₆H₈O₈N₂S₂Na₂ (Figura 4), con peso molecular de 466.36 g/mol y número CAS 860-22-0, pertenece al grupo de los colorantes sintéticos aniónicos [77]. Se produce de forma natural en la savia del arbusto *Indigofera tinctoria*, aunque en la actualidad es producido de forma sintética. Es insoluble en agua y alcohol a concentraciones mayores a 10 g/L, debido a su gran fuerza de cohesión intramolecular [78].

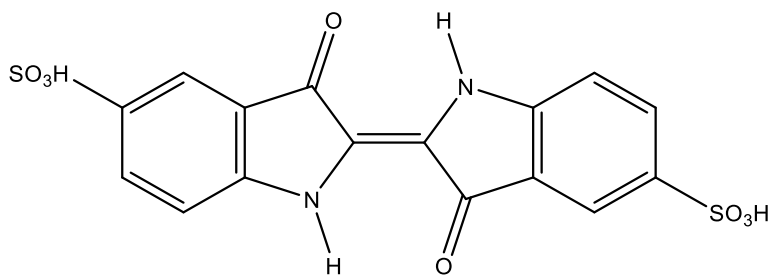


Figura 4. Estructura química del colorante Índigo Carmín.

El *IC* es uno de los colorantes más utilizados por la industria textil, representando el ~3% de la producción de colorantes total. Desafortunadamente en el proceso de teñido permanece sin fijarse sobre la tela del 5 al 20 % del colorante, siendo los residuos textiles un serio problema para el ser humano y el medio ambiente. El *IC* es un compuesto de alta toxicidad que puede causar irritación en los ojos y piel del ser humano [78]. Por otro lado, posee grupos aniónicos (grupos sulfónicos), los cuales, en presencia de radicales hidroxilos del medio ($\cdot\text{OH}$) liberan iones sulfato (SO_4)⁻², estos iones corroen las líneas de deshecho de las plantas de tratamiento de aguas residuales y debido a su toxicidad representan un efecto nocivo para el medio ambiente [78, 79].

A. Problemática medioambiental

La contaminación derivada por los colorantes, es considerada un problema ambiental de gran impacto [19], debido a que disminuyen la concentración del oxígeno disuelto en el agua afectando la fauna presente en cuerpos de agua superficial y por otro lado, el cambio en el color del agua impide considerablemente la penetración de la luz, lo cual afecta los procesos fotosintéticos de los acuíferos afectando la flora [18].

Debido al impacto medioambiental y a la salud es importante tratar estos colorantes. Los métodos convencionales para el tratamiento de colorantes son: químicos, biológicos, electroquímicos y fisicoquímicos, estos métodos aplicados individualmente pueden decolorar, degradar parcialmente (generación de intermediarios) o mineralizar (degradación total con la obtención de dióxido de carbono y agua) las moléculas de los colorantes [19, 20].

Uno de los métodos más utilizados y eficientes en la remoción de los colorantes son los métodos químicos, los cuales son los procesos que implican la alteración de la composición química de los colorantes [21]. Entre los métodos químicos se destacan: los sistemas de oxidación avanzada que incluyen algunas técnicas de oxidación química como: procesos de ozonación, ultrasonido, fotocátalisis, entre otros [21, 22]. Donde el proceso de fotocátalisis promueve una degradación parcial o total hasta la mineralización [23, 24].

B. Tratamiento del colorante IC vía Fotocatálisis

Aunque no es un tratamiento fotocatalítico la degradación del colorante IC se puede dar por medio de la fotólisis, la cual se lleva a cabo cuando la solución del colorante IC se irradia con luz UV-C (254 nm) para inducir la generación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), los cuales pueden conducir a la mineralización del IC [63, 80]. Sin embargo, este proceso suele ser lento, por ello, a través del proceso de fotocátalisis se requiere de un semiconductor como fotocatalizador para llevar a cabo la degradación parcial o total del IC a una tasa mayor a la fotólisis [81].

Hay dos posibles mecanismos de reacción fotocatalítica que pueden contribuir a la disminución del contaminante, una vía es por oxidación causada por el hueco (h^+) en la BV del semiconductor y la otra vía es por reducción causada por el e^- en la BC. La vía de degradación del contaminante depende de la naturaleza del sustrato, pH y longitud de onda de la fuente de irradiación [1].

El semiconductor al ser irradiado con una longitud de onda de energía específica ($h\nu \geq E_g$) genera el par e^-/h^+ , si el borde superior de la BV del semiconductor se encuentra a potenciales más positivos que el par redox ($\bullet\text{OH}/\text{OH}^- = +1.55$, pH=14), entonces, los iones OH^- disueltos en la solución de IC reaccionan con los h^+ en la BV del semiconductor para formar los $\bullet\text{OH}$ (ver, tabla 1). Estos $\bullet\text{OH}$ generalmente conducen a la mineralización del colorante [1, 2].

Por otro lado, si el borde superior de la BV del semiconductor no se encuentra a potenciales más positivos que el par redox ($\bullet\text{OH}/\text{OH}^-$) [82], los e^- fotogenerados en el semiconductor pueden reducir el O_2 disuelto en la solución de colorante IC, para formar radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) [79], que son responsables de la oxidación del colorante IC [79], lo que conduce a la fotodegradación parcial del colorante IC a ácido isatinsulfónico y 2-amino-5-sulfo-benzoico [18, 24, 68, 83, 84] (oxidación, ver Figura 5). En ausencia de oxígeno los electrones fotogenerados en el semiconductor son transferidos al IC siempre y cuando el borde inferior de la banda de conducción del semiconductor se encuentre a un potencial ≥ 0.64 V a pH= 7 [85], dando lugar a su forma reducida (Leuco Índigo), ver Figura 5 [18, 86, 87].

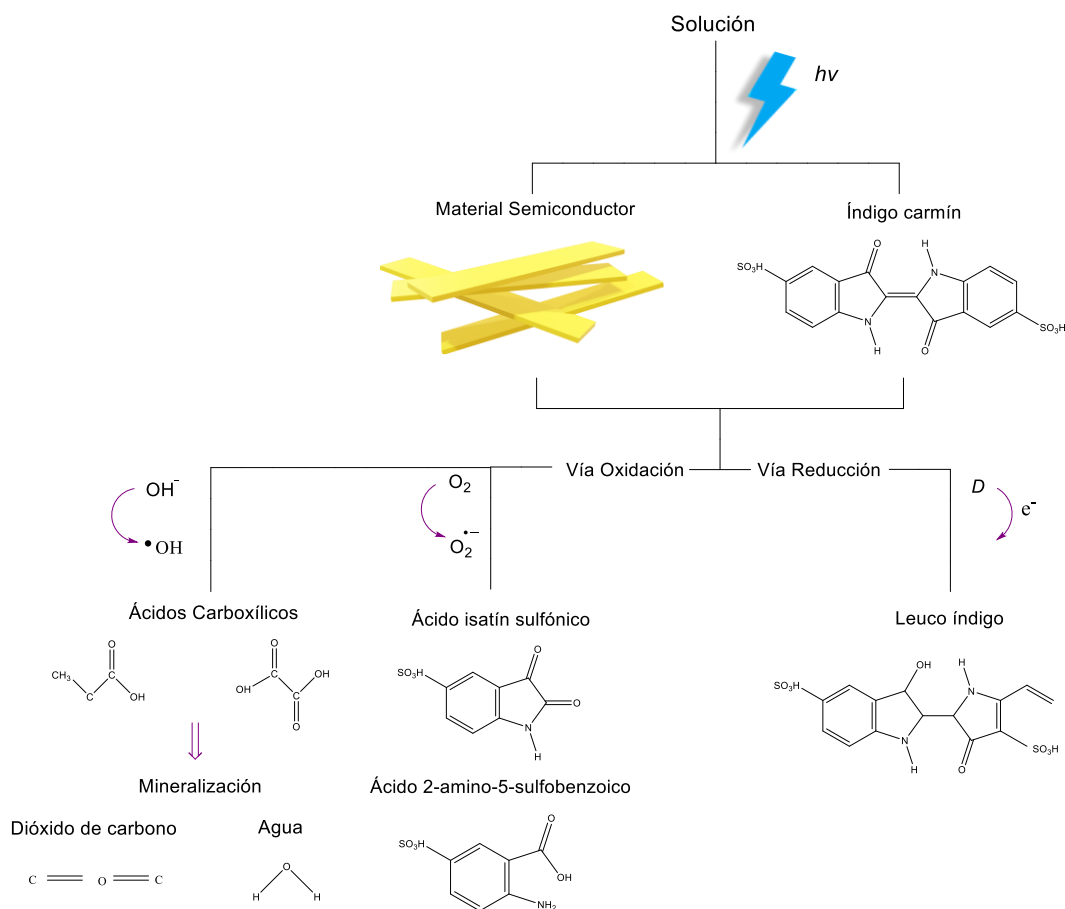


Figura 5. Mecanismos de degradación del colorante IC [17].

Algunos de los semiconductores que se han utilizado para la degradación de la molécula del colorante IC por medio de fotocatalisis, así como el número de artículos publicados y el año de su publicación se exhiben en la Tabla 2.

Tabla 2. Artículos científicos relacionados con la degradación del colorante IC utilizando diversos fotocatalizadores.

Degradación del colorante IC		
Semiconductor	Artículos científicos	Año de publicación
TiO ₂	165	1997-2022
ZnO	107	2008-2022
Fe ₃ O ₄	57	2012-2022
Bi ₂ O ₃	47	2010-2022
MnO ₂	28	2007-2021
g-C ₃ N ₄	9	2016-2022

Estos datos son extraídos de la página web de SCOPUS;
<https://www.scopus.com/standard/marketing.uri>

2.2.2 Hidrógeno

El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, sin embargo, en la naturaleza, raramente se encuentra en estado libre, por lo que el hidrógeno molecular (H_2) representa sólo un 0.00005 % del aire [28]. A diferencia del carbón, del petróleo o del gas natural, el hidrógeno no es un recurso natural, es decir, no se puede obtener de la naturaleza por extracción como es el caso de los recursos fósiles en general. Debido a que el hidrógeno es un portador de energía (como la electricidad), es necesario producirlo a partir de otras materias primas (agua, biomasa, recursos fósiles), y para convertir estas materias primas en hidrógeno se pueden utilizar diversos procesos de producción; nuclear, termoquímica, oxidación parcial, electrólisis, etc. [28, 29].

El hidrógeno es el más ligero de los gases y tiene una densidad de 0.0899 kg/m^3 a temperatura ambiente y presión atmosférica, lo que equivale a 7 % de la densidad del aire. Su punto de ebullición es de $-253 \text{ }^\circ\text{C}$ por lo que requiere de mucha energía para mantenerlo en estado líquido [88]. En la **Tabla 3** se comparan las densidades energéticas (volumétricas y másicas) de diversos combustibles en su forma habitual de suministro. El hidrógeno como combustible es capaz de almacenar aproximadamente el triple de energía por unidad de masa que los demás combustibles, pero al ser tan ligero (70.71 kg/m^3), almacena menor energía por unidad de volumen (aproximadamente la tercera parte del gas natural) [88]. Este hecho implica ciertos problemas en el transporte, almacenamiento y distribución del hidrógeno, comparado con la gasolina o el butano, especialmente en aplicaciones en las que el hidrógeno deba ser desplazado por el sistema (aplicaciones de transporte y portátiles) [28, 88].

	Energía almacenada			
	Densidad [kg/m ³]	Volumen [kWh/m ³]	Volumen [kWh/Nm ³]	Masa [kWh/kg]
H ₂ líquido (1 bar; -252.8°C)	70.71	2.375	3	33.59
H ₂ gas (300 bar; 25°C)	20.55	690		
H ₂ gas (700 bar; 25°C)	47.96	1.611		
Gas natural (1 bar; 25°C)	0.65	9.1	10	13.93
Butano líquido (25°C)	550	7000	33	12.73
Gasolina	750	9270	---	12.36

Tabla 3. Energía almacenada por el hidrógeno, gas natural, butano líquido y gasolina [27, 28].

A. Problemática ambiental

Los aumentos observados en las concentraciones de gases de efecto invernadero (GEI) son inequívocamente causados por las actividades humanas. Desde el 2011 las concentraciones de GEI están en continuo aumento en la atmósfera, alcanzando promedios anuales de 410 ppm de dióxido de carbono (CO₂), 1866 ppb para metano (CH₄) y 332 ppb para óxido nitroso (N₂O), reportados en el año 2019 [25].

Cada una de las últimas cuatro décadas ha sido sucesivamente más cálida que cualquier década anterior desde 1850. La temperatura global de la superficie terrestre fue 1,09 [0,95 a 1,20] °C más alta en 2011–2020 que entre 1850 y 1900. Observándose mayores aumentos en la temperatura sobre la tierra (1,59 [1,34 a 1,83] °C) que sobre el océano (0,88 [0,68 a 1,01] °C) [25]. Es muy probable que la actividad humana sea el principal impulsor del retroceso global de los glaciares desde 2010–2019, alrededor del 40 % en septiembre y alrededor del 10% en marzo. El nivel medio global del mar ha aumentado más rápido desde 1900 al 2021 que, durante cualquier siglo anterior, al menos en los últimos 3000 años. El océano global se ha calentado más rápido durante el último siglo que desde finales de la última transición glacial [25].

Se ha evaluado la respuesta climática con altas emisiones de GEI, si las emisiones de CO₂ se mantienen alrededor de los niveles actuales para 2100 y 2050, se espera que temperatura global de la superficie del planeta promediada durante 2081–2100 sería superior en 1,5 °C a 3.5 °C. El impacto medio ambiental sería el aumento del nivel de 0.46 m, pérdidas del 99% de los arrecifes de coral existentes y 3 millones de toneladas en la disminución de la pesca marina (Figura 6). Por otro lado, si las emisiones de GEI fueran muy bajas, con emisiones de CO₂ decrecientes alrededor de un cero neto estimadas para el año 2050, es muy probable que la temperatura global de la superficie promediada durante 2081–2100 sería superior en 1,0 °C a 1.8 °C. El impacto medio ambiental se vería reflejado en el aumento del nivel del mar de 0.4 m, pérdidas entre el 70-90% de los arrecifes de coral existentes y 1.5 millones de toneladas en la disminución de la pesca marina (Figura 6) [25].

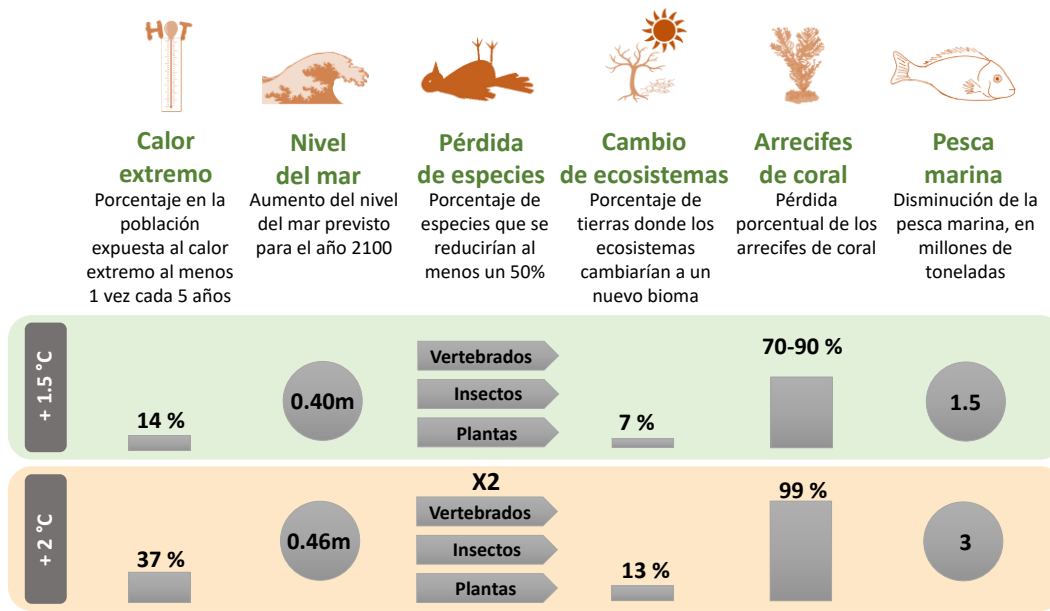


Figura 6. Estimación del impacto medio ambiental al aumentar 1.5 °C y 2 °C la temperatura mundial.

Por la situación medioambiental actual y la estimación del impacto medioambiental a futuro, es necesario encontrar nuevas fuentes energéticas que generen menores tasas de GEI a las actualmente producidas. En México, la demanda energética primaria ha ido creciendo significativamente, en el año 2015 fue un 24.2 % superior al del año 2000 y un 97 % superior al del año 1980 (ver Figura 7-a). Esta demanda ha sido tan grande (7844.6 PJ en el 2015) que, por primera vez en el año 2015 superó a la producción de energía primaria con un 3.2 % de diferencia (Figura 7-b). Desafortunadamente el aporte en el suministro de energía de fuentes renovables es de tan solo el 8 %, ver Figura 7-c, por lo que el principal aporte de suministro de energía primaria son el petróleo con un 48.5 %, seguido del gas natural con un 34.5 %, los cuales representan serios problemas para el medio ambiente como se describió anteriormente, debido a las grandes concentraciones de GEI y altas emisiones de CO₂ provenientes de la combustión de combustibles fósiles, así como de la extracción del gas natural (<https://www.iea.org/>).

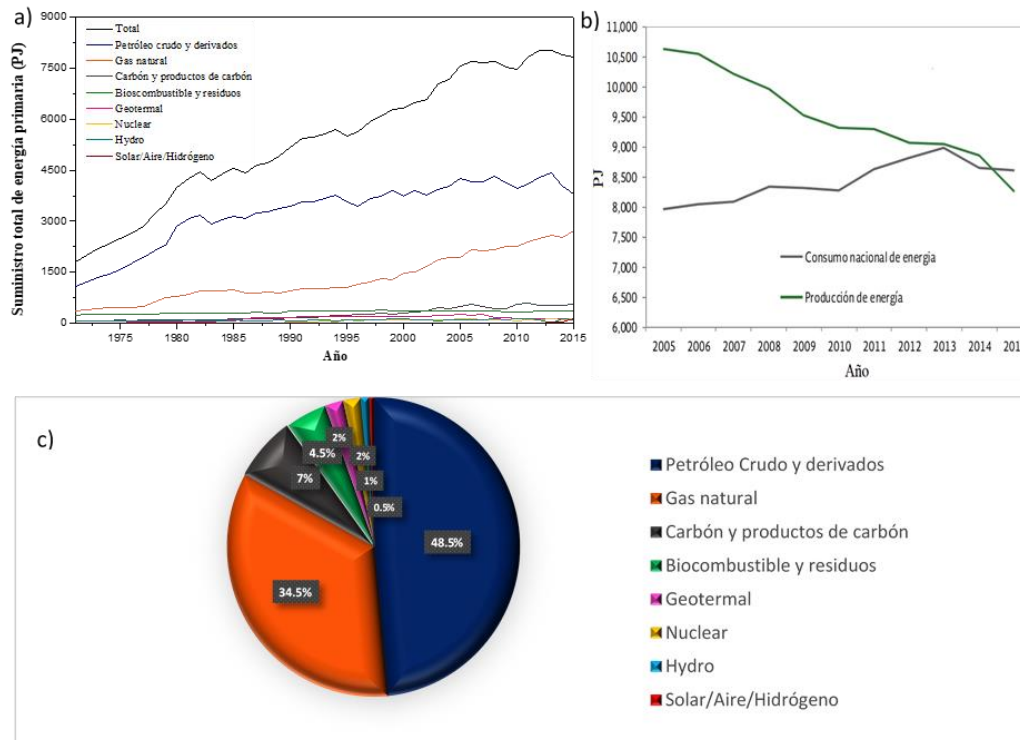


Figura 7. Suministro de energía primaria en México; a) demanda energética primaria en México del año 1971 al 2015, b) consumo nacional de energía y producción de energía del año 2005 al 2015, c) estructura del sistema energético del año 2018 (<https://www.iea.org/>).

Esto hace necesario implementar nuevos sistemas energéticos que sean fuentes de energía renovables, que limiten las emisiones de GEI contaminantes para evitar el aumento de temperatura a nivel mundial. Una opción muy atractiva es la utilización del hidrógeno como combustible del futuro, debido a que en su combustión sólo produce agua y calor.

B. Rumbo a la sociedad del Hidrógeno

El concepto de sociedad del hidrógeno responde a una visión del futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, servirá para alimentar parte de las necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reducirá la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de fuentes primarias

renovables o de la nuclear, disminuyendo la emisión de GEI, frenando el aumento en la temperatura mundial [29] [27].

Actualmente los mercados existentes para el hidrógeno se basan en los siguientes atributos: es ligero, almacenable, reactivo, tiene un alto contenido de energía por unidad de masa y se puede producir fácilmente a escala industrial. Por otro lado, el creciente interés actual en el uso generalizado de hidrógeno para sistemas de energía limpia se basa en gran medida en dos atributos adicionales [27]:

- 1) El hidrógeno puede usarse sin emisiones directas de contaminantes atmosféricos o GEI.
- 2) La posibilidad de obtenerse a partir de una amplia gama de fuentes de energía bajas en carbono.

En términos generales, el hidrógeno puede contribuir a un futuro energético sostenible y resiliente [27]. El hidrógeno se puede utilizar en una amplia gama de aplicaciones como alternativa a los combustibles e insumos actuales, o como complemento al mayor uso de la electricidad en diversas aplicaciones, por ejemplo: en el transporte, la calefacción, la producción de acero y la electricidad. El hidrógeno puede utilizarse en su forma pura o convertirse en combustibles a base de hidrógeno (metano sintético, combustibles líquidos sintéticos, amoníaco y metanol).

C. Procesos de producción de Hidrógeno

Existen diferentes materias primas, así como, diferentes procesos para la producción de hidrógeno, dado que éste se encuentra en forma combinada en la naturaleza. Las tecnologías disponibles incluyen procesos químicos, biológicos, electrolíticos, termoquímicos y fotocatalíticos. Cada tecnología se encuentra en una etapa de desarrollo diferente, y su aplicación depende principalmente de la disponibilidad local de materias primas, la madurez de la tecnología, las aplicaciones, la demanda del mercado y las políticas existentes [88].

En el 2015, casi el 96% de todo el hidrógeno se obtuvo a partir de combustibles fósiles, siendo el reformado con vapor de agua de gas natural el proceso más usado (49%), en segundo lugar, la oxidación parcial de las fracciones del petróleo (29%) y, finalmente, la

gasificación del carbón (18%). Todos los procesos antes mencionados, se encuentran establecidos y en operación, sin embargo, durante la producción de H₂ se emiten GEI. Tan sólo el 4% de la producción total del hidrógeno es libre de CO₂ y es producido mediante la electrólisis del agua [88].

Dentro de los procesos más comunes para la producción de hidrógeno se encuentran [88]:

El reformado con vapor de agua, en el que básicamente los hidrocarburos reaccionan con agua y forman los gases de síntesis CO y H₂. Se trata de una reacción endotérmica, que se produce a temperaturas superiores a 400 °C y presiones entre 3 a 25 bar. Su contribución al calentamiento global depende del combustible utilizado (gas natural, hidrocarburos líquidos, etc.), siendo el gas natural el más utilizado.

La **oxidación parcial** consiste en una reacción catalítica exotérmica en la que un hidrocarburo reacciona con una cantidad de O₂ inferior a la requerida para producir la combustión completa, obteniendo así H₂ y CO. El CO es convertido en CO₂ mediante la reacción de desplazamiento agua-gas. Sin embargo, uno de los inconvenientes es que emite CO₂, ya que las materias primas son normalmente combustibles fósiles, siendo el gas natural el más utilizado.

La **gasificación del carbón** se trata de un proceso de combustión de carbón para después mezclarlo con vapor de agua y oxígeno, obteniendo el gas de síntesis (CO y H₂). La primera reacción de carbón y vapor de agua ocurre a 1500 °C y la segunda reacción de CO con vapor de agua a 800 °C, por lo que se requiere de dos reactores y un aporte energético alto, contribuyendo con una emisión importante de CO₂ al medio ambiente.

El proceso de **electrólisis** del agua consiste en la ruptura de la molécula de agua (hidrólisis) a partir de la aplicación de una corriente eléctrica. No se produce CO₂, sin embargo, la electricidad suministrada puede estar asociada con una generación de CO₂ importante.

La estrategia basada en la **biomasa** para producir H₂, consiste en convertir la biomasa en una mezcla de gases ricos en hidrógeno por diferentes procesos como: fermentación alcohólica, gasificación, metabólicos, etc., siendo la fermentación alcohólica la más

empleada. Los retos a resolver en la gasificación se refieren al pretratamiento de la biomasa, la retirada de cenizas, la limpieza del gas de síntesis, entre otros.

En la **Tabla 4** se presenta de manera comparativa las ventajas y desventajas de tales procesos para la obtención de hidrógeno [88].

Tabla 4. Ventajas y desventajas de los principales procesos de producción de hidrógeno.

Tecnología	Reacciones	Ventajas	Desventajas
Reformado con vapor de agua	Gas Natural: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ $\Delta H^0 = 206.14 \text{ kJ/mol}$ Reacción de desplazamiento: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta H^0 = -41.17 \text{ kJ/mol}$	-Tecnología establecida (proceso principal). - Alta eficiencia. - Mayor cantidad relativa de H ₂ en relación con el CO producido (H ₂ / CO ¼). -H ₂ producido con 99,95% de pureza.	- Alto consumo de energía (reacción endotérmica). - Altos costos operativos. - Emisiones de CO ₂ . - Envenenamiento del catalizador por el proceso de depósito de coque.
Oxidación Parcial	Gas Natural: $2CH_4 + O \rightarrow 2CO + 4H_2$ $\Delta H^0 = -36 \text{ kJ/mol}$ Reacción de desplazamiento: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta H^0 = -41.17 \text{ kJ/mol}$	- No requiere calentamiento (reacción exotérmica). - Tecnología madura. - Alta eficiencia.	- Los catalizadores basados en Ni se pueden desactivar mediante coquización y sinterización. - Emisiones de CO ₂ .
Gasificación del carbón	Carbón: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ $\Delta H^0 = 167 \text{ kJ/mol}$ Reacción de desplazamiento: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta H^0 = -41.17 \text{ kJ/mol}$	- Tecnología madura. -. Disponibilidad de la materia prima.	- Emisión de CO ₂ importante. - Residuos carbonosos (coque).
Electrólisis del agua	Agua: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ $E^0 = -2.65v$	- Alta pureza del H ₂ .	- Consumo de electricidad. - Eficacia relativamente baja y alto costo de producción, en comparación con el reformado de hidrocarburos.
Gasificación Biomosas	Etanol obtenido por fermentación: $C_2H_5OH + 2H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 5H_2 + 2CO_2$	- Utilizado como materia prima, un recurso natural renovable. - Económicamente viable y amigable con el medio ambiente. - Alternativa favorable para la producción de hidrógeno a gran escala.	- El gas producido debe ser acondicionado para eliminar impurezas. - Alto costo del reactor.

El suministro de hidrógeno a usuarios industriales es ahora un negocio importante a nivel mundial. La demanda de hidrógeno en el año 2020 fue de alrededor de 90 millones de toneladas [89]. Este hidrógeno proviene casi en su totalidad de combustibles fósiles, el 6 %

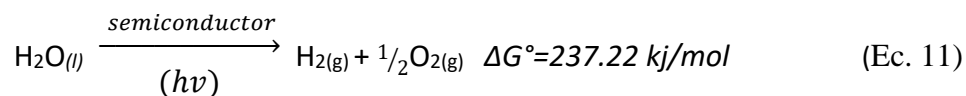
del gas natural mundial y el 2 % del carbón mundial se destinan a la producción de hidrógeno. Como consecuencia, la producción de hidrógeno es responsable de las emisiones de CO₂ de alrededor de 900 millones de toneladas (Mt CO₂/año), equivalente a las emisiones de CO₂ de Indonesia y el Reino Unido juntos. En términos energéticos, la demanda total anual (2020) de hidrógeno en todo el mundo es de alrededor de 330 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), mayor que el suministro de energía primaria de Alemania [27, 89].

El concepto de sociedad del hidrógeno responde a una visión del futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, servirá para alimentar parte de las necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reducirá la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de fuentes primarias renovables o de la nuclear, se disminuiría la emisión de GEI y se frenaría el aumento en la temperatura mundial, ya que el único producto generado debido a la combustión del H₂ es el vapor de agua [29]. La alternativa que se propone es la generación de H₂ por fotocatalisis.

D. Generación de Hidrógeno por descomposición fotocatalítica del agua

La generación de hidrógeno a partir de la descomposición fotocatalítica del agua fue descubierta en el año 1972 cuando Fujishima y Honda reportaron la obtención fotoelectroquímica de hidrógeno, usando un cátodo de Pt y un fotoánodo de TiO₂ [90]. A partir de la publicación de Fujishima y Honda hasta la fecha se han publicado alrededor de 5507 artículos científicos respecto a la producción de H₂ por fotocatalisis (<https://www.scopus.com/standard/marketing.uri>, *artículos, palabras de búsqueda: photocatalysis, hydrogen*).

El agua puede descomponerse en hidrógeno y oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción [26]:



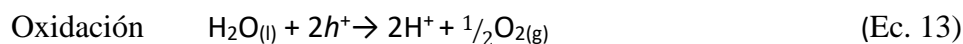
En donde el cambio de la energía libre de Gibbs se puede calcular mediante la Ec. (10) [26].

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (\text{Ec. 12})$$

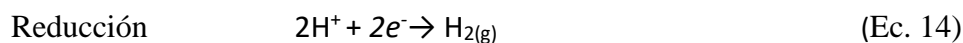
Donde $\Delta H (T)$ es el cambio de entalpia que representa la cantidad de energía que la reacción intercambia con los alrededores y $\Delta S (T)$ el cambio de entropía. $\Delta H (T)$ y $\Delta S (T)$ en condiciones estándar (25°C y 1 atm) tienen valores de 285.83 kJ/mol y 163.09 kJ/mol K, respectivamente, los cuales al ser sustituidos en la Ec. 12 proporciona un $\Delta G (T)$ de 237.22 kJ/mol [91].

Dado que el cambio de energía libre de Gibbs es positivo se considera que la reacción de la separación de la molécula del agua es no espontánea y requiere de un suministro de energía mínimo para que proceda. La energía total requerida para dividir el agua en H₂ y O₂ es de 1.23 electronvoltios [29, 63],

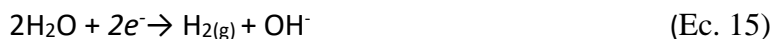
Inicialmente el semiconductor, que se encuentra en contacto con moléculas de agua, es irradiado con fotones de energía igual o superior a la energía de banda prohibida para generar el par electrón-hueco (e^-/h^+) [29]. Posteriormente, en la superficie del fotocatalizador, los h^+ dan lugar a la oxidación del H₂O, liberando oxígeno gaseoso (O₂) e iones hidronio (H⁺, generalmente en medio ácido), de acuerdo a la reacción (Ec.13) [91].



Mientras que los e^- de la banda de conducción migran hacia la superficie e interaccionan con los iones hidronio, generando hidrógeno molecular según la reacción (Ec. 14) [30], ver Figura 8:



Cuando en la disolución se presenta una mayor cantidad de grupos OH⁻ (medio básico), la reacción que toma lugar es la siguiente [26]:



Donde la energía total requerida para dividir fotocatalíticamente el agua en H₂ y O₂ es de 1.23 electronvoltios [29]. Sin embargo, las reacciones redox en solución acuosa dependen fuertemente de la concentración de protones H⁺ (pH de la solución), lo cual está establecido en base a la ecuación de Nernst [64], donde la diferencia de potencial para una reacción de reducción cambia -0.059 V por unidad de pH [4] (Ec. 10).

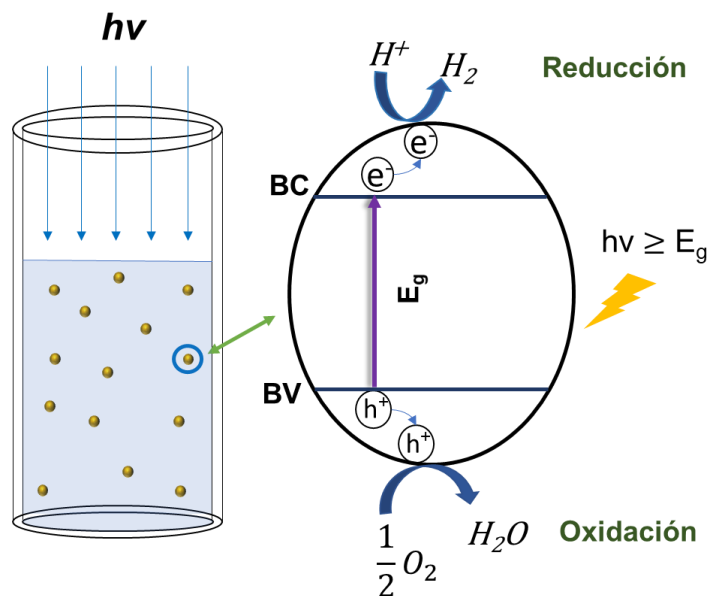


Figura 8. Esquema de un fotocatalizador para la producción de hidrógeno a través de la disociación del agua.

Las reacciones redox foto-inducidas están dadas con base en el potencial redox de las moléculas reactantes, para la reducción del H^+ el potencial redox del par es $E^\circ(H^+/H_2) = -0.41$ V (ENH, a $pH=7$), y para la oxidación del H_2O , el potencial redox del par es $E^\circ(O_2/H_2O) = +0.82$ V (ENH, a $pH=7$). En primera instancia, un sólido semiconductor que tenga la posición de su BV y BC a dichos potenciales redox podría efectuar la descomposición fotocatalítica del H_2O [29]. Sin embargo, se requiere de un sobrepotencial, el cual suministra energía para que se sobrepase la barrera de la transferencia de carga entre el fotocatalizador y las moléculas reactantes [56, 64, 92]. Por tal motivo, la banda de conducción del semiconductor debe estar en una posición más negativa que el potencial redox del par H^+/H_2 , mientras que la banda de valencia debe de estar en una posición más positiva que el par redox O_2/H_2O [29]. Se ha reportado que para llevar a cabo la liberación de H_2 es necesario un sobrepotencial de ~ 0.4 V [26, 64].

E Agentes de sacrificio

Los agentes de sacrificio son moléculas que actúan como donadoras de e^- (D) o de h^+ (A), favoreciendo la reducción o la oxidación, respectivamente. Cuando se lleva a cabo la reacción fotocatalítica usando materiales semiconductores en solución acuosa en presencia de un agente reductor, los e^- reducen a los iones H^+ , favoreciendo la formación del H_2 y los h^+ oxidan al reactante donador en lugar del H_2O . Por el contrario, cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente oxidante, este acepta los e^- y se favorece la formación de O_2 [26], ambos procesos se exhiben en la Figura 9.

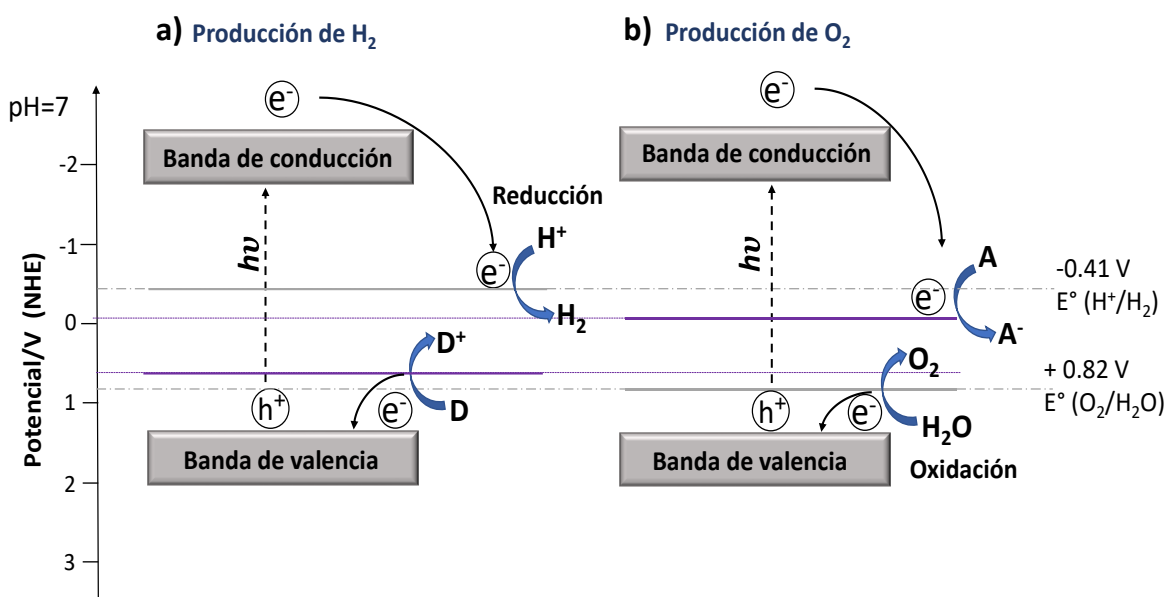
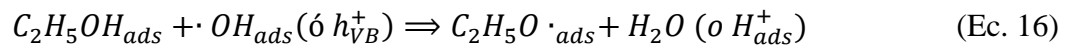


Figura 9. Procesos de producción de a) H_2 o b) O_2 , usando un material semiconductor en presencia de un agente de sacrificio.

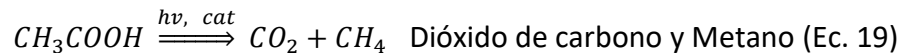
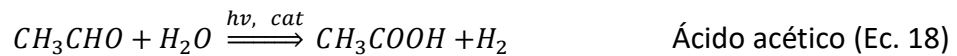
Se han realizado diversos estudios sobre la descomposición fotocatalítica del agua, utilizando diversos agentes de sacrificio, como son: alcoholes (etanol, metanol, isopropanol, glucosa) [5, 6, 93, 94], ácidos carboxílicos (ácido oxálico, ácido acético, ácido fórmico) [95-97], sulfurados (sulfuro de sodio y sulfito de sodio) [34, 98, 99], hidracina, [41] y trietanolamina [95]. El metanol ha sido ampliamente estudiado como agente de sacrificio para la producción de H_2 , sin embargo, el etanol es menos tóxico y se puede producir a gran escala a partir de biomasa [97, 100].

F. Etanol

El etanol (C_2H_5OH) es un compuesto químico orgánico alifático con un grupo funcional hidroxilo, formando parte de la familia de los alcoholes y peso molecular de 46.0684 g/mol. Se puede producir por fermentación convencional de azúcares y almidón, por lo tanto, es considerado como uno de los recursos renovables [97]. Diversos estudios se han realizado para la producción de hidrógeno por medio del proceso fotocatalítico a partir de agua y etanol [101-103], en donde ambas moléculas se adsorben sobre la superficie del material semiconductor. El etanol puede reaccionar con un radical hidroxilo adsorbido o con un hueco fotogenerado en el semiconductor para formar el radical de etanol y agua (o ion protón adsorbido) Ec.16 [104].



Con la subsecuente descomponerse fotocatalítica en dióxido de carbono y metano, como se observa en las Ec. 17-19 [97, 103, 105]:



A pesar de obtenerse una huella de CO_2 y metano en la descomposición completa del etanol, en el trabajo de Tadayoshi y col. [105] se observó que utilizando óxido de titanio (TiO_2) como semiconductor en una solución de etanol/agua, la producción fotocatalítica de H_2 después 800 h de irradiación con una lámpara de Xe-500 W, se exhibió una relación molar de CH_4/H_2 de 0.1. La relación CH_4/H_2 obtenida es baja respecto a lo predicho por las Ec. 17-19, donde la relación molar de CH_4/H_2 es de 0.5. Lo que sugiere que dependiendo de las condiciones de reacción (semiconductor, longitud de onda, etc.) puede haber más rutas de reacción para la descomposición de acetaldehído y ácido acético en agua.

2.3 Desarrollo de fotocatalizadores

Cuando irradiamos a un semiconductor con energía $\geq E_{g\text{ semiconductor}}$, se genera el par e^-/h^+ (Ec. 20) [1, 2, 106].



Donde h = Cte. de Planck, ν = frecuencia, e^- = electrón y h^+ = hueco.

Dependiendo del semiconductor empleado se pueden encontrar dos tipos de $E_{g\text{ semiconductor}}$, la brecha directa en la cual está involucrado un cambio de energía entre la BV y la BC sin cambio en el vector de onda del e^- y por otro lado la brecha indirecta es aquella en la que la energía de la distancia mínima de la E_g no satisface los requisitos de conservación de los vectores de onda (k), por lo que el proceso requiere la asistencia de un fonón [106].

Como se mencionó en las secciones anteriores, las propiedades electrónicas son muy importantes al determinar la habilidad de un semiconductor para ser utilizado como fotocatalizador, como la E_g , la posición relativa de la BV y BC [1]. En la Figura 10 se ilustran las posiciones relativas de las bandas (BV y BC) de algunos materiales semiconductores considerando el potencial del electrodo normal de H_2 (ENH) a pH=7.

Uno de los fotocatalizadores más utilizados para la producción de hidrógeno es el óxido de titanio (TiO_2), sin embargo, está limitado por la recombinación del par e^-/h^+ , una baja movilidad de electrones de $0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [107], así como una brecha ancha de energía prohibida de 3.1 eV, es decir, solo absorbe en la región de la luz UV [108]. Sin embargo hay algunos semiconductores con absorción en el espectro visible como el disulfuro de molibdeno (MoS_2), selenuro de cadmio ($CdSe$), óxido de wolframio (WO_3), nitruro de carbono (g- C_3N_4) y sulfuro de cadmio (CdS) [1, 109].

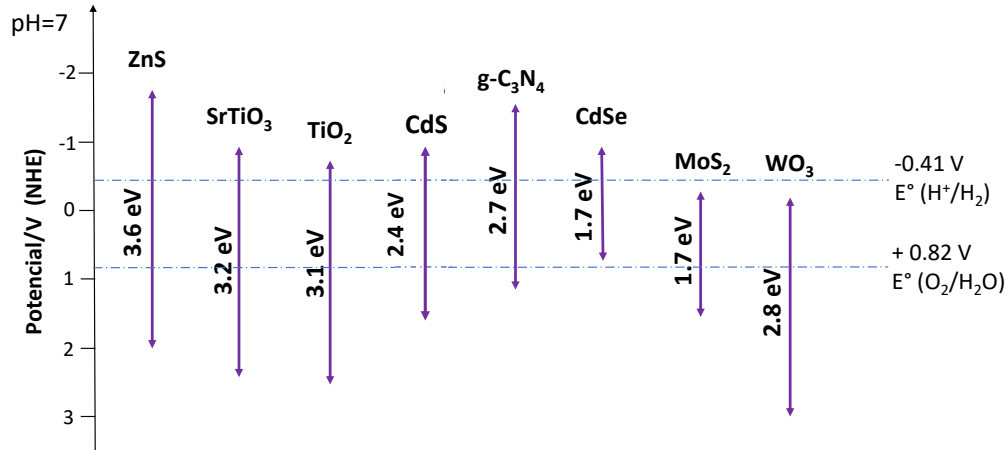


Figura 10. Posición relativa de la BV y la BC de diferentes semiconductores con respecto a los potenciales (NHE) para procesos de oxidación / reducción de agua, a pH=7, estos valores fueron obtenidos tomando en cuenta el valor de -0.059 V por unidad de pH.

Por otro lado, se ha pretendido disminuir la recombinación de los pares e^-/h^+ dado que el tiempo necesario para que los electrones reaccionen es mayor (microsegundos, μs) que el tiempo de recombinación (nanosegundos, ns) [110]. De esta manera, los electrones (e^-) y/o los huecos (h^+) necesitan ser captados para incrementar la separación de estas cargas mediante: a) la adición de metales nobles en la estructura del catalizador [30, 111] o b) formando heterouniones [31, 32].

Algunos de los materiales que se han estudiado no son muy cristalinos, ya que presentan cierta cantidad de defectos. Estos estados de defectos se clasifican en defectos: de dislocaciones (dislocación en cuña y helicoidal), planares (límite de grano, defectos de apilamiento, límite de fase) y puntuales (vacancias, átomo intersticial, átomo autointersticial y átomo sustitucional), [112, 113]. Las vacancias son uno de los defectos puntuales que han sido estudiados ampliamente en diversos semiconductores, considerados como una posición atómica desocupada en la estructura cristalina. Estos defectos puntuales pueden originarse en el material debido a la impureza química o relaciones no estequiométricas durante su síntesis [112, 113].

Por otro lado, ciertos materiales exhiben un fenómeno conocido como confinamiento cuántico que impacta en las propiedades optoelectrónicas de los materiales [114]. Cuando

una partícula cargada (un electrón en este caso) se limita a un volumen en el espacio, suceden dos cosas: adquiere energía cinética (denominada energía de confinamiento) y su espectro de energía se vuelve discreto. En un semiconductor de dimensiones macroscópicas (de bulto), los electrones en la banda de conducción son libres de moverse en el sólido, por lo que su espectro de energía es casi continuo. Pero en un semiconductor con tamaños de cristal pequeño o nanométricos, el electrón se encuentra confinado cuánticamente, y el espectro continuo se volverá discreto y la brecha de energía aumentará ($E_{g(\text{confinamiento cuántico})}$), ver Ec. 21 [115]. Para que el fenómeno de confinamiento cuántico se dé en un semiconductor, el tamaño de cristalito debe ser comparable al radio de Bohr del estado ligado de un electrón y un hueco, que puede variar de 1 nm a alrededor de 100 nm dependiendo del material [116-120].

$$E_{g(\text{confinamiento cuántico})} = E_{g(\text{bulto})} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (\text{Ec. 21})$$

Donde $E_{g(\text{bulto})}$ es la energía de brecha prohibida del semiconductor en bulto, h es la constante de Planck, R es el radio del cristalito, m_e^* es la masa efectiva del electrón y m_h^* la masa efectiva del hueco [115].

2.3.1 Nitruro de Carbono (g-C₃N₄)

Uno de los materiales semiconductores recientemente usados como fotocatalizador es el nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄), un material con una estructura C-N unida al grafito por enlaces sp² [121], con una estructura en capas y de gran área superficial. Posee una buena estabilidad térmica debido a su estructura básica del anillo tri-s-triazina [96] (Ver Figura 11). Es un semiconductor con una brecha prohibida indirecta de 2.7 eV [33], tipo n (cuando contiene átomos donantes de electrones como impurezas o mayor número de electrones que de huecos presentes en un material [122]), con una banda de conducción situada a -1.53 V (vs NHE calculado a pH=7). Estas propiedades han despertado el interés para diversas aplicaciones, en degradación de contaminantes orgánicos y especialmente para producción de hidrógeno u oxígeno a partir de la disociación del agua [33, 40, 123]. Sin embargo, la desventaja del g-C₃N₄, es que posee una alta velocidad de recombinación de los pares e⁻/h⁺ fotogenerados, limitando la eficiencia fotocatalítica [123].

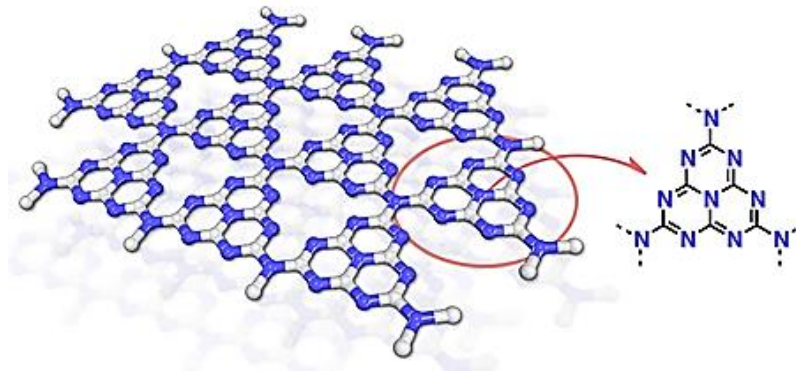


Figura 11. Estructura 2D del g-C₃N₄.

El semiconductor g-C₃N₄ se obtiene a través de la polimerización directa de materiales precursores con pre-enlaces C-N en su estructura: urea (500 a 580°C) [124, 125], tiourea (550°C) [123, 126], diciandiamida (550°C) [127, 128] y melamina (550 a 600°C), los cuales son económicos [33, 40, 129]. El g-C₃N₄ obtenido a través de la urea es el que presenta una mayor área superficial (~41-53 m²/g) que los g-C₃N₄ sintetizados a partir de los otros precursores (tiourea, diciandiamida y melamina: ~3-25 m²/g) [43, 130].

Con el fin de generar porosidades, vacancias en la superficie, incrementar el área superficial y reducir la E_g para mejorar las propiedades fotocatalíticas del g-C₃N₄, se han utilizado diversos agentes modificadores en su preparación: ácido oxálico, ácido nítrico, etilendiamina, ácido acético e hidracina [14, 41, 49, 131, 132]. Una vez sintetizado g-C₃N₄ se procede a utilizar el agente modificador a través de un baño químico. Por ejemplo, Zhang et al. [125] reportaron el tratamiento de g-C₃N₄ con HNO₃ formando una suspensión coloidal (protonación química), modificando las propiedades ópticas al expandir el intervalo de absorción hacia el espectro visible. Kong et al. [131] sintetizaron nanoláminas de g-C₃N₄ por policondensación, posteriormente se dispersó en una solución concentrada de HNO₃, generando vacancias de nitrógeno, donde el g-C₃N₄ modificado se usó para obtener acetona a partir de 2-propanol mediante fotocatalisis. Chen et al. [41] obtuvieron g-C₃N₄ modificado por policondensación, donde posteriormente el semiconductor se sometió a un baño químico en hidracina, y encontraron que el grupo hidrazinilo (NHNH₂) se introdujo con éxito en la superficie de g-C₃N₄, lo que influyó en la estructura electrónica, en la morfología y en las

propiedades ópticas; ampliando el espectro de absorción hacia el visible. Fang et al. [69] obtuvo g-C₃N₄ mediante la calcinación de la melamina, seguido de un tratamiento con hidracina a través de un baño químico. Como resultado, el g-C₃N₄ modificado mostró una evolución fotocatalítica de hidrógeno superior, 1,8 veces mayor que el g-C₃N₄ prístino, debido a una mayor absorción en el espectro visible. Shi et al. [133] sintetizó g-C₃N₄ calentando dicianidamida a 550 °C, seguido de un tratamiento foto asistido con hidracina en una reacción de tipo discontinuo. Dicho proceso genera vacancias de nitrógeno en las unidades de tri-s-triazina del g-C₃N₄, induciendo estados de defecto que extienden la E_g hacia el espectro visible y exhiben una menor recombinación de los pares e^-/h^+ , que a su vez reditúa en una mayor actividad fotocatalítica en la producción de H₂O₂, hasta diez veces mayor que el g-C₃N₄ sin modificar.

El g-C₃N₄ ha sido poco utilizado como fotocatalizador para la degradación fotocatalítica del colorante IC como se exhibe en la [Tabla 2](#). Por otro lado, en el caso de la producción de H₂ el g-C₃N₄ ha sido utilizado como fotocatalizador, produciendo valores entre 136-400 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de H₂ [\[41, 49, 134\]](#).

2.3.2 Sulfuro de Cadmio (CdS)

El sulfuro de cadmio (CdS) es un material semiconductor binario del grupo II-VI de la tabla periódica a base de sulfuros metálicos con dos tipos de estructura cristalina, la más estable de estas formas es la estructura cristalina hexagonal, denominada wurzita y la otra estructura cristalina es cúbica conocida como esfalerita ([Figura 12](#)) [\[109\]](#), donde la obtención de cada estructura cristalina depende de las condiciones de síntesis. La estructura hexagonal tiene un número de planos conformados por los iones Cd²⁺ y S²⁻ coordinados tetraédricamente y apilados alternadamente a lo largo del eje c de la celda [\[109\]](#). El CdS exhibe una E_g de ~2.3-2.5 eV [\[34, 35\]](#), sin embargo, varía dependiendo del tamaño de cristalito, (debido a que experimenta el efecto de confinamiento cuántico), incrementando la E_g a menor tamaño de cristalito, llegando hasta valores de E_g = 2.72 eV [\[45\]](#). Es un semiconductor tipo n, con una banda de conducción situada a -0.93 V (vs NHE calculado a pH=7) [\[135, 136\]](#). Sin embargo, el CdS puro sufre rápida recombinación de los portadores de carga y fotocorrosión en el proceso fotocatalítico, lo que reduce la estabilidad del material semiconductor [\[51, 59, 135\]](#).

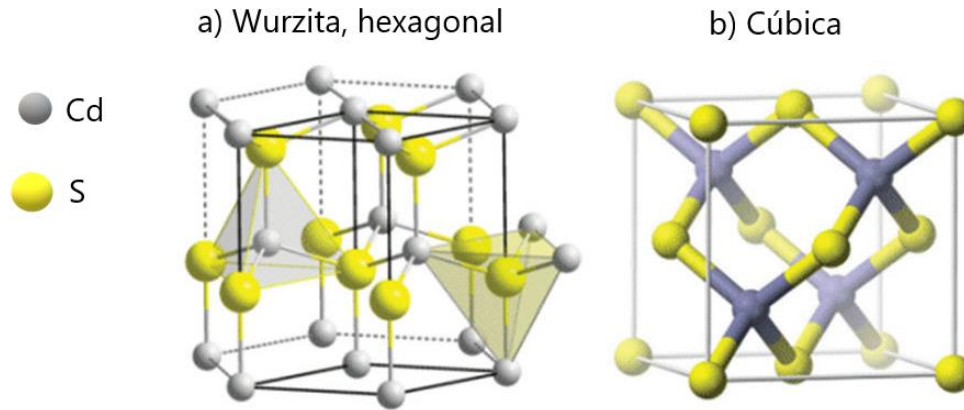


Figura 12. Estructura cristalina hexagonal y cúbica del CdS [109].

Para la preparación de nanoestructuras de CdS, se han empleado diversas estrategias que incluyen microondas [34], hidrotermal-solvotermal [53, 54, 137] y método de precipitación química [35, 138]. El CdS presenta 3 tipos de crecimiento preferencial; en los planos [2110], [0110] y [0001]. Así el crecimiento anisotrópico se puede dividir en 2 categorías: nanoestructuras con una superficie polar y con superficie no polar, lo cual impacta directamente en la morfología. Se han obtenido diversas morfologías como: nano alambres, barras, cinturones y esferas [52, 137, 139, 140]. Con base en lo descrito anteriormente, la estructura cristalina, la morfología, el tamaño de partícula son parámetros importantes que se pueden controlar en el proceso de síntesis (nucleación, crecimiento y maduración), a través de:

- 1) Elección de los precursores y solventes.
- 2) Relación molar de los reactantes.
- 3) Temperatura de preparación.
- 4) Tiempo de tratamiento térmico, etc.

Se ha obtenido el CdS por el método solvotermal a través del uso de diversos solventes, tales como: etanol, butanol, etilenglicol, piridina o etilendiamina (EN) [35, 52-54]. En donde la etilendiamina ha actuado como plantilla o agente modificador, obteniendo nanoestructuras en forma de barras y partículas irregulares [53, 55].

Por todas las propiedades antes mencionadas el CdS ha atraído mucho la atención como un fotocatalizador en el intervalo de luz visible, se ha estudiado: como sensor, para celdas solares, como LED, como biomarcadores, como fotocatalizadores para producción de H₂, etc. [35, 45, 55, 141, 142].

A. Síntesis de CdS con Etilendiamina (EN)

La etilendiamina con fórmula química N₂C₂H₈ (Figura 13), es un líquido espeso, higroscópico, incoloro o ligeramente amarillo de olor amoniacal a condiciones de presión y temperatura ambiente. Es soluble en agua, metanol, dietil éter, acetona y benceno, pero es poco soluble en hidrocarburos ligeros [143].

Etilendiamina

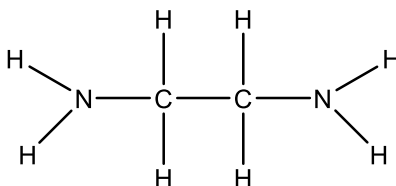


Figura 13. Fórmula estructural de la Etilendiamina.

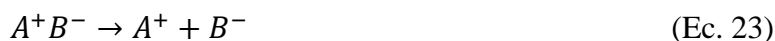
La etilendiamina se usa como emulsificante, estabilizante para látex de caucho, inhibidor en soluciones anticongelantes y como intermediario en la síntesis de agentes quelantes y fungicidas de carbonato. Se usa en la industria textil para mejorar la resistencia mecánica de algunas fibras [143]. La etilendiamina es utilizada como agente estructurante o morfológico, su principal función está relacionada con su capacidad de formar complejos con los metales. La etilendiamina es capaz de formar compuestos complejos insolubles con los iones metálicos, ya que los elementos metálicos tienen una clara tendencia a perder electrones para convertirse en iones con carga positiva (cationes). En general los metales poseen un radio atómico elevado en relación a la carga de sus núcleos, lo que posibilita que los electrones de valencia se desprendan con mucha facilidad. Los cationes pueden ejercer intensas acciones atractivas sobre los grupos negativos o sobre los extremos negativos de moléculas neutras

polares, dando lugar a la formación de complejos ML_n , donde M= ión metálico y L= ligandos, ver Ec. 22. Los grupos L se unen al ión metálico central mediante un enlace covalente coordinado, el ión metálico es el aceptor de pares de electrones, y el ligando actúa donador de electrones para establecer el enlace [144, 145].



La etilendiamina forma dos tipos de enlaces con el ión metálico: un enlace iónico y un enlace covalente coordinado. El compuesto resultante es el denominado quelato. Los quelatos metálicos son relativamente no polares y, como consecuencia, su solubilidad en agua es muy baja, pero buena en solventes orgánicos.[143, 144].

Durante la síntesis del semiconductor, la nucleación y crecimiento de un cristal están controladas por el uso de solventes y su naturaleza polar o no polar. Donde las fuerzas eléctricas entre los iones son directamente proporcionales a las cargas, disminuyendo cuando la distancia entre los iones aumenta y cuando la constante dieléctrica del solvente aumenta. De esta manera algunos solventes poseen la propiedad de generar la ionización y la disociación de ciertos solutos. Los solventes de gran constante dieléctrica (polares) podrán vencer las fuerzas que unen a los iones y provocar la disociación (Ec. 23).



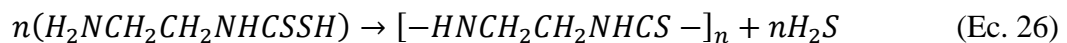
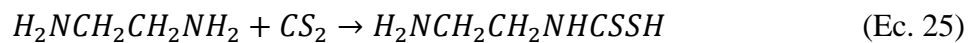
Tomando en cuenta que la constante dieléctrica del agua es de 80.1 y la de la EN es de 13.82, los iones formados en la EN que es poco polar, son poco disociados y más fácilmente saturados dando lugar a una alta concentración de monómeros en una sola nanopartícula. Los monómeros pueden crecer de forma preferencial en cierta dirección (eje c), generando morfologías de barras o nanoalambres con caras superficiales no polares. Por el contrario, cuando los iones son formados en un medio acuoso se obtienen partículas de gran tamaño y de forma esférica, con caras altamente polares [146].

Para que los cationes metálicos puedan coordinarse con la EN y formar complejos relativamente estables, se tiene que tomar en cuenta su constante de formación β , así como la constante de estabilidad (K_{ps}) del sulfuro metálico ya que afecta la velocidad de formación de los sulfuros metálicos (MS), generando un grado de competitividad entre la formación del complejo y la del MS durante la reacción de síntesis [147], dado por la Ec. 24.



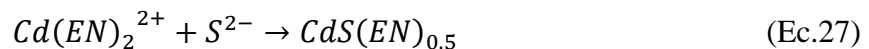
Donde el valor de la β_2 del complejo con la *EN* con el catión metálico Cd^{2+} y K_{ps} es de 1.2×10^{10} y 3.0×10^{-27} respectivamente, dando un valor de $K = 2.78 \times 10^{16}$, lo cual nos indica que la formación del CdS es mucho más favorecida que algunos otros MS como ZnS o el MnS con valores de K de 1.19×10^{14} y 5.38×10^{08} , respectivamente [148].

El disulfuro de carbono (CS_2) es precursor del azufre, insoluble en agua y reacciona violentamente con la *EN*, por estas razones, se deben tener ciertas consideraciones durante su síntesis, y siendo una reacción exotérmica es necesario disminuir la temperatura para disipar el calor de la reacción por medio de una tercera fase, que se usa como amortiguador. Comúnmente se utiliza el agua como candidato para utilizarse como amortiguador, ya que en este medio el CS_2 podría formar gotas de aceite metaestable a temperaturas moderadas, uniéndose entre sí para formar una cadena de compuesto (polimerización, Ec. 25). Mientras este proceso transcurre se forma el gas H_2S (Ec.24) para después liberar los iones de azufre (S^{2-}), con la posterior formación del CdS en formas de esferas o en forma de barras [149, 150].



Donde el posible mecanismo de formación del CdS puede efectuarse de la siguiente manera:

- 1) La *EN* se coordina con los cationes Cd^{2+} formando un complejo metálico [151]:
 $Cd(EN)_2^{2+}$.
- 2) Después, debido a que la estabilidad del complejo disminuye al incrementar la temperatura, los iones S^{2-} se coordinan con el complejo para formar temporalmente el híbrido:



- 3) Posteriormente, grandes cantidades de iones azufre sustituyen gradualmente al ligando (EN) por completo, desplazando la reacción hacia la formación de las nanopartículas del CdS.

Dentro de algunos trabajos reportados en la obtención del CdS por el método solvotermal con el uso de la *EN* se encuentran: Yadong Li, et al. [147, 151, 152], quienes proponen que las moléculas de la *EN* actúan como un ligando bidentado, formando un complejo relativamente estable $Cd(EN)_2^{2+}$ y ordenándose en una estructura de cadena a través de puentes de hidrógeno. Mientras que los iones S^{2-} se coordinan con el complejo para formar barras de CdS a una temperatura entre 120-180 °C, con una estructura altamente cristalina en fase hexagonal. A. Phuruangant, et al. [153], estudiaron la relación del solvente *EN*:H₂O (0, 50 Y 100 % en vol. de *EN*), sobre las propiedades morfológicas de los CdS. Se encontró que a 100 % de *EN* se obtiene mayor grado de cristalinidad y una morfología de nano-barras, mientras que se obtienen nano-partículas irregulares a un 100 % de H₂O. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores [154, 155], confirmando que el uso de la *EN* como solvente tiene una gran influencia sobre la morfología del CdS. Por otro lado, A. Hernández-Gordillo et al. [34], investigaron el efecto del agua o del butanol como disolventes y a su vez proponiendo el butanol como agente amortiguador de la reacción exotérmica del CS₂ con la *EN*. Estudiando la relación de volumen de butanol:etilendiamina sobre la morfología, la cristalinidad, las propiedades electrónicas y superficiales del CdS. Donde utilizando 1% en volumen de *EN* en agua o en disolvente de n-butanol, se obtuvieron nanoesferas de CdS hexagonales-cúbicas con un área de superficie específica baja. A medida que se incrementó el volumen de etilendiamina, se obtuvieron nanofibras flexibles de CdS hexagonal con mayor área superficial específica. Sin embargo, las nanoesferas de CdS hexagonales-cúbicas exhibieron la menor resistencia a la transferencia de carga, logrando la mayor actividad para la reducción foto asistida de 4NPhato en presencia de hidracina.

2.4 Heteroestructuras

Una heteroestructura es la cohesión de dos semiconductores diferentes, con los cuales se llega a un equilibrio eléctrico entre ambos, caracterizándose por la alineación de los niveles de Fermi entre ambos semiconductores. Una consecuencia del alineamiento de los niveles de Fermi es el doblamiento de bandas y por lo tanto la formación de un campo eléctrico interno en la interfase de los materiales. El doblamiento por parte de las BC y BV de los

semiconductores se puede interpretar como una barrera de potencial que mantiene a los electrones y huecos confinados “cuánticamente” en la región activa [56].

Hay dos tipos de heterouniones; cuando la BV y la BC del semiconductor con menor E_g , caen dentro de la E_g del semiconductor con mayor E_g , se le conoce como tipo 1 (Figura 14-a). Cuando una de las bandas ya sea la BV ó la BC del semiconductor 1, caen dentro de la brecha de la E_g del semiconductor 2, se le conoce como tipo 2 (Figura 14-b) [156].

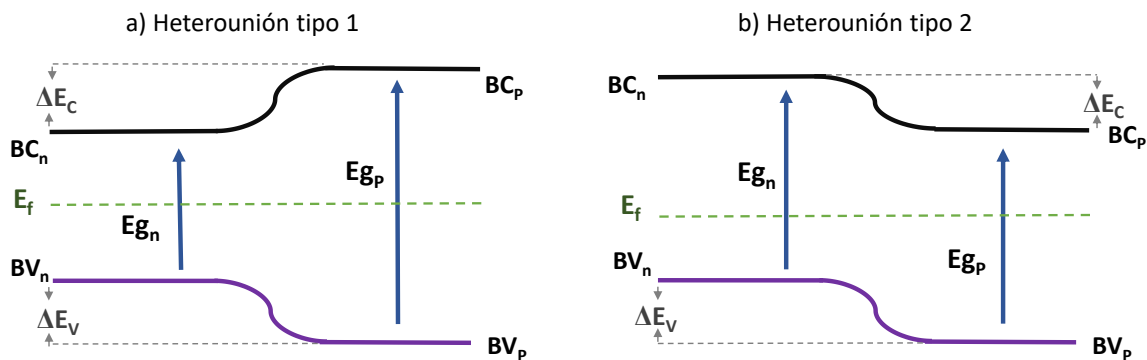


Figura 14. Heterounión de semiconductores; a) tipo 1 y b) tipo 2.

Una heterounión tipo 2 $p-n$, consiste en la unión entre un semiconductor tipo n y otro tipo p , que, al ponerse en contacto, en la unión de ambos (interfase) se produce una difusión de electrones desde el semiconductor n al p y, difusión de huecos en sentido contrario, como resultado ambos semiconductores pierden carga eléctrica, generándose un campo eléctrico en la interfase. Es decir, una diferencia de energía ΔE que actúa como barrera energética, tanto para el flujo de los electrones de la región n a la p (ΔE_c), como para el flujo de los huecos de la región p a la n (ΔE_v) [56, 156]. Entonces, el atractivo de estas estructuras recae en que se aumenta la separación de cargas, evitando la recombinación del par e^-/h^+ y ampliando el intervalo de absorción del espectro electromagnético debido a la excitación del semiconductor con brecha de energía prohibida estrecha [51, 56, 136], ver Figura 14-b.

En el caso de heteroestructuras aplicadas para la producción de hidrógeno, hay algunas condiciones para lograr un acoplamiento exitoso de ambos semiconductores [1] (Figura 15):

- 1) El nivel de la BC del semiconductor con la E_g más estrecha, debe ser más negativa que la del semiconductor que posee una E_g más amplia. Además, el nivel de la BC de ambos semiconductores, deben ser más negativas que el potencial redox del par H^+/H_2 .
- 2) El nivel de la BV del semiconductor con la E_g más amplia, debe ser más positivo que la del semiconductor que posee una E_g más estrecha. Además, el nivel de la BV del semiconductor con la E_g más estrecha, debe ser más positivo que el potencial redox del par O_2/H_2O .

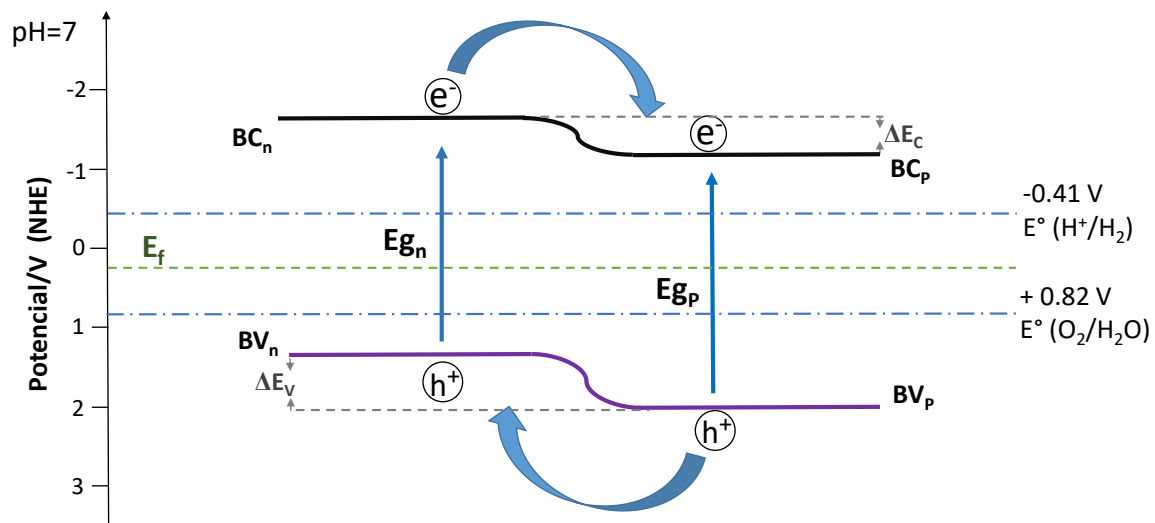


Figura 15. Estructura de bandas de una heterounión $n-p$ tipo 2, para la producción de hidrógeno.

2.4.1. Heterounión CdS/g-C₃N₄

Con el fin de mejorar las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores CdS y g-C₃N₄ para la producción de hidrógeno (disminuir la recombinación del e^-/h^+ , así como ampliar el intervalo de absorción hacia la luz visible), se han logrado la formación de heterouniones de estos materiales mediante métodos de depósito en fase vapor, hidrotermal/solvotermal, ultrasonido y por coprecipitación[51, 57-62].

En la [Figura 16](#), se exhibe la heterounión de los semiconductores g-C₃N₄/CdS, así como las posiciones relativas de las BC y BV de ambos materiales, con respecto a los potenciales (NHE) para procesos de oxidación / reducción de agua, a un pH=7. El mecanismo propuesto en este tipo de heterounión es que, al estar la BC del semiconductor g-C₃N₄ posicionada a valores más negativos que el CdS, facilita la transferencia de los e^- fotogenerados en la superficie del g-C₃N₄, hacia la superficie del CdS. Por otro lado, el CdS al tener la BV más positiva que el g-C₃N₄, facilita la acumulación de h^+ en la superficie del material g-C₃N₄, generando la separación de cargas, derivada de los campos eléctricos presentes en la interfaz de la heterounión. Una vez separadas las cargas, los e^- dan lugar a la reducción de los iones H^+ para formar H_2 y los h^+ dan lugar a la oxidación del H_2O liberando oxígeno gaseoso (O_2) e iones H^+ [1, 29].

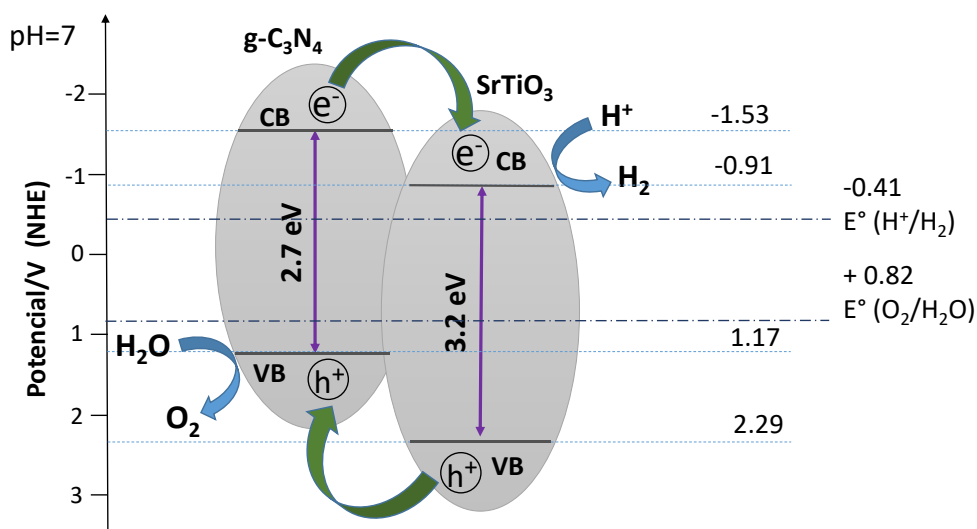


Figura 16. Posición de bandas de energía y la posición relativa de los semiconductores g-C₃N₄ y CdS, con respecto a los potenciales (NHE) para procesos de oxidación / reducción de agua, a pH=7.

Dentro de los trabajos de investigación recientemente reportados se encuentran el de Hui Liu et al. [57], quién obtuvo la heterounión de g-C₃N₄/CdS, dispersando el CdS en una solución de agua que contenía 30 mg de g-C₃N₄ bajo ultrasonido durante 2 h. Obtuvieron una morfología de placas para el g-C₃N₄ y de nano partículas irregulares para el CdS, donde la heterounión permitió una mayor absorción de luz hacia el espectro visible y una mejor

eficiencia en la separación de carga fotogenerada. Como consecuencia, la tasa en la producción fotocatalítica de H_2 para $g-C_3N_4/CdS$ fue de $37 \mu\text{mol h}^{-1}$, que es aproximadamente 1.5 veces mayor que la del fotocatalizador de CdS y 5.3 veces mayor que el $g-C_3N_4$. Por otra parte, el grupo de Huihui Gao et al. [136] obtuvieron $g-C_3N_4/CdS$ dispersando el CdS y el $g-C_3N_4$ en soluciones de agua desionizada separadas para formar suspensiones uniformes mediante sonicación y agitación. Luego, la solución de CdS se agregó gota a gota a la solución de $g-C_3N_4$ y se generaron inmediatamente precipitados, formando la heterounión $CdS/g-C_3N_4$. Se obtuvieron partículas irregulares de CdS en interacción con placas de $g-C_3N_4$. Se exhibió una mejor eficiencia de separación de carga fotogenerada que los semiconductores puros CdS y $g-C_3N_4$. La heterounión $g-C_3N_4/CdS$ mostró una notable tasa de evolución de H_2 de $\sim 383.59 \mu\text{mol h}^{-1}$, que fue ~ 52.05 y ~ 1.52 veces mayor que la de $g-C_3N_4$ y CdS, respectivamente. Guanqiong Li et al. [51] sintetizaron mediante el método solvotermal en una solución de etanol/ agua a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h. Posteriormente, se colocó melamina al fondo de un crisol y encima se colocan los nano-tubos de CdS para ser depositado el $g-C_3N_4$ en la superficie del CdS mediante el método de depósito de vapor. Obteniendo nanotubos de CdS con partículas irregulares de $g-C_3N_4$ en la superficie del CdS. La introducción de $g-C_3N_4$ evitó la fotocorrosión de CdS, exhibiendo una producción de H_2 en 4 h de $392.84 \mu\text{mol h}^{-1}$.

3. JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

*Todo lo que era grandioso en el pasado
fue ridiculizado, condenado, combatido,
reprimido solo para emerger con mayor
poder y más triunfante después de la lucha*
NIKOLA TESLA

La necesidad de buscar nuevas fuentes de energía y su diversificación a partir de la implementación de tecnologías modernas y viables, de alto valor agregado para la obtención de energía, a ser aplicadas en el territorio nacional, ofrece un marco de justificación sustentable a los objetivos que se plantean en este trabajo. Lo anterior, teniendo en cuenta la importancia de realizar investigación y desarrollo de primer nivel en el país con el fin de lograr introducir tecnologías y metodologías propias. Así mismo, este trabajo se encuentra en la frontera del conocimiento en una temática de gran actualidad como lo son las energías renovables y mejorar los tratamientos descontaminantes de colorantes de la industria textil.

El hidrógeno es un portador de energía que ofrece, a largo plazo, la posibilidad de establecer un escenario de ciclo energético cerrado intrínsecamente limpio. Desde el punto de vista de la producción del hidrógeno, los métodos actuales se basan principalmente en procesos químicos de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas, lo que resulta ser costoso. En este sentido, el proceso de fotocatalisis heterogénea puede ser una alternativa viable para producir hidrógeno como fuente de energía renovable, ya que al usar la energía solar contribuye a una disminución en los costos y no genera emisiones de GEI.

En el proceso de la fotocatalisis heterogénea, el material fotocatalítico puede estar limitado por su inestabilidad química (fotocorrosión) y conducir a reacciones desfavorables como la recombinación de cargas. Para evitar la recombinación de los pares electrón-hueco, en este proyecto se propone la formación de la heterounión del CdS y del fotocatalizador g-C₃N₄, para estudiar el mejoramiento en la eficiencia o velocidad de producción de hidrógeno. Así mismo, en este trabajo nos enfocaremos en estudiar el efecto de la cantidad del g-C₃N₄ sobre las propiedades ópticas, morfológicas, eléctricas en las heterouniones, que tendrán un impacto en la actividad fotocatalítica en la producción de H₂. A pesar de que hay diversos trabajos que se han realizado respecto a la heterounión CdS/ g-C₃N₄, no se han formado heterounión *in situ*-solvotermal utilizando agua/butanol como solvente con un g-C₃N₄

modificado previamente: utilizando diferentes cantidades de hidracina para su obtención. En este sentido surgen algunas preguntas: ¿El g-C₃N₄ modificado ayudará a la separación de cargas en la heterounión y evitará la fotocorrosión del CdS?, ¿Se logrará la heterounión vía in situ-solvotermal del CdS sobre el g-C₃N₄ previamente obtenido?, ¿Cuál es la cantidad óptima del g-C₃N₄ modificado en la heterounión para la producción de H₂ vía fotocatalisis?

3.1. Hipótesis y Objetivos.

El acoplamiento de los semiconductores g-C₃N₄ modificado con CdS *in situ* generara una sinergia para la producción fotocatalítica de hidrógeno utilizando luz LED azul ($\lambda=455$ nm). Debe existir un contenido óptimo de los materiales CdS y g-C₃N₄ que permita mejorar la eficiencia para la separación de cargas en la interfase de la heterounión y tener un efecto directo en las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas de la heterounión para incrementar la producción de hidrógeno.

Objetivo General: Obtener la heterounión CdS/g-C₃N₄ con diferentes contenidos de g-C₃N₄ (% en peso), con propiedades físico-químicas y fotocatalíticas adecuadas, que incrementen la eficiencia para efectuar reacciones de óxido-reducción en la degradación de colorantes y para la generación de H₂ a partir de la descomposición fotocatalítica de H₂O/Etanol, usando luz LED azul.

Objetivos particulares:

- Estudiar el efecto del uso de la hidracina durante la síntesis vía *in situ* del g-C₃N₄ en las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas.
- Correlacionar las propiedades físico-químicas del g-C₃N₄ modificado con la actividad fotocatalítica en la degradación del colorante IC y en la producción de H₂.
- Estudiar la influencia de la EN en una relación de solventes H₂O:BtOH:EN al 10:30:60 vol.% y 9:90:1 vol. % a diferentes temperaturas de síntesis (90, 110 y 130 %), sobre las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas del CdS.
- Estudiar las propiedades físico-químicas y fotocatalíticas de las heterouniones CdS/g-C₃N₄ obtenidas vía *in situ*-solvothermal a diferentes cantidades de g-C₃N₄ (% en peso).
- Correlacionar las propiedades físico-químicas del CdS/g-C₃N₄ modificado con la actividad fotocatalítica en la producción de H₂.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

*El aprendizaje es experiencia,
todo lo demás es
información.
ALBERT EINSTEIN*

4.1. Síntesis del g-C₃N₄ modificado con hidracina por polimerización

El g-C₃N₄ se preparó mediante polimerización térmica utilizando urea (CO(NH₂)₂, JT Baker 99,5 %) como precursor, en presencia de hidracina (N₂H₄, Sigma Aldrich 25 % vol.) como agente modificador *In-Situ*. El proceso consistió en moler 5 g de urea durante 30 minutos en un mortero de Ágata, luego se mezcló con cierta cantidad de hidracina (0.5, 1, 1.5 y 2 mL). La mezcla se colocó en un crisol cubierto de cerámica y se realizó un tratamiento térmico a una temperatura de 550 °C (a una rampa de calentamiento de 5 °C/min) en condiciones de aire estático durante 2 h en un horno GSL1600X. Posteriormente se dejó enfriar paulatinamente a temperatura ambiente, ver [Figura 17](#). Las muestras de polvos polimerizadas de g-C₃N₄ modificado, se recolectaron y se etiquetaron como U-HzX, donde X representa la cantidad de hidracina en mL. Además, se obtuvo una muestra de g-C₃N₄ no modificada (sin hidracina) y se etiquetó simplemente como U.

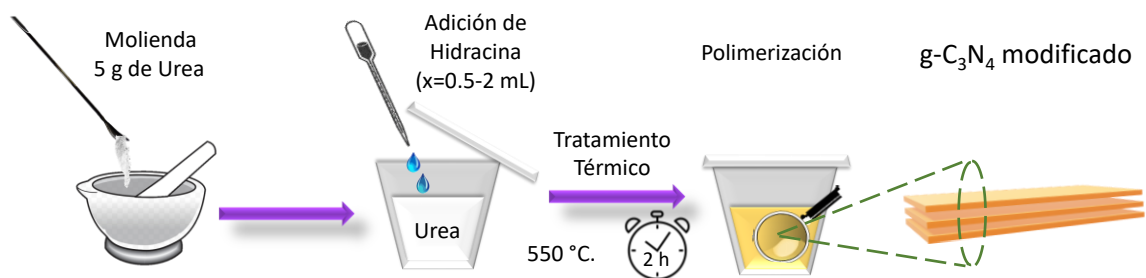


Figura 17. Representación de las etapas del proceso de síntesis del semiconductor g-C₃N₄ por polimerización térmica.

A. Caracterización del g-C₃N₄ modificado

Los g-C₃N₄ modificados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) por medio de un difractómetro Siemens D500 con radiación Cu K α de 0.15406 nm (34 kV, 25 mA) y un intervalo de escaneo entre 5 y 60 ° (2 theta) con un tamaño de paso de 0,013 °/s. La

morfología de las muestras se analizó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) utilizando un JEOL 7600F a 10 kV. El área superficial específica del material se determinó por el método BET a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77,4 K. El análisis se realizó utilizando un instrumento Quantachrome Autosorb. Antes de las mediciones, las muestras se desgasificaron a 200 °C en vacío durante 12 h.

Los Espectros de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS por sus siglas en inglés), medidos en el intervalo de 190 a 700 nm, se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu 2600 equipado con una esfera de integración ISR 2600. El Sulfato de Bario (BaSO_4) se utilizó como blanco de referencia. Se obtuvieron los espectros de absorbancia y se calculó la E_g utilizando el modelo de Kubelka-Munk, considerando una transición indirecta para el material g- C_3N_4 , extrapolando la parte lineal de $(F(R) \times hv)^{\frac{1}{2}}$ versus hv [73]. El análisis de composición química superficial de los materiales preparados se evaluó mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) usando la microsonda XPS-PHI 5000 Versa Probe II de Physical Electronics. Se utilizó una fuente de rayos X monocromática Al K_α ($hv= 1486.6$ eV) a 25 W con un diámetro del haz de 100 μm . La superficie de cada muestra se irradió durante 5 min con 1 kV Ar^+ a 500 nA de corriente con una modificación significativa de los espectros, lo que indica que las especies de carbono adsorbidas se eliminaron de manera efectiva. Los espectros XPS se adquirieron a 45 ° de la superficie en modo de energía de paso constante (CAE) a $E_0 = 117.40$ y 11.75 eV para el estudio de los espectros de alta resolución. La señal de C1s a 284.8 eV se utilizó para corregir las energías de enlace. Los espectros de fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés) se registraron utilizando un fluorímetro FS5 de Edinburgh Instrument con una lámpara de arco de xenón sin ozono CW de 150 W. Los espectros de absorción de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se registraron en un espectrómetro Thermoscientific Nicolet 6700 provisto de un accesorio ATR y un cristal de diamante. La presión utilizada fue de 815 psi a temperatura ambiente, se realizaron 68 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} en el intervalo de 500 y 3600 cm^{-1} en el modo de transmitancia.

Para realizar las mediciones de ángulo de contacto mediante gota de agua (WCA por sus siglas en inglés), se forma una pastilla con el g- C_3N_4 por medio de una prensa de 5 kg, se realizó el análisis con un goniómetro OCA 15EC (Dataphysics) a través del método de gota

sésil estática, la gota de agua fue de aproximadamente 3 μL y el tiempo de equilibrio fue de 40 segundos. El punto de carga cero (PZC por sus siglas en inglés) se midió utilizando un método de equilibrio modificado por lote. La suspensión se preparó dispersando 5 mg del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ modificado en 6 mL de agua destilada, ajustando previamente los valores de pH a 2.7, 4.8 y 6.3 gota a gota de una solución de CH_3COOH (JT Baker, 99.8 %). Luego se dejó en equilibrio por 48 h y se registró el pH final (pH_f) utilizando un Tester de pH 3540 (JENWAY). La diferencia entre el pH inicial (pH_i) y el pH final ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) se graficó vs pH_i , y el punto donde $\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$ se tomó como el PZC de cada muestra de acuerdo con la metodología reportada [157, 158].

Para determinar las propiedades fotoelectroquímicas se preparó una suspensión usando 50 mg de los materiales U-Hz1 y U-Hz2 en 5 mL de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Tecsiquim 96 % grado técnico) con 150 mL de solución de resina perfluorada Nafion (Aldrich 80% en peso) en contenedores individuales y cada suspensión fue sonicada durante 8 h (Figura 18). Los sustratos revestidos de óxido de estaño con flúor (FTO Aldrich, 50 mm \times 50 mm \times 2.2 mm, resistividad de superficie $\sim 7 \Omega/\text{sq}$) se cortaron con dimensiones de 1 x 1.5 cm, se limpiaron previamente con isopropanol/acetona/metanol. Posteriormente, 300 μL de la suspensión dispersada se depositó sobre el sustrato de FTO utilizando la técnica de revestimiento por rotación a 1500 rpm (spin coating), Figura 18. Las películas depositadas se calentaron a 50 $^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Finalmente se delimitó el área de 0.5 x 0.5 cm con silicón aislante.

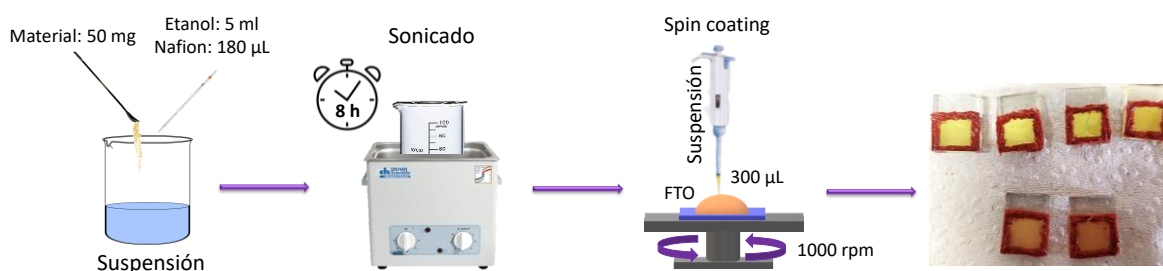


Figura 18. Representación del depósito de las películas de los materiales sintetizados por medio de spin coating, para la determinación de las propiedades fotoelectroquímicas.

Para las mediciones fotoelectroquímicas se empleó una celda convencional de tres electrodos, utilizando un electrodo $\text{Ag}/\text{AgCl}/0.1 \text{ M KCl}$ como electrodo de referencia y un

alambre de platino como contraelectrodo. Las películas de fotocatalizador (electrodos de trabajo) fueron preparadas por spin coating siguiendo la metodología mencionada anteriormente. Se utilizó como electrolito de solución 0.03 M (KClO₄):etanol en 1:1. Antes de cada medición, se burbujeó con N₂ durante 10 min. La iluminación se realizó con una longitud de onda filtrada de 400 nm (Asahi Spectra, Compact Xenon Light Source), colocado a 9 cm del exterior de la celda de cuarzo para iluminar completamente en frente de la película. Las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en el circuito de potencial abierto, bajo condiciones de oscuridad/iluminación usando una perturbación de CA de ± 25mV. Todas las mediciones se realizaron con un Potenciostato Gamry 600+. Las mediciones de Mott Schottky se realizaron en condiciones de oscuridad a distintas frecuencias (5-60 Hz).

B. Actividad fotocatalítica del g-C₃N₄ modificado en la degradación del colorante índigo carmín

La actividad fotocatalítica en la degradación del colorante índigo carmín (*IC*) del g-C₃N₄ modificado, se evaluó utilizando 200 mL de una solución acuosa a 5 ppm de colorante *IC* a pH natural (~ 6.5), 10 mg de polvo fotocatalizador (0.05 mg/mL) y una agitación de 1000 RPM a temperatura ambiente en un reactor de vidrio al aire libre. Antes de la irradiación, la suspensión se mantuvo en condiciones de oscuridad durante 30 minutos (equilibrio adsorción-desorción); posteriormente, se irradió durante unos 80 minutos utilizando un conjunto de luces, que consistió en 9 lámparas LED azules, de 3 W cada una (luz de máxima emisión $\lambda = 455$ nm), colocadas alrededor del reactor de vidrio a una distancia de 1 cm. La concentración de colorante *IC* se cuantificó analizando la alícuota filtrada de 3 mL a diferentes intervalos de tiempo, siguiendo la banda de absorción a 610 nm (Figura 19), mediante espectroscopia UV-vis (espectrómetro Shimadzu 1800). La velocidad aparente de reacción se estimó usando el modelo cinético de Langmuir Hinshelwood de pseudo cero-orden (no depende de la concentración del colorante *IC*), que se expresa como $\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{k_{app}t}{C_0}$, donde la pendiente es la constante de velocidad cinética aparente (K_{app}) dividida por la concentración inicial $\left(\frac{k_{app}}{C_0}\right)$ [159].

Se realizó una prueba fotocatalítica adicional para todo el $g\text{-C}_3\text{N}_4$ modificado a dos condiciones de pH: natural (6.5) y ácido (3.5), ajustado con solución de CH_3COOH , siguiendo la misma metodología mencionada anteriormente.

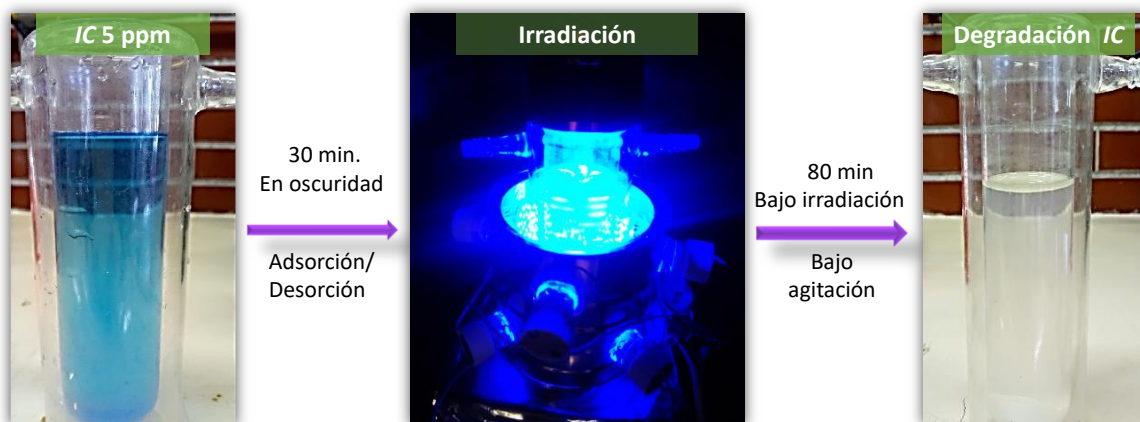


Figura 19. Proceso de fotodegradación del IC utilizando el semiconductor $g\text{-C}_3\text{N}_4$ modificado.

4.2. Síntesis del CdS en nanoesferas y nanofibras por el método Solvotermal

El CdS se preparó por el método solvotermal a diferente relación de solvente utilizando nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich 98 %) como sal precursora. Se disolvió 2.1 g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada, una vez disuelta la sal se procedió a agregar cierta cantidad de butanol (BtOH, Meyer 99.4 %). Posteriormente, se agregó cierta cantidad de EN (Sigma Aldrich 99 %) gota a gota y se mantuvo en agitación por 10 minutos. Luego se adiciono una solución que contenía 0.4 mL de disulfuro de carbono (CS_2 , Merck 37 %) con 2 mL de butanol para evitar una reacción violenta. Se cierra el reactor de teflón y se llevó a una temperatura de $Z = 90, 110$ y 130 °C, durante 2 horas en una parrilla. Transcurrido el tiempo de tratamiento térmico (2 h.) se dejó enfriar paulatinamente a temperatura ambiente, ver Figura 20. El sólido obtenido de CdS, se lavó con agua-etanol: 50/50 vol.% y se dejó secar a temperatura ambiente. Las muestras obtenidas se etiquetaron como **CSY-Z**, donde **Y**

puede ser B (butanol) o E (etilendiamina) dependiendo de la cantidad predominante durante la síntesis y **Z** representa la temperatura de tratamiento, ver [Tabla 5](#).

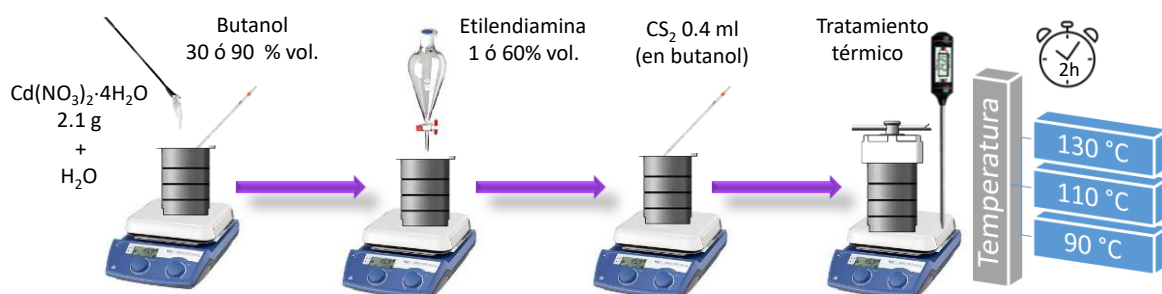


Figura 20. Representación de las etapas del proceso de síntesis del semiconductor CdS por el método solvotermal.

Tabla 5. Parámetros usados para la preparación del material CdS, utilizando diferente relación de solvente predominante a 3 condiciones de temperatura de síntesis.

Temperatura [°C]	En solvente de EN: H ₂ O:EtOH:EN, (10:30:60 vol. %)	En solvente de Butanol: H ₂ O:EtOH:EN, (9:90:1 vol. %)
Nombre de la muestra		
90	CSE-90	CSB-90
110	CSE-110	CSB-110
130	CSE-130	CSB-130

A. Caracterización del CdS

Los CdS preparados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) usando un Rigaku con una radiación Cu K α de 0.15406 nm (50 kV, 40 mA) y un intervalo de escaneo entre 15 y 60 ° (2 theta) con un tamaño de paso de 0.05 °/s. La morfología de las muestras se analizó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) utilizando un JEOL

7600F a 10 kV. Los Espectros de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS por sus siglas en inglés) se obtuvieron en un Shimadzu 2600 equipado con una esfera de integración ISR 2600 en el intervalo de 350 a 600 nm. El Sulfato de Bario (BaSO_4) se utilizó como blanco de referencia. Se obtuvieron los espectros de absorbancia y se calculó la E_g utilizando el modelo de Kubelka-Munk, considerando una transición directa para el material CdS [34], extrapolando la parte lineal de $(F(R) \times hv)^2$ versus curvas hv a $F(R)$. Los espectros de absorción de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se registraron en un espectrómetro Thermoscientific Nicolet 6700 provisto de un accesorio ATR y un cristal de diamante. La presión utilizada fue de 815 Psi a temperatura ambiente, se realizaron 68 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} en el intervalo de 500 y 3500 cm^{-1} en el modo de transmitancia. Los espectros de fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés) se registraron utilizando un fluorímetro FS5 de Edinburgh Instrument con una lámpara de arco de xenón sin ozono CW de 150 W. Para las mediciones electroquímicas se empleó una celda convencional de tres electrodos, utilizando un electrodo Ag/AgCl/0.1 M KCl como electrodo de referencia y un alambre de platino como contraelectrodo. Las películas del fotocatalizador (electrodos de trabajo) fueron preparadas por spin coating siguiendo la metodología mencionada anteriormente (Figura 18). Se utilizó como electrolito 0.03 M (KClO_4):etanol en 1:1. Antes de cada medición, se burbujeó con N_2 durante 10 min. La iluminación se realizó con una longitud de onda filtrada de 400 nm (Asahi Spectra, Compact Xenon Light Source), colocado a 9 cm del exterior de la celda de cuarzo para iluminar completamente en frente de la película. Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en el circuito de potencial abierto, bajo condiciones de oscuridad/iluminación usando una perturbación de CA de $\pm 25\text{mV}$. Todas las mediciones se realizaron con un Potenciostato Gamry 600+. Las mediciones de Mott Schottky se realizaron en condiciones de oscuridad.

4.3. Síntesis de la Heterounión CdS/g-C₃N₄ por vía solvotermal *In Situ*

Las heterouniones CdS/g-C₃N₄ se prepararon en dos pasos *In-Situ* en condiciones del solvente predominante de *EN*, es decir, el CdS se sintetizó sobre g-C₃N₄, previamente sintetizado por polimerización. Para ello, se preparó una suspensión con cierta cantidad de g-C₃N₄ modificado (10, 15 y 20 % en peso del material **U-Hz1 ó U-Hz2**) en 30 % volumen de butanol (BtOH, Meyer 99.4 %) y posteriormente se dejó sonicar por 8 horas (suspensión 1). Simultáneamente se prepara la solución de síntesis, en el reactor de teflón se disuelve 2.1 g de Cd(NO₃)₂ · 4H₂O en agua destilada, una vez disuelta la sal se procede a agregar la suspensión 1 a la solución de síntesis. Subsecuentemente, se agregó la cantidad correspondiente a 60 % en volumen de *EN* (Sigma Aldrich 99 %) gota a gota y se mantuvo en agitación por 10 minutos. Luego se adicionó una solución que contenía 0.4 mL de disulfuro de carbono (CS₂, Merck 37 %) con 2 mL de butanol para evitar una reacción violenta. Se cerró el reactor de teflón y se llevó a una temperatura de **Z**, durante 2 horas. Transcurrido el tiempo de calentamiento se dejó enfriar paulatinamente a temperatura ambiente, ver **Figura 21**. Posteriormente se filtró la heterounión g-C₃N₄/CdS obtenida, se lavó con agua-etanol: 50/50 vol.% y se dejó secar a temperatura ambiente. Las muestras obtenidas se etiquetaron como **CSE/UHX**, donde CSE es el material CSE-90 descrito en la sección anterior, y **X=1 y 2** representa la cantidad de hidracina en mL (U-Hz1=UH1 y U-Hz2=UH2), ver **Tabla 6**.

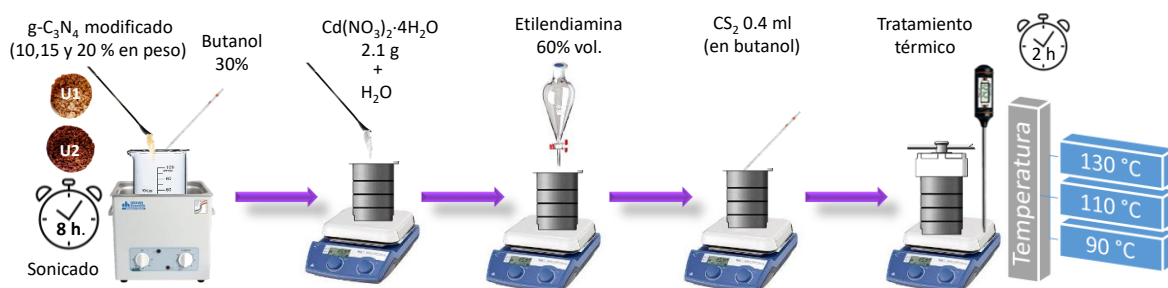


Figura 21. Representación de las etapas del proceso de síntesis solvotermal para la heterounión CdS/g-C₃N₄ *In-Situ*.

Tabla 6. Parámetros usados para la preparación de la heterounión CdS/g-C₃N₄, empleando material UH1 y UH2 en condiciones de síntesis de CSE (CSE-90).

Heterounión CdS/g-C ₃ N ₄	UHX con X=1 y 2 [% en peso]
CSE/UH1-10%	10
CSE/UH1-15%	15
CSE/UH1-20%	20
CSE/UH2-10%	10
CSE/UH2-15%	15
CSE/UH2-20%	20

A. Caracterización de la heterounión CdS/g-C₃N₄

Las heterouniones de CdS/g-C₃N₄ se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) utilizando un Rigaku con una radiación Cu K α de 0.15406 nm (50 kV, 40 mA) y un intervalo de escaneo entre 15 y 60 ° (2 theta) con un tamaño de paso de 0.05 °/s. La morfología de las muestras se analizó por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) utilizando un JEOL 7600F a 10 kV. Los Espectros de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS por sus siglas en inglés) se obtuvieron en un Shimadzu 2600 equipado con una esfera de integración ISR 2600 en el intervalo de 350 a 600 nm. El Sulfato de Bario (BaSO₄) se utilizó como blanco de referencia. Se obtuvieron los espectros de absorbancia y se calculó la E_g utilizando el modelo de Kubelka-Munk, considerando una transición directa para el material CdS/g-C₃N₄ [59, 136], extrapolando la parte lineal de $(F(R) \times hv)^2$ versus curvas hv a $F(R)$. Los espectros de absorción de infrarojo por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se registraron en un espectrómetro Thermoscientific Nicolet 6700 provisto de un accesorio ATR y un cristal de diamante. La presión utilizada fue de 815 Psi a temperatura ambiente, se realizaron 68 barridos a una resolución de 4 cm⁻¹ en el intervalo de 500 y 3500 cm⁻¹ en el modo de transmitancia. Los espectros de PL se registraron utilizando un fluorímetro FS5 de Edinburgh Instrument con una lámpara de arco de xenón sin ozono CW de 150 W. Para las mediciones fotoelectroquímicas se empleó una celda convencional de tres electrodos, utilizando un electrodo Ag/AgCl/0.1 M KCl como electrodo de referencia y un alambre de platino como contraelectrodo. Las películas del fotocatalizador (electrodos de

trabajo) fueron preparadas por spin coating siguiendo la metodología mencionada anteriormente (Figura 18). Se utilizó como electrolito de solución 0,03 M (KClO₄):etanol en 1:1. Antes de cada medición, se burbujeó con N₂ durante 10 min. La iluminación se realizó con una longitud de onda filtrada de 400 nm (Asahi Spectra, Compact Xenon Light Source), colocado a 9 cm del exterior de la celda de cuarzo para iluminar completamente en frente de la película. Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en el circuito de potencial abierto bajo condiciones de oscuridad/iluminación usando una perturbación de CA de ± 25 mV. Todas las mediciones se realizaron con un Potenciostato Gamry 600+. Las mediciones de Mott Schottky se realizaron en condiciones de oscuridad.

4.4. Evaluación de la producción fotocatalítica de H₂

Para la evaluación fotocatalítica de los materiales sintetizados: g-C₃N₄ modificados, CdS y las heterouniones CdS/g-C₃N₄, la foto-reacción de producción de H₂ se realizó en un fotoreactor de vidrio con capacidad de 250 mL, donde se agregaron 200 mL de solución etanol-agua (50:50% vol.). Posteriormente, se agregaron 5 mg de material a la solución y se sónico por 3 minutos. Se conectó el reactor al sistema de reacción, así mismo se purgó la solución y el sistema con N₂ con el fin de desplazar el oxígeno del sistema para que no se sobrepongan los picos correspondientes al hidrógeno y al oxígeno en el cromatógrafo de gases. Adicionalmente el reactor de vidrio se colocó a baño maría de agua a temperatura ambiente con el fin de mantener la temperatura constante (24-30°C) del sistema de reacción. Como paso subsecuente se procedió a irradiar el reactor con un sistema de irradiación que cuenta con 9 lámparas LED azules de 3 W cada una (luz de máxima emisión $\lambda = 455$ nm) colocadas alrededor del reactor de vidrio a una distancia de 1 cm. El sistema de reacción está acoplado al cromatógrafo de gases Shimadzu GC-2014 equipado con detector de TCD (temperatura 100°C) que utiliza N₂ como gas acarreador, una columna CU7669-1 de 1.58 mm de diámetro interno (temperatura de 50°C) y las inyecciones automáticas del gas se hicieron cada hora durante 6 horas por cada material (Figura 22).



Figura 22. Proceso de evaluación fotocatalítica para la producción de H₂ de los materiales sintetizados (g-C₃N₄ modificados, CdS y las heterouniones CdS/g-C₃N₄).

Adicionalmente, se hizo una prueba para la mezcla física CdS+g-C₃N₄, con 15% y 10% en peso de UH1 y UH2, 85% y 90% de CSE con el fin de comparar los porcentajes presentes en la heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10%, respectivamente. Se agregan los porcentajes correspondientes de cada semiconductor (g-C₃N₄ y CdS) al reactor y se lleva a cabo el procedimiento descrito anteriormente para la prueba fotocatalítica, las condiciones de dichas mezclas físicas se exhiben en la [Tabla 7](#).

Tabla 7. Parámetros usados para la preparación de la mezcla física CdS+g-C₃N₄F.

Mezcla Física	g-C ₃ N ₄	CdS
CdS+g-C ₃ N ₄		
CSE+UH1-15%F	UH1=15 % en peso	CSE=85 % en peso
CSE+UH2-10%F	UH2=10 % en peso	CSE=90 % en peso

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

No creo que haya alguna emoción más intensa para un inventor que ver alguna de sus creaciones funcionando. Esa emoción hace que uno se olvide de comer, de dormir, de todo.

NIKOLA TESLA

En este capítulo, se presentan los resultados de las caracterizaciones de los polvos obtenidos de los semiconductores g-C₃N₄, CdS y CdS/g-C₃N₄, estudiados por diversas técnicas, así como los resultados de las evaluaciones fotocatalíticas de dichos materiales. Este capítulo se divide en tres secciones, la primera sección estudia al semiconductor g-C₃N₄, la segunda al material CdS y la tercera estudia la heterounión CdS/g-C₃N₄.

Primera sección

5.1 g-C₃N₄ modificados con hidracina

A continuación, se presentan los resultados de las caracterizaciones de los polvos obtenidos del g-C₃N₄ por polimerización térmica, realizados por diversas técnicas: DRX, SEM, BET DRS, XPS, PL, FTIR, WCA, PZC, así como los resultados de las evaluaciones fotocatalíticas en los procesos de producción de H₂ y en la degradación del colorante *IC*.

5.1.1 Estructura Cristalina del g-C₃N₄

En la [Figura 23-a](#) se exhiben los patrones de DRX de los materiales de g-C₃N₄ sin modificar y de los modificados, preparados en ausencia (U) y en presencia de hidracina (U-HzX), respectivamente. Todos los materiales polimerizados exhiben dos picos anchos de difracción en aproximadamente en $2\theta = 13^\circ$ y 27° , correspondientes a los planos de difracción (100) y (002), respectivamente, que están asociados con la fase tetragonal de g-C₃N₄ (JCPDS 87 - 1526) [134, 160]. El plano cristalino (100) se atribuye a la unidad estructural interna de la capa (anillos de triazina), y la señal (002) se puede asociar con el apilamiento interplanar a lo largo del eje-c de los materiales, similares al grafito [49, 128, 161]. Para los materiales de

g-C₃N₄ modificados, polimerizados en presencia de alto contenido de hidracina, el pico a ~27° en 2θ es más intenso, lo que sugiere que el apilamiento interplanar de g-C₃N₄ aumenta en función del contenido de hidracina (Figura 23-b) [162-164]. Estos resultados sugieren que el aumento en la cantidad de hidracina durante el proceso de polimerización promueve el apilamiento de las capas g-C₃N₄ (ver Figura 23-c).

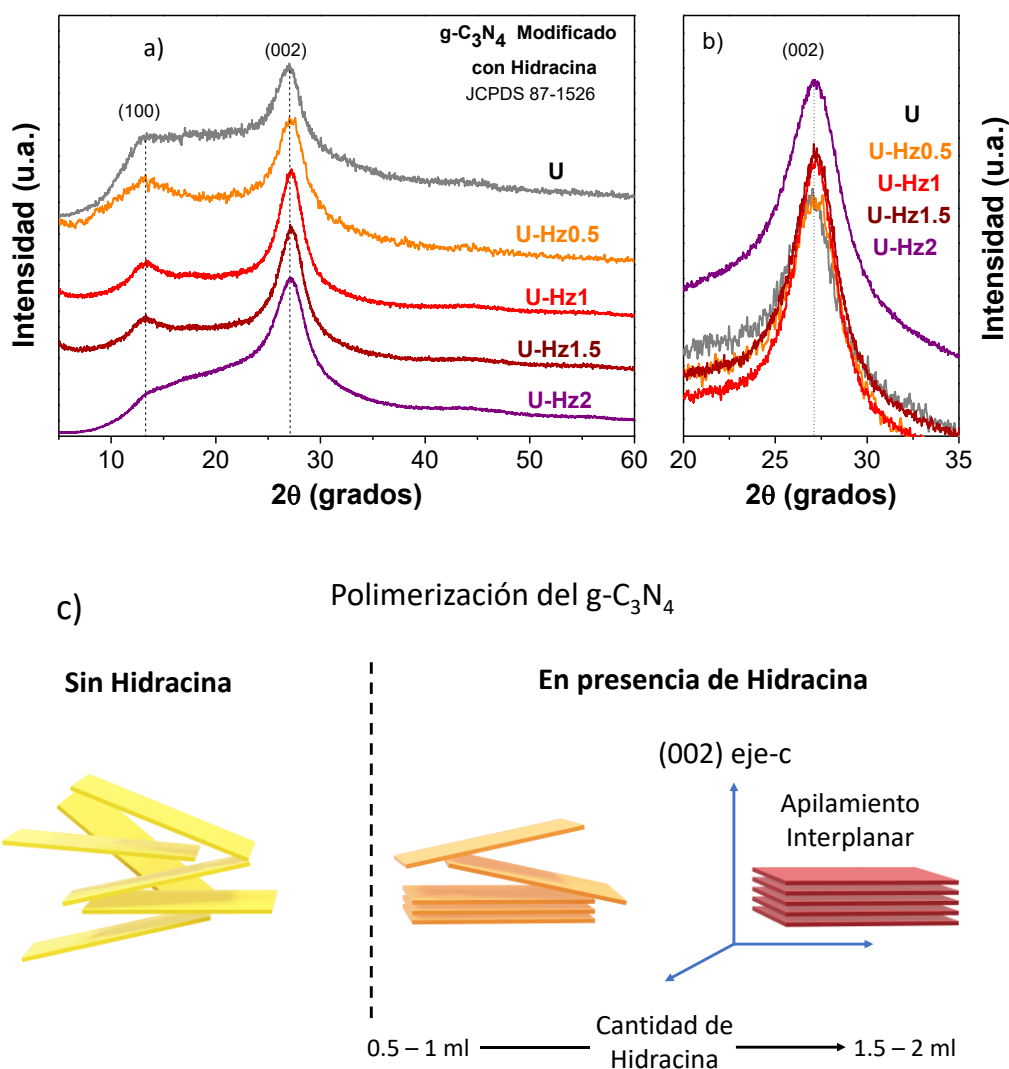


Figura 23. a) Patrones de difracción de rayos X del g-C₃N₄ sin modificar y modificado, b) ampliación de la escala de los patrones de difracción de rayos X y c) Representación esquemática del apilamiento de capas intermedias de g-C₃N₄ a lo largo del eje-c, preparadas en presencia de diferentes contenidos de hidracina.

5.1.2 Morfología y propiedades texturales del g-C₃N₄

Las variaciones en la morfología de los materiales g-C₃N₄ modificados con contenidos bajos de hidracina (U, U-Hz0.5 y U-Hz1) y altos contenidos (U-Hz1.5 y U-Hz2), se muestran en la [Figura 24](#). El material U sin modificar presenta una morfología de nano-hojuelas con unas dimensiones de ~10 nm de espesor y una longitud de ~0.3-0.7 μm. Las morfologías de hojuelas se obtienen en atmósferas pobres en amoníaco (NH₃) cuando se usa urea como único precursor, aunque con dimensiones más grandes (~2-10 μm) [\[43, 125, 126\]](#). A bajo contenido de hidracina U-Hz0.5 y U-Hz1, la morfología cambia a placas porosas y laminares, a mayores cantidades de hidracina (1.5-2 ml) dieron lugar a una morfología de placas que presentaban una estructura compactada de grandes dimensiones: ~5-10 μm de largo y 250 nm de espesor. La adición de hidracina aumenta el apilamiento ordenado de las capas de triazina obteniendo estructuras más compactas a grandes cantidades de hidracina. Las propiedades texturales de los materiales g-C₃N₄ modificados se estudiaron mediante la adsorción-desorción de N₂ ([Figura AI](#)). Los materiales exhiben isoterma de tipo IV con el ciclo de histéresis H3. Este tipo de histéresis se observa típicamente en materiales mesoporosos con poros en forma de hendidura [\[6\]](#). El área superficial (AS) estimada disminuye conforme aumenta el apilamiento interplanar en el eje c del g-C₃N₄. Entonces, de la [Tabla 8](#), se puede observar que la muestra de U sin modificar presenta el valor más alto de AS (56 m²/g), valor cercano a lo reportado en la literatura cuando el g-C₃N₄ se polimeriza a partir del precursor de urea en condiciones de tratamiento térmico similar [\[10, 43, 123, 165\]](#). Por el contrario, para los materiales g-C₃N₄ modificados, el AS disminuye 3.3 veces en comparación con la muestra U, obteniéndose un valor bajo de 17 m²/g para el material U-Hz2. Tal decremento está relacionado con la estructura compacta observada en las imágenes de SEM de la muestra U-Hz2.

El cambio observado de nano-hojuelas a una morfología compacta a medida que se aumenta el contenido de hidracina para su síntesis, podría explicarse por la presencia de NH₃ generado por la reacción de descomposición térmica tanto de la urea como de la hidracina [\[166-168\]](#). Alrededor de los 200°C la hidracina se descompone en NH₃, N₂ y H₂ generando una atmósfera rica en amoníaco mediante la siguiente reacción [\[166, 168\]](#):



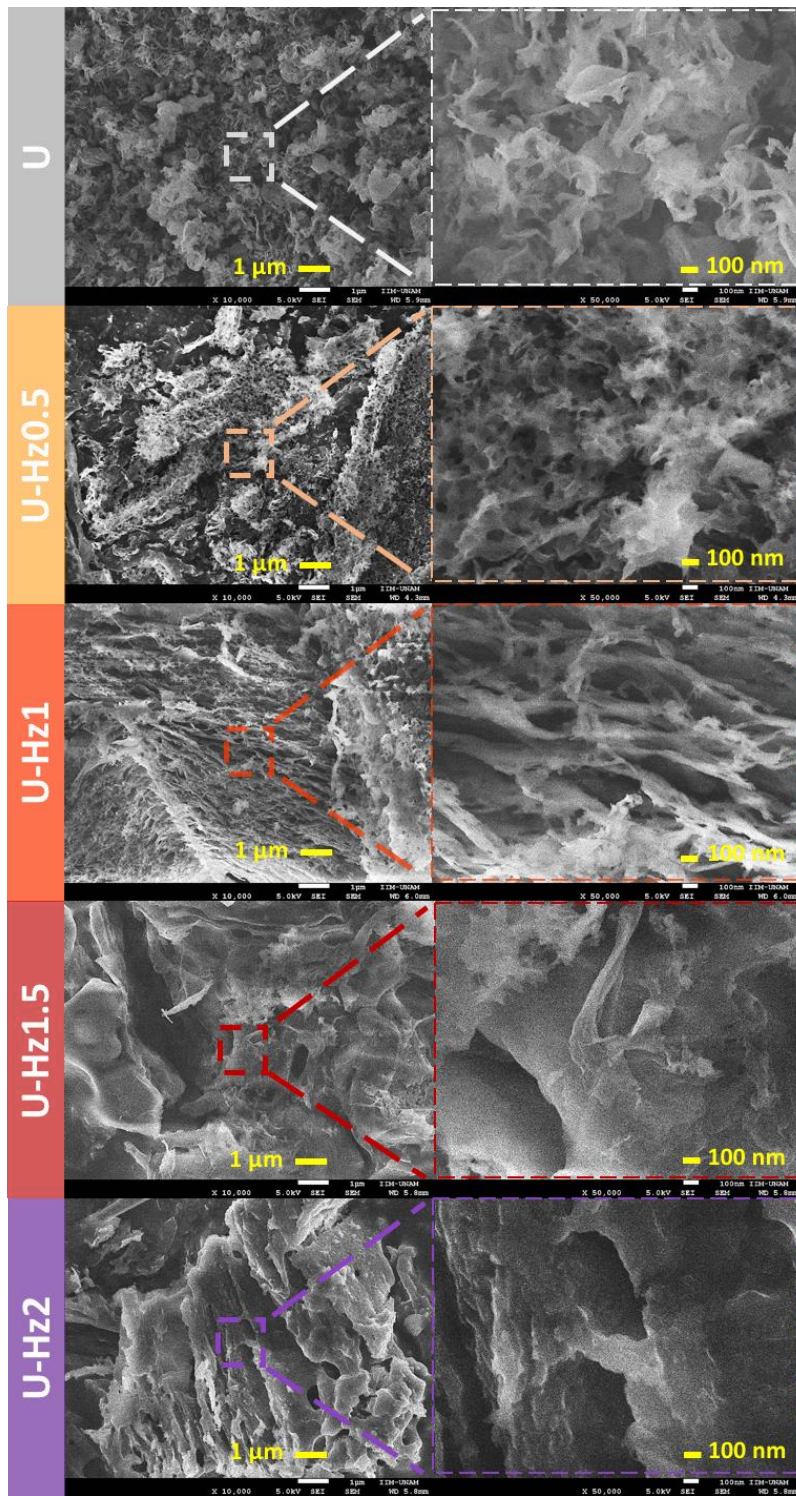


Figura 24. Micrografías SEM de g-C₃N₄ no modificada (U) y modificada (materiales U-Hz0.5, U-Hz1, U-Hz1.5 y U-Hz2), preparados en presencia de: 0.5, 1, 1.5 y 2 ml de hidracina.

Se ha reportado que una alta cantidad de NH_3 liberado durante el proceso de policondensación conduce a la formación de láminas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ligeramente enrolladas, formando placas porosas [40, 169, 170]. En esta línea I. Papailias et al. [40] obtuvieron una morfología similar de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ligeramente enrollado, utilizando melamina como precursor y diferentes temperaturas durante el tratamiento térmico. La posible causa de estas estructuras enrolladas es que grandes cantidades de NH_3 fluyen verticalmente a través de las capas de melamina formando láminas que se enrollan para reducir la energía superficial, tal y como han observado otros autores [169, 170]. Un efecto paralelo podría darse en los materiales $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sintetizados con un alto contenido de hidracina, donde la generación de NH_3 también aumenta durante el proceso de polimerización. El NH_3 gaseoso debe fluir hacia la parte superior del crisol cerrado y en el proceso inducir el ordenamiento de las estructuras laminares del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en crecimiento, que con un alto contenido de NH_3 induce estructuras compactas en el $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (Figura 24).

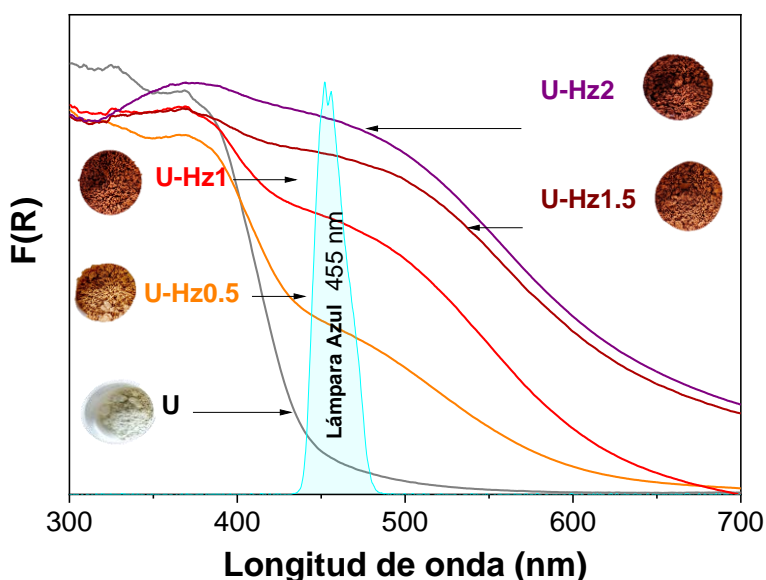
Material	AS (m^2/g)
U	56
U-Hz0.5	51
U-Hz1	39
U-Hz1.5	31
U-Hz2	17

Tabla 8. AS de los materiales de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ no modificados y modificados.

5.1.3 Propiedades ópticas del $\text{g-C}_3\text{N}_4$

Los DRS de los materiales de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ modificados y sin modificar se exhiben en la Figura 25. Para el material U, el borde de absorbancia comienza en ~ 500 nm con una absorción máxima en ~ 370 nm, lo que indica absorción en la región de luz UV, correspondiente a las transiciones electrónicas de la BV a la BC del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [43, 126, 171, 172]. También se observó una absorción máxima alrededor de ~ 370 nm para los materiales de U-Hz0.5 y U-Hz1. Sin embargo, se observa que un hombro ancho comienza a crecer alrededor de ~ 475 nm hasta ~ 650 nm. Este comportamiento es más evidente para materiales de estructura

porosa compactada U-Hz1.5 y U-Hz2, donde la absorción visible se extiende hasta ~700 nm. El espectro de absorción en el visible obtenido concuerda con el color observado en los materiales, desde amarillo pálido para la muestra U hasta un vino tinto para la muestra U-Hz2 (foto de los polvos en la [Figura 25](#)). Este resultado sugiere que para los materiales de g-C₃N₄ modificados, el espectro de absorción se amplió hacia el espectro visible, lo que podría estar relacionado con defectos estructurales en la capa interna del g-C₃N₄ debido, posiblemente, a vacancias de N [[172](#), [173](#)].



[Figura 25](#). Espectros UV-vis DRS y fotos de los materiales en polvo del g-C₃N₄ y de los modificados en presencia de diferentes contenidos de hidracina, así como el espectro de la lámpara LED azul.

La energía de brecha prohibida (E_g) de los g-C₃N₄ modificados se determinó utilizando la función de Kubelka-Munk considerando las transiciones de banda indirectas ([Figura A2](#)) [[23](#), [37](#), [40](#)]. La E_g para el g-C₃N₄ (U) fue de 2.8 eV, de acuerdo con otros autores [[36](#), [49](#), [134](#), [161](#), [174](#)], mientras que para los g-C₃N₄ modificados, la E_g disminuye proporcionalmente a medida que aumenta el apilamiento interplanar del g-C₃N₄, es decir al incrementar las capas del g-C₃N₄ durante la polimerización se obtuvo una E_g de 2.1, 2.0, 1.9 y 1.8 eV para los materiales U-Hz0.5, U-Hz1, U-Hz1.5 y U-Hz2, respectivamente. En la [Figura 25](#) se incluye el espectro de emisión de la lámpara LED azul para mostrar que todos los materiales g-C₃N₄

modificados pueden absorber la luz azul. La absorción en la región de la luz visible es importante para las aplicaciones fotocatalíticas, ya que puede aprovechar un intervalo más amplio del espectro visible.

5.1.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) del g-C₃N₄

La técnica XPS se utilizó para analizar la composición química de la superficie y la estructura de enlace de los materiales g-C₃N₄ no modificados y modificados (U, U-Hz0.5, U-Hz1, U-Hz1.5 y U-Hz2 ver [Figura 26-a](#)). y [26-b](#)). Los materiales estudiados se limpiaron por pulverización antes de realizar el análisis XPS, con el fin de evitar la aparición de carbono adventicio (contaminación de carbono) y obtener una mejor emisión correspondiente a las bandas C1s y N1s. En la [Figura 26-a](#), las muestras de g-C₃N₄ mostraron emisiones de C1s donde se deconvolucionó en cuatro picos. El primer pico a ~284,6 eV corresponde a los enlaces C-H [[175](#), [176](#)], donde la cantidad de C-H fue 26,7, 39,2 y 32 % para las muestras U, U-Hz1 y U-Hz2, respectivamente. La señal a ~288.2 eV corresponde al carbono con enlace sp² en el anillo aromático nitrogenado (N=C-N) [[40](#), [43](#), [177](#)], que es característico del material g-C₃N₄, siendo de 50.2 % del N=C-N para la muestra U (g-C₃N₄ sin modificar). Para el material g-C₃N₄ modificado, la proporción N=C-N disminuyó significativamente a 38,87 y 44,7 % para las muestras U-Hz1 y U-Hz2, respectivamente. El pico centrado en 286.3 eV corresponde a C-N₂ [[178](#)], con una fracción similar (18.9-21.43 %) entre todos los materiales obtenidos. Finalmente, el pico adicional a 293,5 eV se debe a los electrones excitados del orbital π* de las unidades de heptazina [[121](#)].

La [Figura 26-b](#) exhibe las emisiones de N1s, que se dividen en cuatro componentes. Los enlaces sp² C-NH₂ a 398,5 eV variaron aleatoriamente entre 32.7, 42.5 y 21.3 % para las muestras de U, U-Hz1 y U-Hz2, respectivamente. La señal a 399.1 eV provocada por los enlaces C-N en el híbrido sp² de la estructura del anillo de triazina [[179](#)], donde la mayor cantidad de C-N se observa para la muestra U con un 54.24 %, mientras que para las muestras U-Hz1 y U-Hz2 fue 33.2 y 50.6 %, respectivamente. El pico a 400.9 eV atribuido a H-N-(C)₃ [[121](#)], donde se observa la menor cantidad para la muestra U con 10.7 %, mientras que para las muestras U-Hz1 y U-Hz2 la contribución fue similar (21.4 y 24.2 % respectivamente). Finalmente, las emisiones de N1s también mostraron una característica débil a 404 eV,

generalmente asignada a orbitales π^* excitados para el carbono [43, 121, 177]. Se observaron diferencias significativas en la contribución asociada a cada enlace, pero no se puede proponer una tendencia clara.

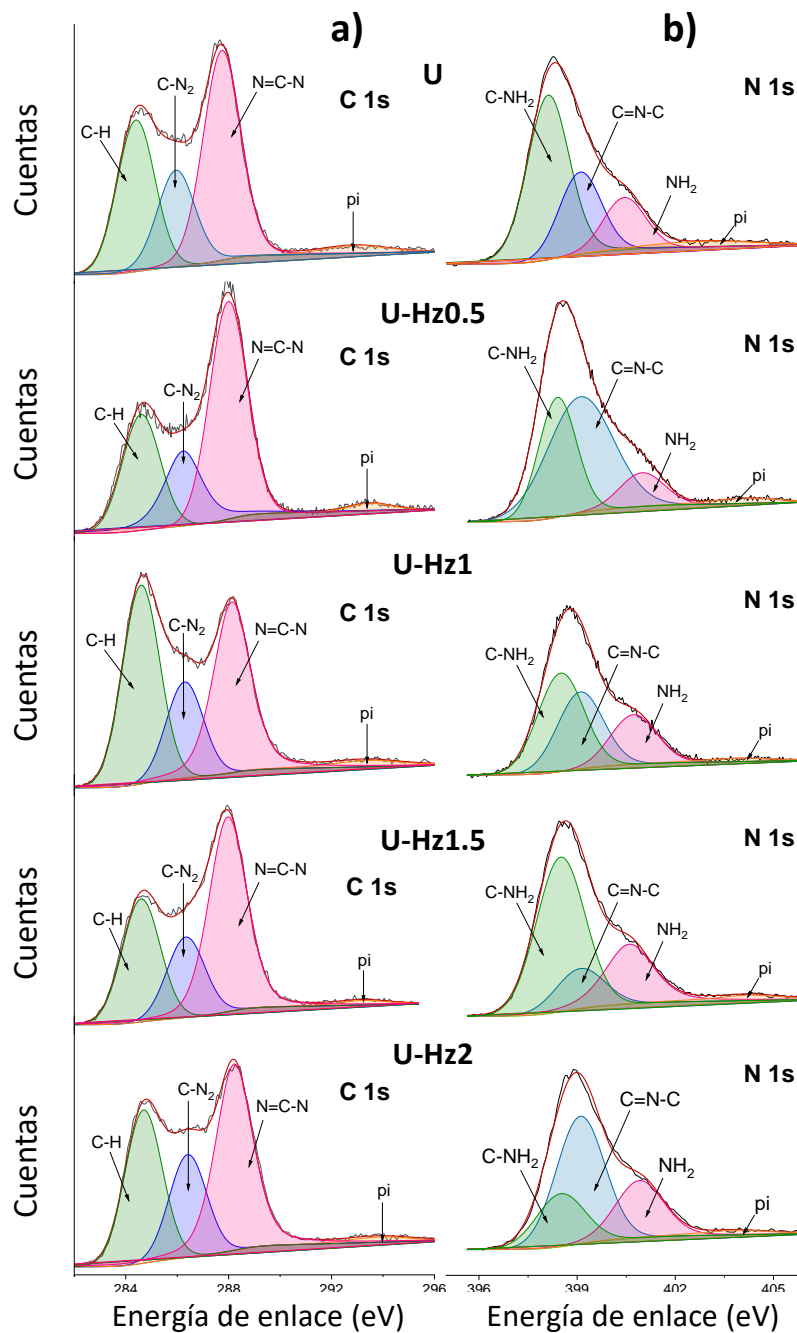


Figura 26. Espectros XPS de a) C 1s y b) N 1s para g-C₃N₄ no modificado (U) y modificado (U-Hz0.5, U-Hz1, U-Hz1.5 y U-Hz2).

Las relaciones C/N, estimadas mediante el área bajo la curva de los picos ajustados del análisis XPS, siguen el siguiente orden: U-Hz1 > U-Hz2 > U-Hz1.5 > U-Hz0.5 > U, presentadas en la [Tabla 9](#). La relación C/N para las muestras U y U-Hz0.5 concuerdan con el valor teórico reportado (0.75) para el g-C₃N₄ [40], pero para los otros materiales (U-Hz1 > U-Hz2 > U-Hz1.5), la relación es mayor que el valor teórico estimado, lo que sugiere una tendencia a que la cantidad de nitrógeno disminuya con el grado de apilamiento. Esto sugiere que los anillos aromáticos de carbono-nitrógeno posiblemente no estaban saturados, lo que da lugar a la generación de vacancias de nitrógeno, como lo han informado otros autores [172, 180]. Jin Cao et al. [181] sintetizó g-C₃N₄ con vacancias de nitrógeno a través de una segunda calcinación en una atmósfera de hidrógeno. La tasa de degradación de la rodamina b por el g-C₃N₄ con vacancias de nitrógeno fue aproximadamente 8.3 veces mayor que la del g-C₃N₄ sin modificar. Hui Liu et al. [57] obtuvo nanoláminas de g-C₃N₄ con vacancias de nitrógeno mediante policondensación térmica asistida por sales fundidas. Las nanoláminas de g-C₃N₄ con vacancias de nitrógeno exhibieron una mejor hidrofiliidad y una energía de brecha prohibida menor. Como consecuencia, el g-C₃N₄ con vacancias de nitrógeno exhibió una tasa en la producción fotocatalítica de H₂ 8.8 veces mayor que la del g-C₃N₄ libre de vacancias.

5.1.5 Estudio de fotoluminiscencia del g-C₃N₄

Para estudiar la generación de vacancias de nitrógeno por el uso de hidracina durante la polimerización, se llevó a cabo el estudio de la fotoluminiscencia del material g-C₃N₄ sin modificar y el de los modificados ([Figura 27-a](#)). Los espectros de PL de las muestras bajo una energía de excitación óptica máxima de 3.35 eV, exhibieron un desplazamiento hacia energías más bajas y una disminución de la intensidad en los espectros de emisión. Adicionalmente, a la excitación máxima de 3.35 eV, la absorción medida por reflectancia difusa es similar para materiales g-C₃N₄ no modificados y modificados. Para el material U, el espectro PL exhibe una emisión máxima en la región azul (a 2.59 eV) con una cola de baja energía que se extiende hasta 1.6 eV. La emisión azul característica de los materiales g-C₃N₄ no modificados se ha atribuido a los excitones generados en el anillo de s-heptiazina [182]. A medida que aumenta el grado de apilamiento de g-C₃N₄, la emisión máxima se desplaza

hacia el rojo en $\sim 0.27, 0.47, 0.56$ y 0.59 eV para los materiales U-Hz0.5, U-Hz1, U-Hz1.5 y U-Hz2, respectivamente. El espectro de corrimiento al rojo observado podría atribuirse a cambios estructurales en g-C₃N₄ a medida que crece durante la síntesis, debido a la posible generación de vacancias de N, como sugirió XPS (Figura 4), causado por la generación de NH₃ durante la síntesis [182, 183].

Además, la baja emisión observada en los materiales U-Hz0.5, U-Hz1, U-Hz1.5 y U-Hz2 es $\sim 6.9, 14.6, 25.0$ y 34.5 veces menor que el material U. Esta enorme extinción de la emisión junto con el corrimiento hacia energías más bajas (corrimiento hacia el rojo) en la emisión de PL observado en el g-C₃N₄ modificado puede atribuirse a la inhibición de la recombinación radiativa de electrones y huecos fotogenerados [182, 184], lo cual se sugiere para lograr una mejor separación de los portadores fotogenerados causados por la captura de los portadores de carga por estados de defecto.

Las Figuras 27 b-f, muestran los espectros de PL deconvolucionados de cada material para extraer los diferentes componentes de emisión del amplio espectro de PL, realizados a su máxima excitación correspondiente. g-C₃N₄ (U) sin modificar presenta tres picos gaussianos centrados en $2.77, 2.59$ y 2.36 eV. Las tres principales bandas de transición radiativa corresponden a δ^* y π^* en la banda de conducción al estado de par solitario del N a la banda de valencia y π^* en la banda de conducción a π en la banda de valencia, respectivamente [182-184].

Para los materiales g-C₃N₄ modificados (U-Hz0.5 y U-Hz1), presentan tres bandas de emisión a $2.77, 2.57$ y 2.28 eV, siendo la banda a 2.28 eV de alta contribución. Sin embargo, para el material U-Hz1 una banda adicional centrada en 2.04 eV, es la emisión predominante, la cual ha sido asociada a estados de defectos, como vacancias de N [182, 184, 185]. Las muestras U-Hz1.5 y U-Hz2 exhiben solo dos bandas de emisión a 2.77 eV, de baja intensidad, y a 2.04 eV, la de gran emisión. La posible generación de vacancias de N sugerida por la emisión de PL está de acuerdo con una alta relación C/N en muestras U-Hz1.5 y U-Hz2.

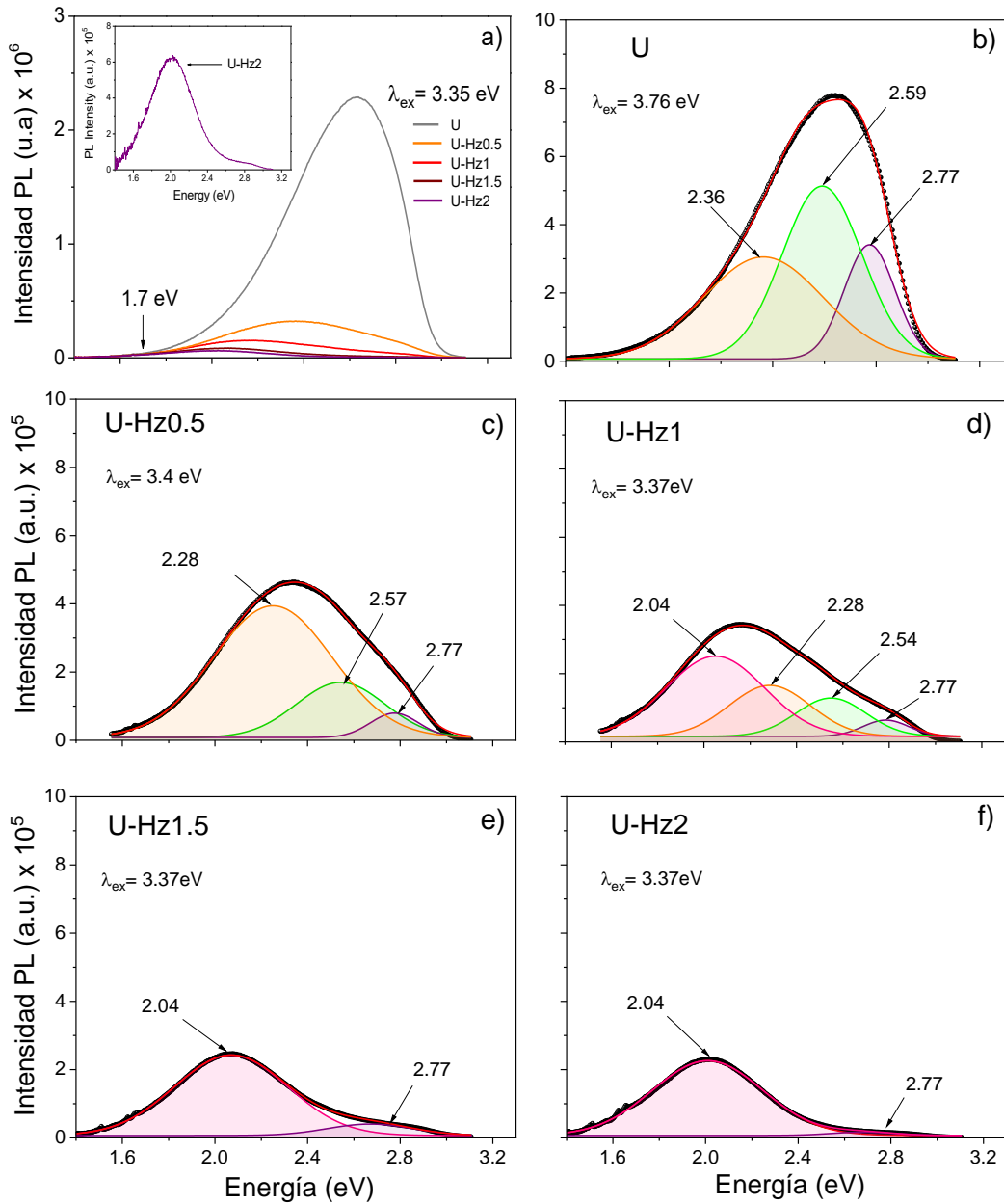


Figura 27 a) Espectros PL de g-C₃N₄ no modificado y modificado bajo una energía de excitación de 3.35 eV. El recuadro muestra una vista ampliada del espectro PL de U-Hz2.

b-f) Espectro PL deconvolucionado (gaussiano) de g-C₃N₄ no modificado y modificado obtenido bajo diferentes energías de excitación.

Las vacancias de nitrógeno pueden explicar la disminución de la E_g y el cambio en el borde de absorción hacia la región visible, observado por DRS, como se muestra en la Figura 25

para este g-C₃N₄ modificado. Ya que los estados de defecto (vacancias de N) se encuentran por debajo de la banda de conducción del g-C₃N₄, es decir dentro de la brecha de energía prohibida, lo que requiere una energía menor para excitar un e⁻ desde la BV a los estados de defecto.

5.1.6 Análisis de superficie del g-C₃N₄

En la [Figura 28](#), los espectros FTIR de los g-C₃N₄ modificadas muestran que la estructura de enlace fue similar entre todos los materiales. Los picos anchos a 3198 cm⁻¹ pertenecen a las vibraciones de estiramiento del N-H de los grupos amino terminales [\[125\]](#). Las bandas de absorción a 808 y 886 cm⁻¹ son características de los modos de flexión de los anillos de tris-s-triazina [\[50, 162\]](#). Las vibraciones de estiramiento de los heterociclos aromáticos C-N se observan a 1231, 1314 y 1402 cm⁻¹ [\[127\]](#), mientras que los picos a 1553 y 1631 cm⁻¹ se atribuyen a las vibraciones de estiramiento C=N [\[125, 162\]](#). Los picos a 3452, 1454 y 1175 cm⁻¹ están relacionados con la presencia de grupos -OH, pero es difícil determinar las proporciones de OH presentes en cada muestra debido al solapamiento con otras bandas. En esta línea, se sabe que la topografía y la composición química de la superficie, al igual que los grupos hidroxilo, mejoran la hidrofiliidad de los materiales y la interacción de la superficie con las moléculas de agua en medios polares [\[186-188\]](#). Los resultados se muestran en la [Figura 29](#). El valor de WCA aumentó siguiendo el orden U-Hz1 < U-Hz0.5 < U-Hz1.5 < U-Hz2, observándose que el material U-Hz1 presenta el valor de WCA más pequeño. Considerando que las superficies son hidrofóbicas cuando el valor de WCA es > 90° e hidrofílicas cuando es < 90°, ninguno de los materiales es puramente hidrofóbico. Sin embargo, el U-Hz1 es el material más hidrofílico, probablemente debido a un equilibrio entre la rugosidad de la superficie y la presencia de grupos -OH observados por FTIR ([Figura 28](#)).

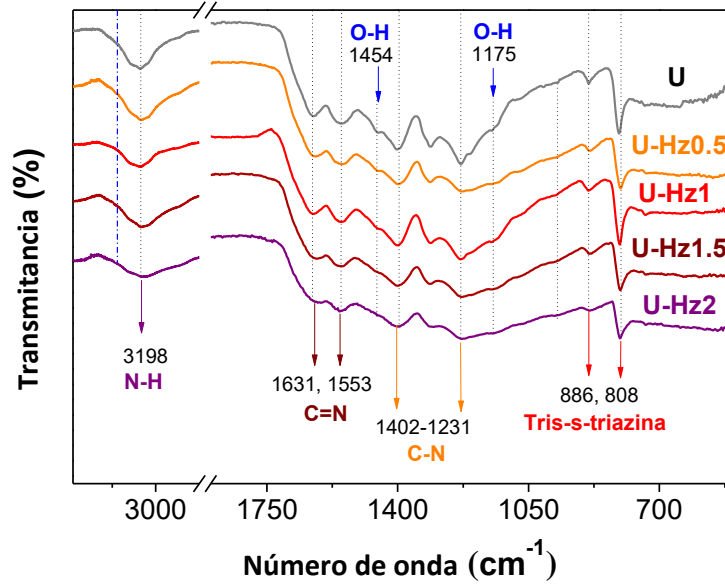


Figura 28. FTIR del g-C₃N₄ sin modificar y modificado en presencia de diferentes contenidos de hidracina.

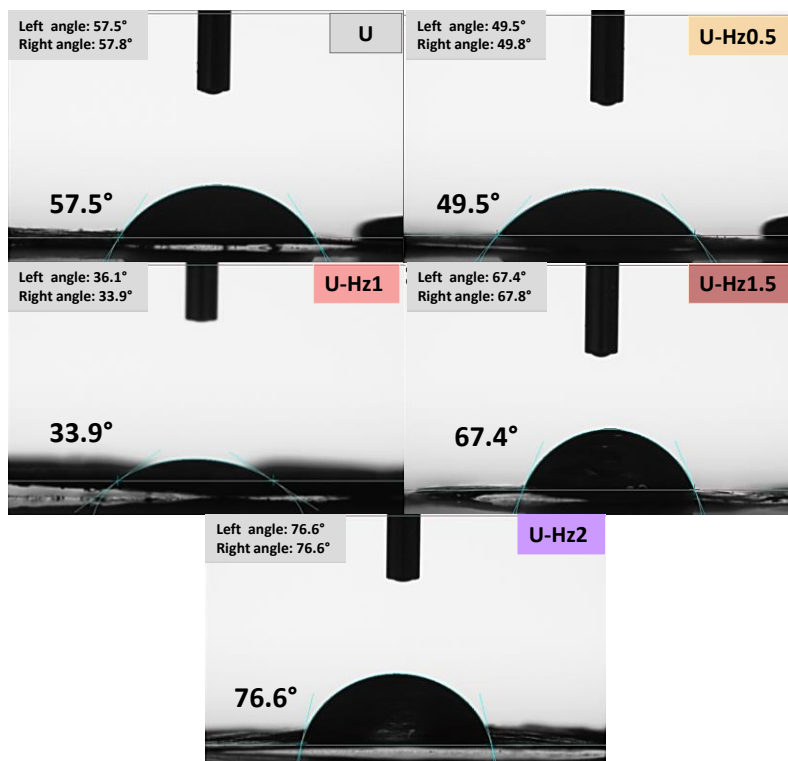


Figura 29. Mediciones del ángulo de contacto con el agua (WCA) de una gota de agua en el g-C₃N₄ no modificado y modificado en presencia de diferentes contenidos de hidracina.

Por otro lado, el punto de carga cero (PZC) se refiere al pH al cual la densidad de carga eléctrica en la superficie del semiconductor ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) es igual a cero [189]. Utilizando el método de equilibrio modificado por lote, el valor PZC del material U fue 4.17 (Figura 30-a), lo que concuerda con el valor reportado [38, 190]. Para los materiales de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ modificados, el valor de PZC aumentó linealmente a medida que aumenta el grado de apilamiento, lo que se asoció indirectamente con el contenido de hidracina usado durante la síntesis (Figura 30-b).

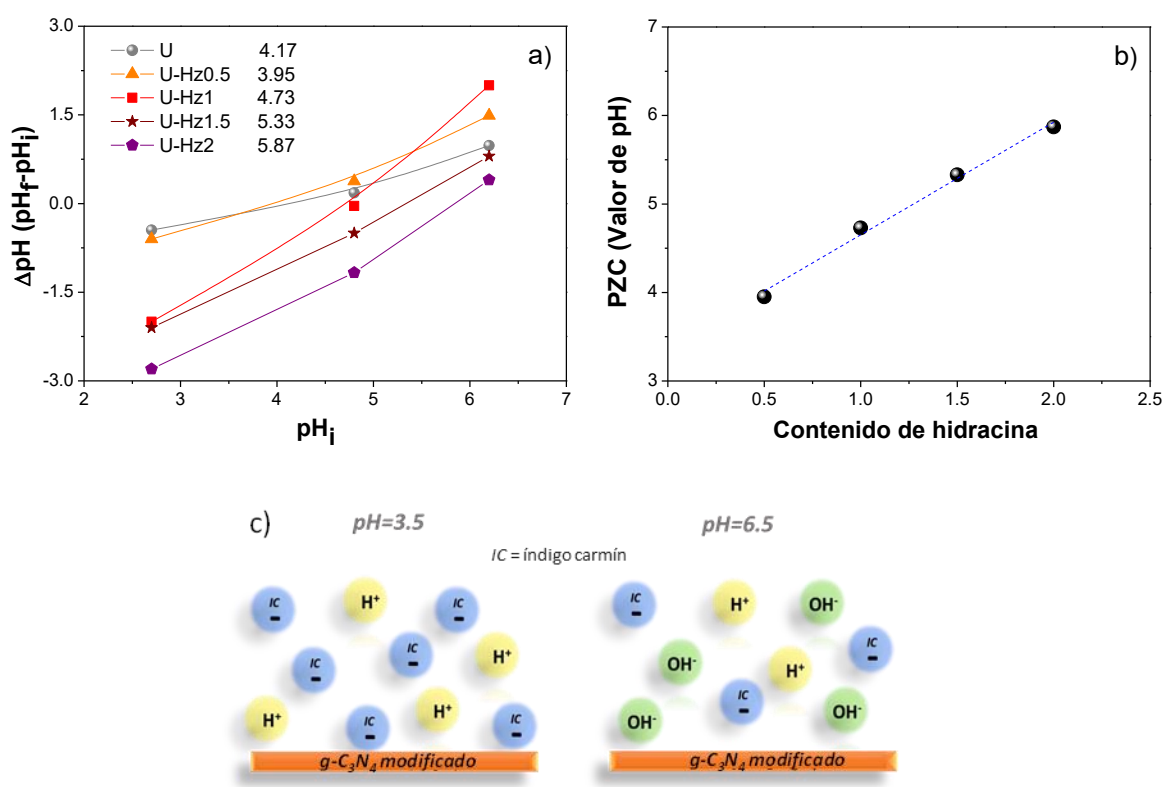


Figura 30. a) Punto de carga cero (PZC) para $g\text{-C}_3\text{N}_4$ sin modificar y modificado, b) comportamiento lineal de PZC en función del contenido de hidracina, y c) representación esquemática de la interacción de especies iónicas en solución con la superficie de los fotocatalizadores a $\text{pH}=3.5$ y 6.5 .

El valor de PZC es una propiedad superficial del material que afecta directamente la capacidad de adsorber moléculas aniónicas o catiónicas en la solución acuosa [38, 191].

Cuando el pH de la solución está por debajo del valor PZC del material, la superficie del semiconductor se carga positivamente (H^+); por lo tanto, la superficie favorece la adsorción electrostática de contaminantes cargados negativamente. Mientras que para $PZC < pH$ de la solución, se favorece la adsorción de contaminantes cargados positivamente (Figura 30-c). Los valores de PZC estuvieron entre 3.95 y 5.87, por lo tanto, la evaluación fotocatalítica en soluciones de pH ~3.5 y ~6.5 se realizó para indagar el papel de la adsorción electrostática. El carácter aniónico de la molécula de colorante IC sugiere que la adsorción debe verse favorecida a un pH= 3.5, donde la superficie de los g-C₃N₄ no modificados o modificados están cargadas positivamente. Por lo tanto, a un pH <5, las muestras menos hidrofílicas podrían incluso adsorber moléculas aniónicas.

5.1.7 Evaluación fotocatalítica en la Producción de H₂ del g-C₃N₄

Se evaluó la actividad fotocatalítica de todos los materiales g-C₃N₄ para la producción de H₂ en una solución (200 mL) etanol-agua 50:50 %vol., bajo irradiación de luz LED azul (emisión máxima $\lambda = 455$ nm). La Figura 31 presenta los perfiles de producción de H₂ en función del tiempo, usando el g-C₃N₄ modificado y no modificado (5 mg.) como fotocatalizador, así como la fotólisis de la solución (sin fotocatalizador) a 7 horas de irradiación. La velocidad de producción de H₂ generada durante la fotólisis es de 0.46 $\mu\text{mol h}^{-1}$, mientras que para los g-C₃N₄ preparados, la cantidad de H₂ generada es nula, tomándose en cuenta el valor de la fotólisis.

Diversos autores han reportado la actividad fotocatalítica del g-C₃N₄ entre 0.735-7.3 $\mu\text{mol h}^{-1}$ [57, 121, 136, 192, 193]. En este trabajo se observa que los g-C₃N₄ modificados y sin modificar no exhiben actividad fotocatalítica en la producción de H₂: Sin embargo, a pesar de la disminución de la E_g , de la capacidad de adsorción medida por el WCA (buena hidrofiliicidad de algunos materiales U, U-Hz0.5 y U-Hz1), la relación C/N, no se observa actividad fotocatalítica de los materiales g-C₃N₄ modificados y sin modificar.

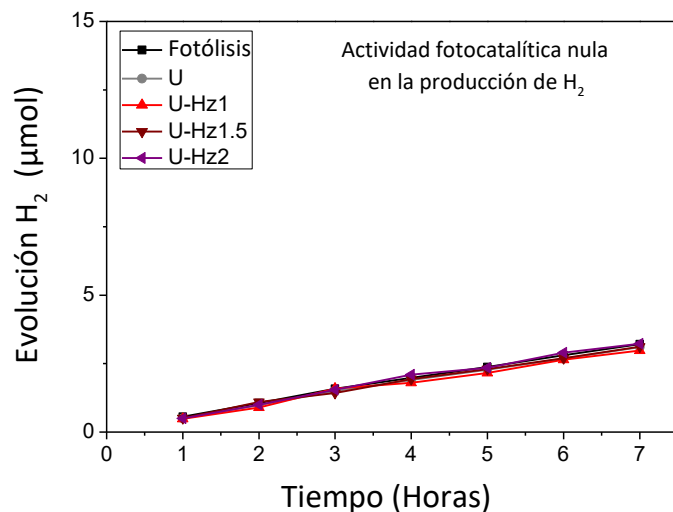


Figura 31. Perfiles de producción de H₂ en función del tiempo utilizando g-C₃N₄ modificado y no modificado como fotocatalizador.

El NH₃ generado in situ por la descomposición de la hidracina durante la síntesis del g-C₃N₄, condujo a variaciones en más de una de sus propiedades, incluyendo probablemente sus propiedades fotoelectroquímicas las cuales podrían explicarnos la nula actividad fotocatalítica en producción de H₂.

A pesar que los g-C₃N₄ modificados y no modificados no exhibieron actividad fotocatalítica para la producción de H₂, adicionalmente se estudia su desempeño fotocatalítico para la degradación del colorante IC.

5.1.8 Propiedades fotoelectroquímicas del g-C₃N₄

A través del análisis EIS se puede comprender la interface en los materiales g-C₃N₄ y las propiedades de recombinación de los portadores de carga relacionadas [58, 135]. El tamaño relativo del diámetro del semicírculo en el diagrama de Nyquist de EIS está asociado al tamaño de la resistencia de transferencia de carga en el material. Cuanto mayor sea la eficiencia de separación del par e^-/h^+ fotogenerado, menor será el diámetro del semicírculo del espectro de impedancia, por consiguiente, mejor será el efecto de separación de cargas y mejor será el rendimiento fotocatalítico [51, 59, 136]. En la Figura 32, no se observan grandes

cambios en la respuesta de los materiales U-Hz1 y U-Hz2 con la luz apagada y cuando la lámpara está encendida, debido a una alta resistencia a la transferencia de carga, lo que implica que se ve afectada la reacción de reducción para la producción de H₂, ya que exhiben una alta resistencia a la transferencia de carga a las moléculas reactantes.

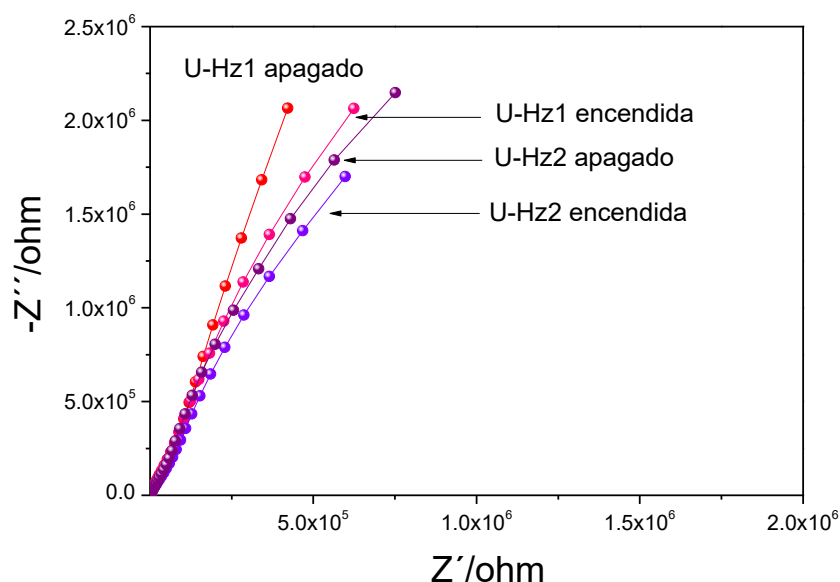


Figura 32. Gráficos de Nyquist obtenidos para los materiales U-Hz1 y U-Hz2 a un potencial de circuito abierto frente a Ag/AgCl en KClO₄ 0.03 M, en condiciones de oscuridad/luz.

La estructura de banda del semiconductor y su capacidad para realizar reacciones redox específicas, particularmente la disociación del agua, puede deducirse mediante la determinación del potencial de banda plana utilizando la técnica de Mott-Schottky (MS). Las gráficas de la técnica Mott Schottky de la Ec. 29 relaciona la capacitancia interfacial del semiconductor (C) con la concentración de carga del portador (N_q) y las otras constantes como la carga del electrón (q), la permitividad del vacío (ϵ_0), constante dieléctrica (ϵ), área del electrodo (A) y el potencial de banda plana (E_{fb}) [194]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_q} \left(E - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (\text{Ec. 29})$$

Trazando $1/C^2$ versus potencial (V), el potencial de banda plana se puede determinar a partir de la intersección de la sección lineal de los gráficos MS con el eje de potencial, si la pendiente del gráfico MS es positiva entonces es un semiconductor tipo n y si la pendiente es negativa será de tipo p . La Figura 33 a-b, muestra que las pendientes de los gráficos MS a diferentes frecuencias (20, 40 y 60 Hz), son positivas, lo que sugiere que los materiales U-Hz1 y U-Hz2 son semiconductores tipo n . De acuerdo con el potencial de banda plana estimado a partir de la intersección del eje del potencial y considerando la energía de brecha prohibida óptica (Figura A2), la posición del borde de la banda de conducción para cada material es independiente de la frecuencia utilizada. Siendo el borde de la banda de conducción para los materiales U-Hz1 y U-Hz2, aproximadamente -1.33 y -1.2 V vs. Ag/AgCl (-1.09 y -0.95 V vs. ENH), respectivamente (Figura 33 c). Por otro lado, la posición de la banda de valencia es de 0.66 V y 0.56 V vs. Ag/AgCl (0.90 y 0.84 V vs. ENH) para U-Hz1 y U-Hz2, respectivamente.

La banda de conducción de ambos materiales se encuentra en una posición adecuada para cumplir los requerimientos del potencial redox para la reducción del H^+ , donde el potencial redox del par es $E^\circ(H^+/H_2) = -0.41$ V (ENH, a pH=7), y para la oxidación del H_2O la posición de la banda de valencia de ambos materiales cumplen con los requerimientos del potencial redox del par $E^\circ(O_2/H_2O) = + 0.82$ V (ENH, a pH=7).

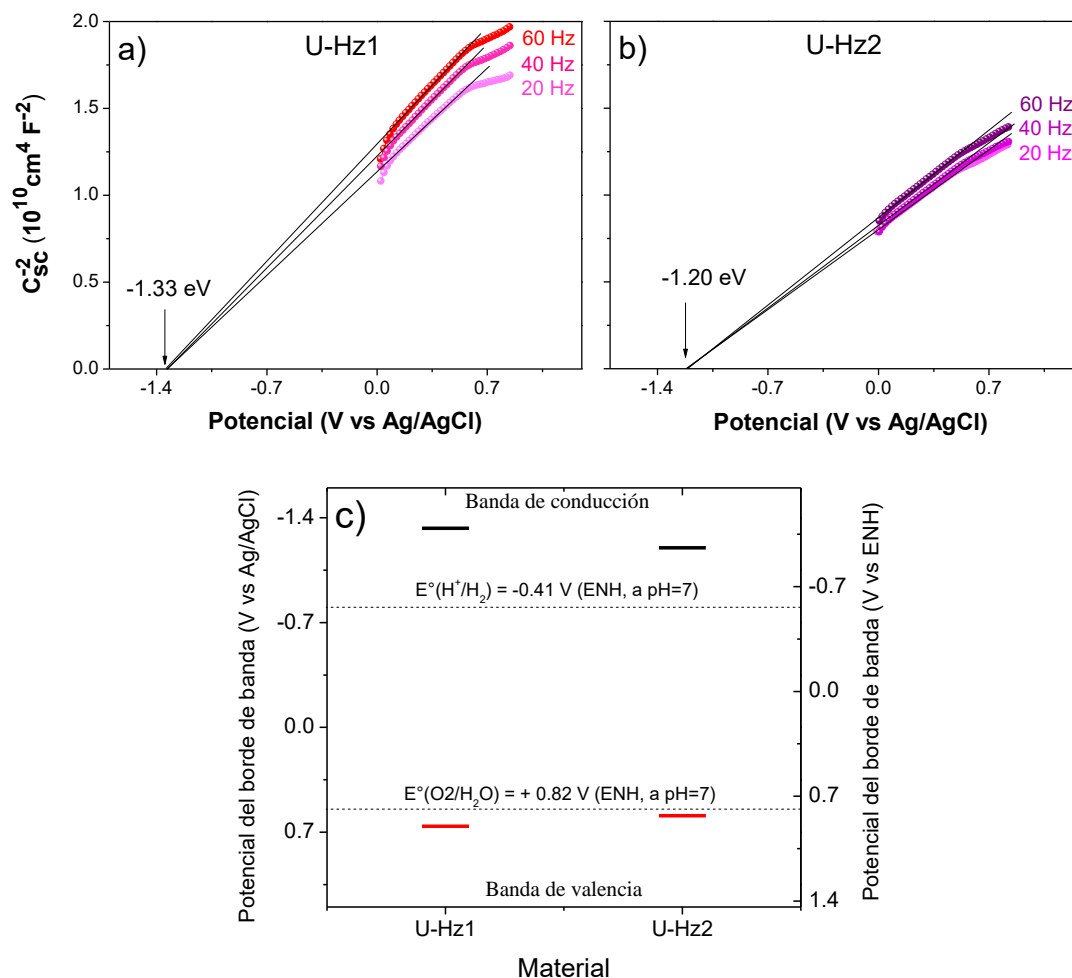


Figura 33. Gráficos de Mott-Schottky medido a 20, 40 y 60 Hz de los materiales a) U-Hz1 y b) U-Hz2, c) el potencial del borde de la banda para las películas de fotocatalizador.

A partir de la caracterización fotoelectroquímica, la nula fotoactividad en producción de H_2 de los materiales U-Hz1 y U-Hz2 se puede relacionar con (i) la ineficiente separación de los electrones y huecos fotogenerados, lo que induce una baja densidad de fotocorriente, y (ii) una alta resistencia a la transferencia de carga interfacial.

5.1.9 Evaluación fotocatalítica del g-C₃N₄ en la degradación del colorante *IC* del g-C₃N₄

Se evaluó la capacidad de adsorción del colorante y la actividad fotocatalítica de todos los materiales g-C₃N₄ para la fotodegradación de colorante *IC* a una concentración de 5 ppm, bajo irradiación de luz LED azul, a condiciones de pH= ~3.5 y ~6.5. Los dos valores de pH se seleccionaron para estudiar la interacción entre la humectabilidad, el PZC y su impacto en capacidad de adsorción. El espectro de absorbancia de la solución colorante *IC* (no mostrado) presenta un máximo a 610 nm debido al grupo indigoide y cuando la reacción de fotólisis se llevó a cabo bajo luz azul durante 4 h de reacción, dicho espectro no se alteró. La [Figura 34](#) y la [Figura A3](#) muestran espectros de absorbancia representativos de la solución *IC* a los dos valores de pH en función del tiempo de iluminación para todas las muestras preparadas. Para la muestra U, la absorbancia de *IC* permaneció casi sin cambios después de 80 min de iluminación a ambos valores de pH, lo que sugiere que el colorante *IC* se degradó ligeramente.

Mientras tanto, para la muestra U-Hz1, las bandas de absorbancia del colorante *IC* a 610 y 287 nm disminuyeron a medida que avanzaba el tiempo de irradiación ([Figura 34](#)); la absorbancia fue más significativa a un pH de 6.5. Ello sugiere que el colorante *IC* se degradó usando el g-C₃N₄ modificado por el proceso fotocatalítico. Además, la disminución de las bandas a 610 y 287 nm, fueron acompañadas por un aumento de una banda secundaria a 243 nm, generando un punto isobéptico a 251 nm ([Figura 34](#)). Analizando los espectros teóricos simulados de *IC*, ácido isatin sulfónico y ácido 2-amino-5-sulfobenzoico, calculados con TD-DFT, informados por A. Hernández-Gordillo et al. [[18](#)], la presencia de un punto isobéptico alrededor de 251 nm sugiere la formación de intermediarios como el ácido isatin sulfónico y ácido 2-amino-5-sulfobenzoico. Estos picos de absorbancia y la formación de ambos intermediarios han sido observados por otros autores [[18](#), [24](#), [68](#), [83](#)]. Las nuevas bandas de absorción y el punto isobéptico observados durante los experimentos de degradación sugieren que el colorante *IC* posiblemente se degradó en ácido isatin sulfónico y ácido 2-amino-5-sulfobenzoico como productos intermediarios después del proceso fotocatalítico utilizando g-C₃N₄ como material fotocatalizador.

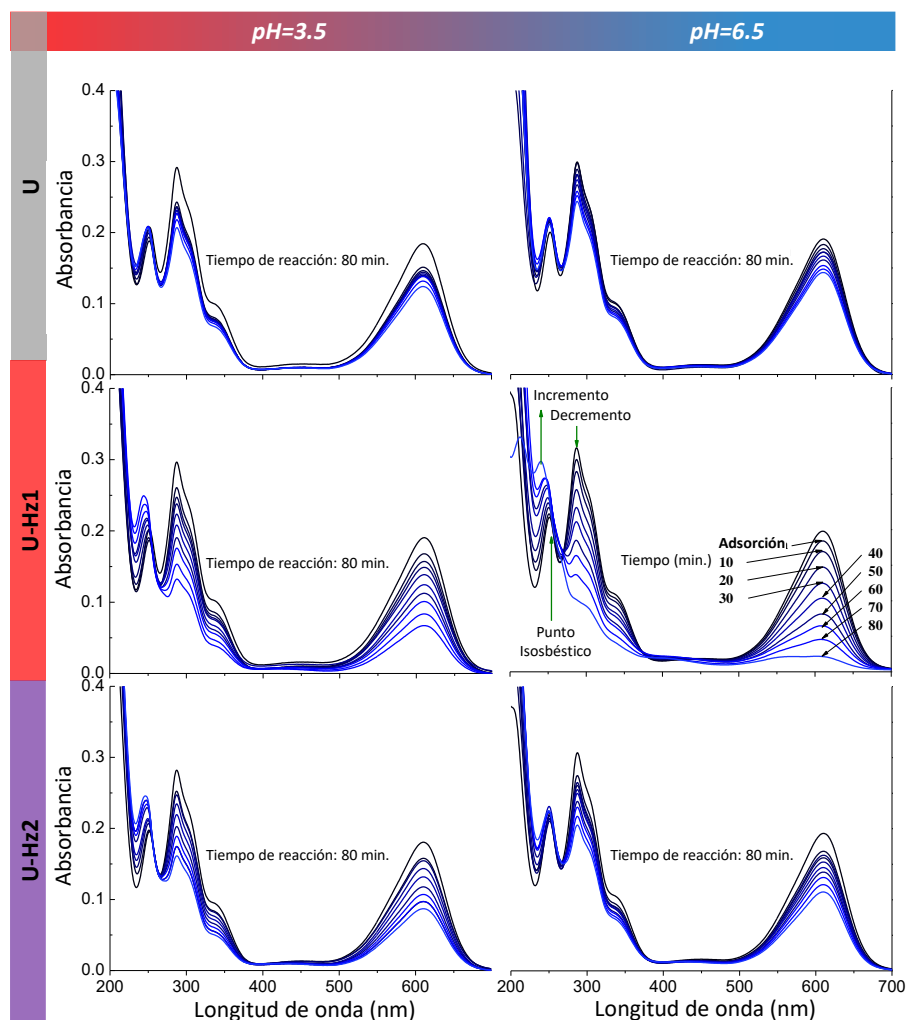


Figura 34. Espectros de absorbancia de 5 ppm del colorante *IC* en función del tiempo de irradiación de luz azul, utilizando 0.05 mg/mL de material U, U-Hz1 y U-Hz2 a pH= 3.5 y 6.5.

Las Figuras 35-a y 35-b muestran el perfil de concentración relativa del colorante *IC* (C/C_0) versus el tiempo, evaluados a los dos pH, ~3.5 y ~6.5, respectivamente. Se puede observar una tendencia similar para un pH = ~3.5 (Figura 35-a) y 6.5 (Figura 35-b), donde a ambos valores de pH el material más activo es el U-Hz1. De la Figura 35-a, se observa que el $g-C_3N_4$ no modificado (U) fue el material menos fotoactivo, alcanzando un porcentaje de degradación parcial de 27 % en 80 min, mientras que el material más activo fue el $g-C_3N_4$ modificado U-Hz1, presentando al mismo tiempo un 86 % de degradación parcial del *IC*. Se

obtuvieron los coeficientes de regresión 0.949, 0.937, 0.938, 0.915 y 0.923 para los materiales U, U-Hz0.5, U-Hz1, U-Hz1.5 y U-Hz2 tomando en cuenta una reacción de pseudo orden cero (donde la constante de velocidad cinética es independiente de la concentración del reactivo). Las constantes de velocidad cinética aparente (K_{app}) se obtuvieron a los dos pH, (Figura 36-a y 36-b). La Figura 36-b resume los porcentajes de adsorción junto con el valor K_{app} a pH = ~6.5 para todos los materiales g-C₃N₄ obtenidos, donde los valores de K_{app} se encuentran entre 1.4 y 5.2×10^{-2} ppm min⁻¹. Se observa que el material U sin modificar es el menos activo en la degradación del colorante IC, presentando un K_{app} de 1.4×10^{-2} ppm min⁻¹, a pesar de ser el material con mayor AS. La baja actividad se puede explicar por la baja capacidad para absorber la luz azul. Para los materiales U-Hz0.5 y U-Hz1 modificados, la fotoactividad aumenta alcanzando un K_{app} de 3.9 y 5.2×10^{-2} ppm min⁻¹, respectivamente, siendo 3.5 veces mayor con respecto al material U. La alta fotoactividad podría estar relacionada con diversos factores a) alta capacidad de absorción de luz azul, b) la presencia de defectos superficiales, c) la naturaleza más hidrofílica y d) el PCZ

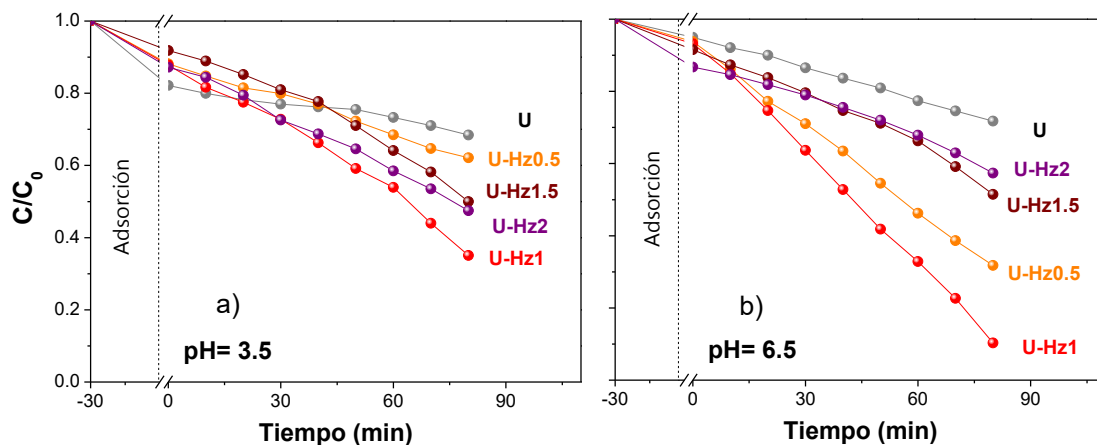


Figura 35. Gráfico de concentración relativa C/C_0 de colorante IC en solución en función del tiempo de irradiación de luz azul para el g-C₃N₄ no modificado y modificado a pH= a) 3.5 y b) 6.5.

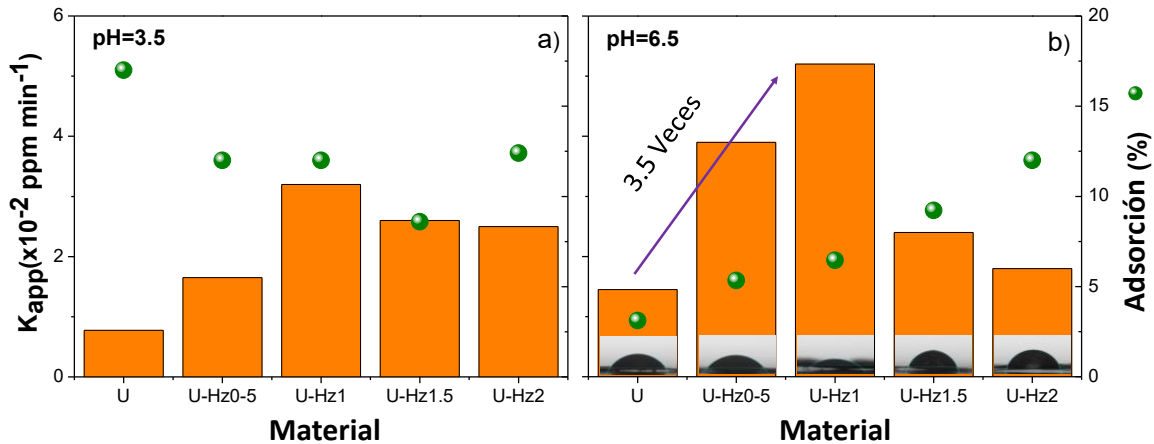


Figura 36. Capacidad de adsorción y constante de velocidad cinética aparente de la fotodegradación del colorante *IC* usando como fotocatalizador el $g-C_3N_4$ no modificado y modificado a pH= a) 3.5 y b) 6.5.

Además, la polimerización de $g-C_3N_4$ en altos contenidos de hidracina condujo a una disminución de la actividad (UHz1.5>U-Hz2). Aunque ambas muestras pueden absorber luz azul, tener vacancias de nitrógeno y PZC adecuado para absorber el colorante *IC* más aniónico, el decremento en la fotoactividad parece estar relacionado con la baja hidrofiliidad. La tasa de degradación más significativa se obtuvo para las muestras con menor WCA (U-Hz1), lo que confirma que el parámetro de hidrofiliidad afecta directamente las interacciones de la superficie de los materiales con los contaminantes adsorbidos, lo que se sugiere que afecta el comportamiento de la actividad fotocatalítica.

Es común modificar la propiedad fotocatalítica de los materiales para aumentar la absorción óptica visible o reducir la energía de banda prohibida [131, 195, 196]. Sin embargo, se espera que cambie más de una propiedad cuando se agregan agentes modificadores durante la síntesis del material fotocatalítico. En este caso, el NH_3 generado in situ por la descomposición de la hidracina en la síntesis del $g-C_3N_4$ condujo a variaciones en la estructura de apilamiento interplanar, la morfología, la relación C/N (lo que significa diferentes fracciones de vacancias de N en la superficie), AS, y E_g , que individualmente no pudieron explicar las diferencias obtenidas en el porcentaje de degradación del colorante *IC*. Por lo tanto, en este trabajo, evaluamos otro conjunto de propiedades de superficie que

también se ha informado que desempeñan un papel esencial en la respuesta fotocatalítica [38, 197].

El PZC aumentó linealmente con el contenido de NH_3 generado in situ por la descomposición de la hidracina (Figura 30-b), pero no se observó una variación lineal ni para la capacidad de adsorción en ambos valores de pH ni para la respuesta fotocatalítica. Las razones por las que el valor de PZC no se correlacionó con el porcentaje de degradación pueden ser: podrían existir algunos contaminantes con carga neutra y la fotodegradación de contaminantes con carga neutra da como resultado la producción de especies cargadas, lo que afectará la selectividad de adsorción de los fotocatalizadores [70, 189]. La superficie cargada inhibe la degradación consecutiva de los intermediarios con la misma carga. Sin embargo, pudimos identificar que las diferencias en la adsorción observadas en los dos valores de pH siguen una tendencia exponencial con el AS, Figura 37.

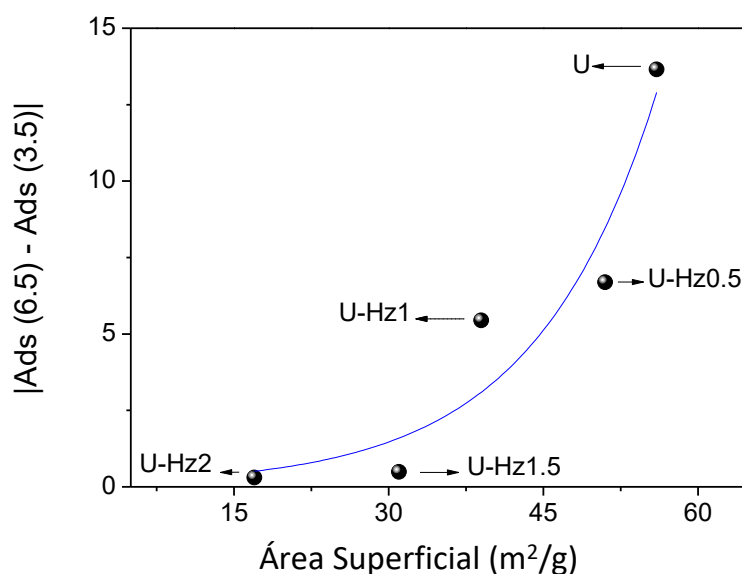


Figura 37. Gráfico de diferencias en la adsorción a pH=3.5 y 6.5 frente al AS de los fotocatalizadores $\text{g-C}_3\text{N}_4$ no modificados y modificados.

Durante los experimentos fotocatalíticos, observamos una diferencia cualitativa en la capacidad de dispersión de los polvos del $\text{g-C}_3\text{N}_4$ en la solución. Así, la WCA de las muestras se midió a pH= 2.7, 4.8 y 6.3. Los resultados indican que el U-Hz1 tiene el mínimo WCA, i.

e. es la muestra con un mayor carácter hidrofílico, presentando también la mayor K_{app} en ambos valores de pH.

En resumen, la adición de hidracina durante la síntesis de $g-C_3N_4$ provocó variaciones en varias propiedades estructurales, morfológicas, optoelectrónicas, superficiales y fotocatalíticas. Un complejo equilibrio entre ellos define el material con la mejor respuesta fotocatalítica para la degradación del colorante *IC*. Juntando los diferentes factores que influyen en la respuesta fotocatalítica, se esperaba que el porcentaje de degradación o constante de velocidad cinética aparente: (i) aumentara con AS, (ii) aumentara con la reducción de la banda prohibida óptica, y (iii) aumentara con la capacidad de adsorción medida por el WCA (se podría humedecer más superficie y, por lo tanto, se podrían adsorber más moléculas de *IC*). En la **Figura 36** se muestra la gráfica del porcentaje de degradación vs producto $AS/(WCA \cdot Eg)$, donde se puede observar que para ambos valores de pH se alcanza el máximo porcentaje de degradación para las muestras con un valor máximo de este producto (U-Hz1), que proporcionan un factor paramétrico para seleccionar los materiales.

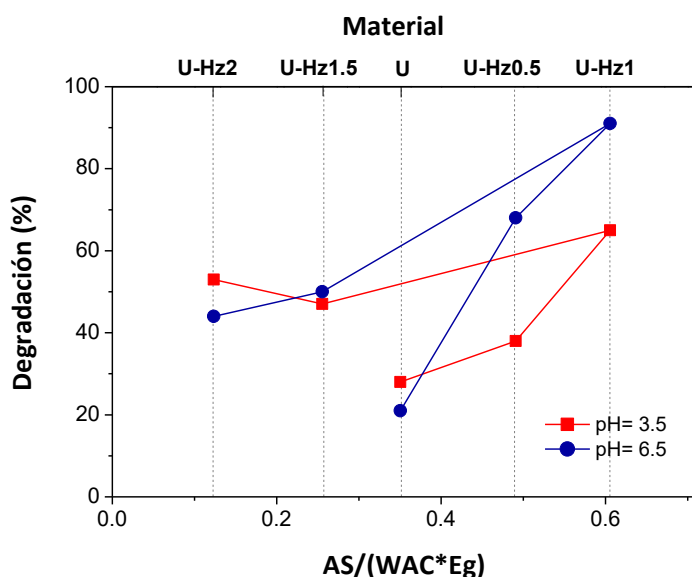


Figura 38. Gráfico del porcentaje de degradación del colorante *IC* frente al producto $AS/(WCA \cdot Eg)$ a pH=3,5 y 6,5 para fotocatalizadores $g-C_3N_4$ no modificados y modificados.

Segunda sección

5.2 CdS en nanoesferas y nanofibras

A continuación, se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas por diversas técnicas: DRX para identificar la fase cristalina de los materiales, SEM para estudiar la morfología de los CdS, BET con el fin de obtener el área superficial, FTIR para obtener los grupos funcionales presentes en la superficie del CdS, DRS para analizar la absorción de los materiales y determinar la energía de brecha prohibida a través de la aproximación de KubelkaMunk, PL para analizar la recombinación radiativa del CdS, análisis de impedancia (EIS) para estudiar la resistencia de la transferencia de carga en el material y utilizando la técnica de Mott-Schottky (MS) se estudió la estructura de banda de los polvos de CdS obtenidos por el método solvotermal, usando una relación de H₂O:BtOH:EN de 10:30:60 vol. % (rico en etilendiamina, EN) y 9:90:1 vol. % (rico en butanol, BtOH). También se presentan los resultados de la evaluación fotocatalítica en los procesos de producción de H₂.

5.2.1 Estructura Cristalina del CdS

En la [Figura 39](#) se exhiben los patrones de DRX de los materiales de CdS sintetizados por el método solvotermal en un ambiente rico en butanol (BtOH) **CSB-Z** o en etilendiamina (EN) **CSE-Z** a diferentes temperaturas (**Z** = 90, 110 y 130 °C). Para los materiales sintetizados en BtOH ([Figura 39-a](#)) a diferentes temperaturas (CSB-90, CSB-110 y CSB-130) exhiben tres picos anchos de difracción en aproximadamente 26.6, 43.9 y 51.8 ° en 2θ, correspondientes a los planos de difracción (111), (220) y (311) respectivamente, que están asociados con la fase cúbica del CdS (JCPDS No. 10454) [34, 141]. Mientras que para los materiales sintetizados en EN (CSE-90, CSE-110 y CSE-130) exhiben picos de difracción en aproximadamente 24.8, 26.7, 28.5 , 36.9 , 43.7, 48.1 y 52.2 ° en 2θ, correspondientes a los planos de difracción (100), (002) , (101) , (102) , (110) , (103) y (112) respectivamente ([Figura 39-b](#)), que están asociados con la fase hexagonal (Wurzita) del CdS (JCPDS No. 411049) [150] [34].

Se calculó la relación de la intensidad relativa de los planos (111) vs (220) de los materiales preparados en BtOH, observando que la relación de la intensidad de los picos decrece a

medida que aumenta la temperatura de tratamiento, lo que sugiere que a menor temperatura se favorece el crecimiento preferencial del plano (111). Resultados similares se observan para los CdS sintetizados en *EN*, a menor temperatura se observa una mayor relación de la intensidad de los planos (002) vs (100), sugiriendo un crecimiento preferencial a lo largo del eje-c de la estructura hexagonal que es direccionado por la presencia de la plantilla de *EN*. Estos resultados nos sugieren baja cristalinidad o un menor tamaño de cristal al aumentar la temperatura de tratamiento [53]. Al variar la relación de volumen H₂O:BtOH:EN, favoreciendo el uso de solvente BtOH o de la plantilla EN se puede orientar la estructura cristalina del CdS hacia la fase cúbica o hexagonal [34, 35, 198].

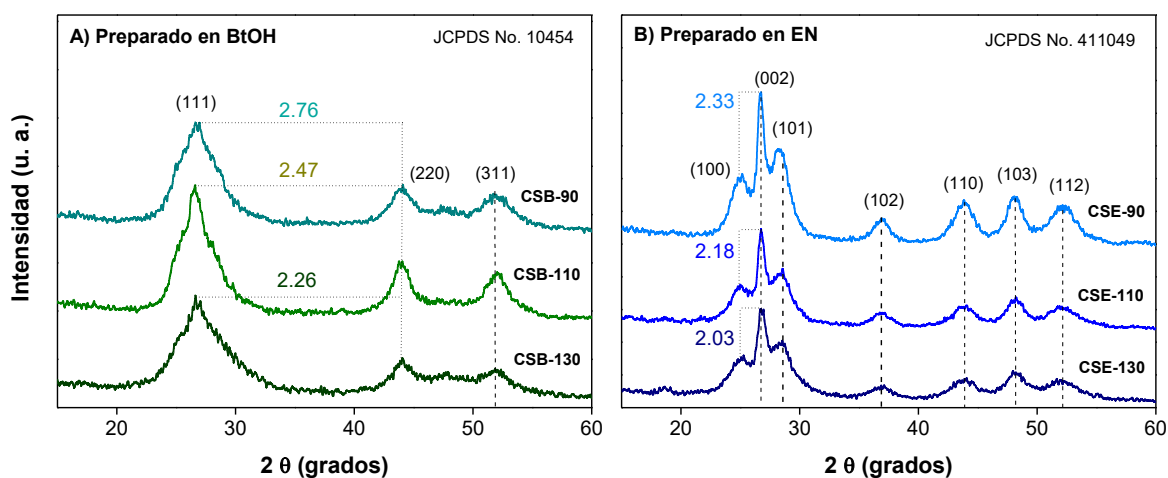


Figura 39. Patrones de difracción de rayos X del CdS preparadas por el método solvotermal a) en BtOH y b) en *EN*.

5.2.2 Morfología del CdS

Las diferencias en la morfología de los materiales CdS dependen fuertemente de la relación del solvente utilizado durante la síntesis, donde para los CdS en fase cúbica (**CSB-Z**) se obtiene una morfología en forma de nanoesferas de dimensiones entre 400-1200 nm de diámetro. En los tres casos CSB-90, CSB-110 y CSB-130, las partículas esféricas se aglomeran formando micropartículas más grandes, de dimensiones entre 400-700 nm, 400-900 nm y de 400-1200 nm respectivamente (Figura 38-a). Para los materiales CdS en fase hexagonal; CSE-90, CSE-110 y CSE-130 exhiben morfologías en forma de nano-fibras con

dimensiones entre 100 a 150 nm de longitud y diámetros de 6 a 10 nm. Para el material CSE-90, las nanofibras están interconectadas formando aglomerados en forma de algodón con fibras separadas entre sí. Al aumentar la temperatura de síntesis las nanofibras son aglomeradas en los materiales CSE-110 y CSE-130, volviéndose más aglomeradas y más gruesas (Figura 40-b).

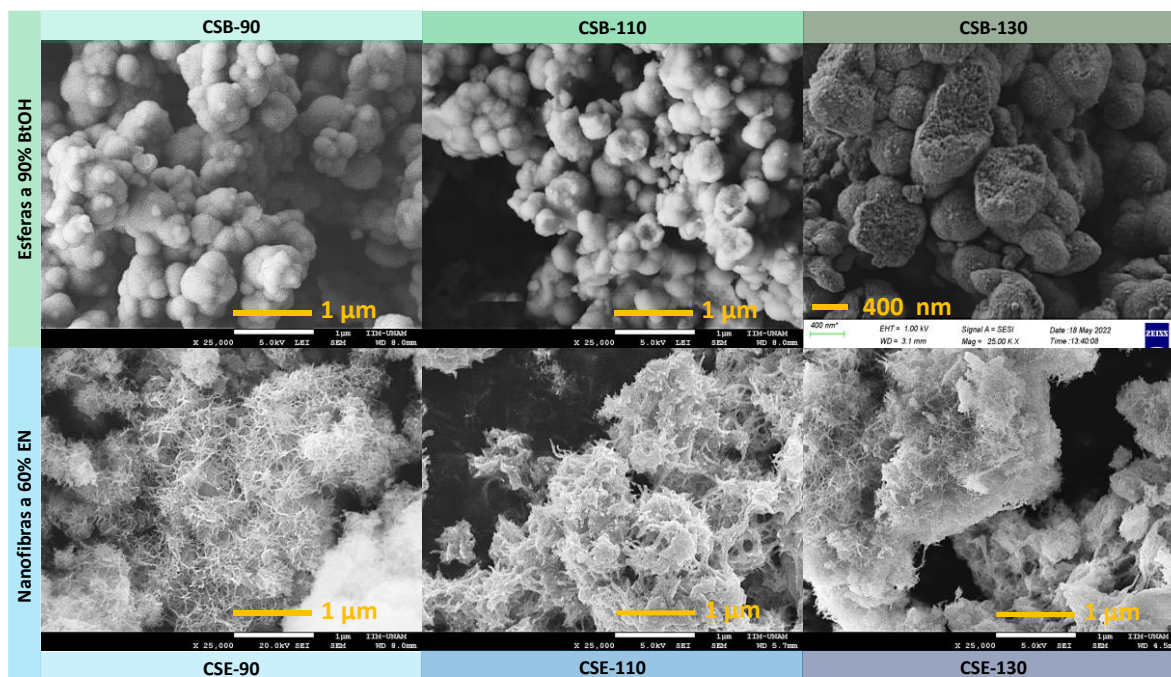


Figura 40. Micrografías SEM del a) CdS en BtOH y b) CdS en EN.

Las diferencias en las morfologías de los CdS en fase cúbica y hexagonal, se puede explicar por los diversos factores que influyen fuertemente durante el proceso de síntesis: a) el tipo de solvente orgánico (BtOH y EN), b) la relación del volumen de los solventes H₂O:BtOH:EN, c) las propiedades fisicoquímicas de los complejos precursores de cadmio y azufre, y d) la concentración de especies químicas (Cd²⁺ y S²⁻).

Utilizando BtOH como solvente principal, los iones Cd²⁺ permanecen en la solución y debido a que el CS₂ es no polar, no se disuelve en BtOH, el CS₂ forma nanoesferas aisladas, las cuales reaccionan con los iones Cd²⁺ formando partículas nanoesféricas del CdS de fase cúbica.

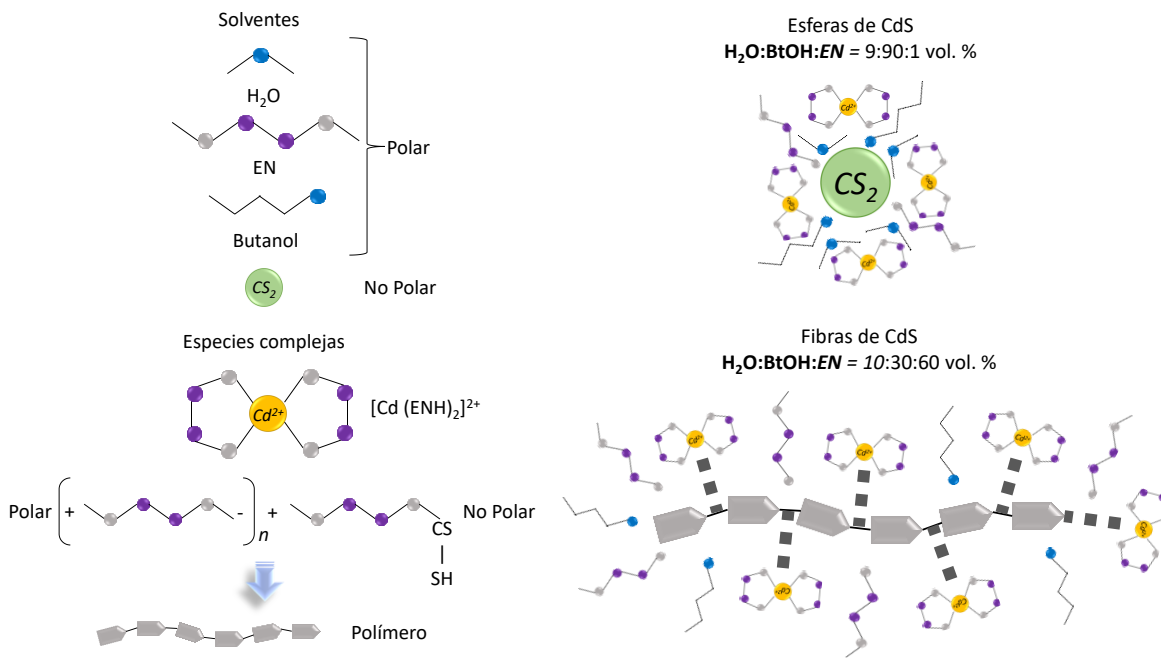


Figura 41. Esquema de formación de especies complejas en mezcla de disolventes Agua:Butanol:Etilendiamina.

Cuando se usa *EN* como solvente, la *EN* se disocia en el agua formando el ión ENH^+ , el cual reacciona con los iones Cd^{2+} formando el complejo $[Cd(ENH)_2]^{2+}$. Además, la ENH^+ reacciona con el CS_2 no polar formando una gran estructura polimérica lineal $[\pm HNCH_2CH_2NHCS^\pm]_n$ [34, 199, 200], ver Figura 41. Al aumentar la temperatura (90, 110 y 130 °C), el polímero $[\pm HNCH_2CH_2NHCS^\pm]_n$ se descompone junto con la estructura polimerizada para liberar iones S^{2-} , que reaccionan con el complejo $[Cd(ENH)_2]^{2+}$ y conducen a la formación del $CdS(EN)_{0,5}$ complejo a lo largo de la estructura lineal polimérica, formando nanofibras. Durante este proceso de crecimiento, debido a la baja estabilidad del complejo $CdS(EN)_{0,5}$, continúa descomponiéndose en CdS -hexagonal (Figura 42), donde parte del ligando *EN* permanece unido a los iones Cd^{2+} de la superficie de las nanofibras de CdS [34, 201, 202].

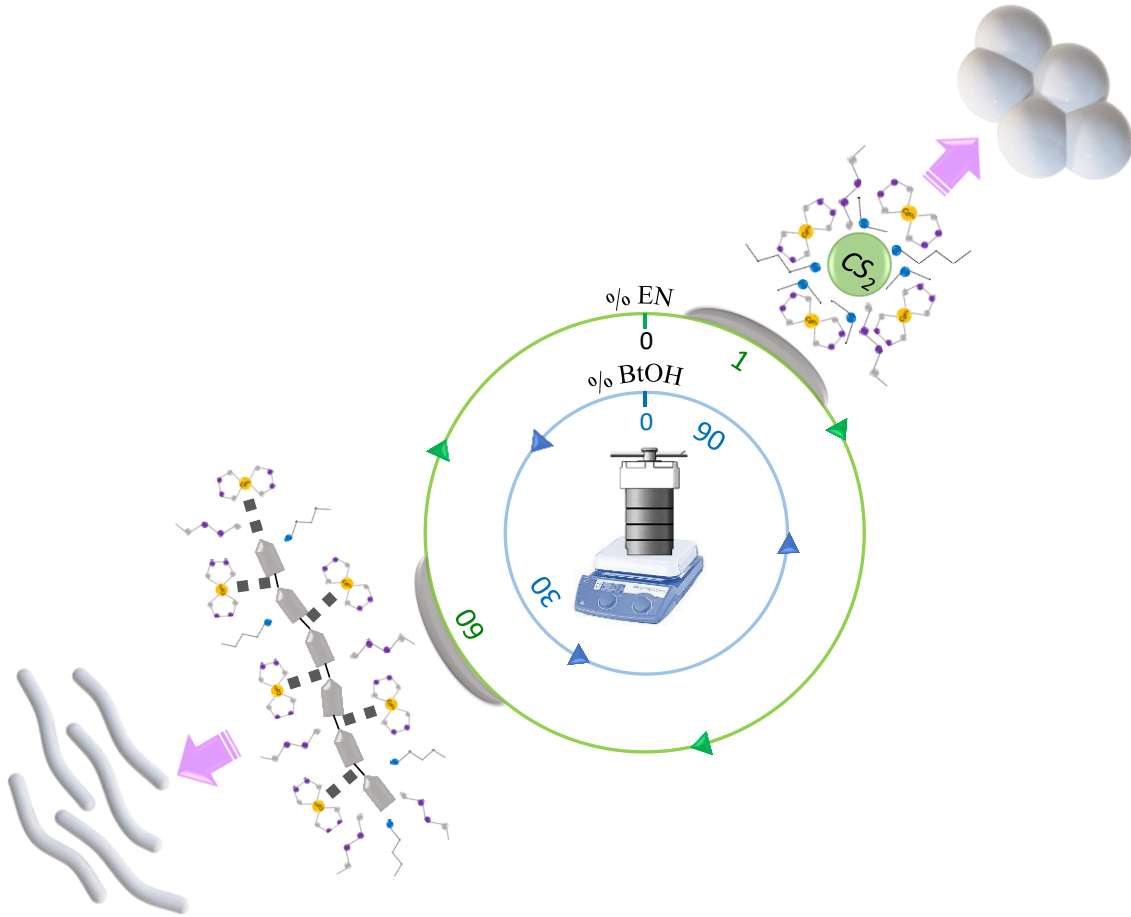


Figura 42. Esquema de la formación de esferas y nanofibras-del CdS en función de la relación volumétrica de H₂O:BtOH:EN.

El tipo de morfología impacta directamente en el área superficial (AS) de los materiales. El AS de las nanoesferas es de 39, 35 y 20 m²/g, para los semiconductores CSB-90, CSB-110 y CSB-130 respectivamente y en el caso de las nanofibras: CSE-90, CSE-110 y CSE-130 el AS es de 107, 96 y 86 m²/g, respectivamente [203]. En ambos casos, a medida que aumenta la temperatura de síntesis se disminuye el AS de los materiales, debido a que las nanoesferas se encuentran más aglomeradas formando esferas más grandes y las nanofibras son más gruesas.

5.2.3 Análisis superficial del CdS (FTIR)

Los espectros de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las esferas de CdS (Figura 43-a) exhibieron bandas de absorción a 3170, 1657 y 1525 cm^{-1} que se atribuyen a las vibraciones de estiramiento del enlace hidroxilo (-OH) en su superficie [52]. También se exhibió una pequeña banda a 2858 cm^{-1} relacionada con las vibraciones de estiramiento del enlace C-H [137]. Las bandas de absorción a 1310-1000 y 825 cm^{-1} están asociadas a las vibraciones de C-N y C=N, respectivamente [52]. Las bandas de absorción ubicadas a 1094 y 620 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del sulfato adsorbido (SO_4^{2-}) y del enlace CdS, respectivamente [139]. Finalmente, los picos situados a 1525 y 1275 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (CO) [141]. Para las nanofibras del CdS (Figura 43-b), también se detectaron las bandas vibracionales de los enlaces C-N y C=N, SO_4^{2-} y CdS. Adicionalmente, se exhibió solo la banda de absorción a 1657 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace -OH [118], así como las bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los grupos -NH y -NH₂ [34]. Estas vibraciones son indicativas de la presencia de ENH^+ ligado a iones Cd^{2+} superficiales, que son típicamente originadas a partir del complejo $[\text{Cd}(\text{ENH})_2]^{2+}$, formado en la superficie del CdS, las cuales se observan únicamente en los materiales sintetizados en EN [34, 52, 137]. Para estas nanofibras, se sabe que cuando el CdS está cubierto por moléculas de ENH^+ , la nanoestructura de CdS puede ser rica tanto en iones Cd^{2+} superficiales así como en vacancias de azufre (Vs) [34, 202, 204, 205].

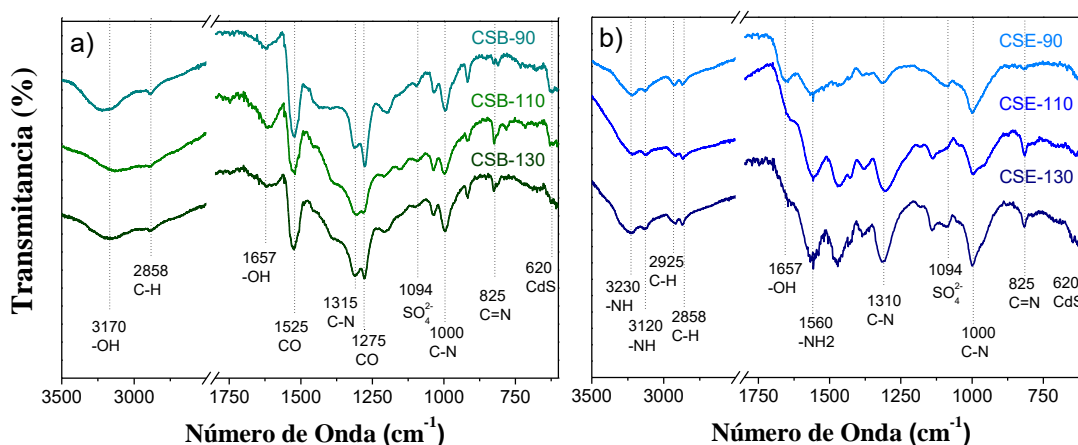


Figura 43. FTIR del a) CdS-nanoesferas y b) Cd-nanofibras.

5.2.4 Propiedades ópticas del CdS

En la [Figura 44 a-b](#) se exhiben los espectros de reflectancia difusa UV-vis (DRS) de los CdS preparados (**CSB-Z** y **CSE-Z**). Los dos materiales sintetizados a 90 °C CSB-90 y CSE-90 comienzan a absorber alrededor de los ~525 nm, con un máximo de absorción ~475 nm correspondiente a la absorción en la región de luz visible. Las E_g , estimadas utilizando la aproximación de Kubelka-Munk (gráfico lineal $(FR \times hv)^2$ vs. hv) son: 2.46 y 2.50 eV para los materiales CSB-90 y CSE-90, respectivamente, dichos valores concuerdan con los valores reportados para el CdS ([Figura 44 c-d](#)) [51, 206].

Para las nanoesferas de CdS, CSB-110 y CSB-130, se observa un corrimiento en la absorción hacia el espectro visible (energías más bajas) respecto al material CSB-90 ([Figura 44-a](#)), con una E_g estimada de 2.41 y 2.39 eV, respectivamente ([Figura 44-c](#)). Este corrimiento en la absorción hacia el visible puede estar relacionado con estados de defecto [201, 204, 207]. El área sombreada en la [Figura 44 a-b](#) corresponde al espectro de emisión de la lámpara LED azul, observándose que todas las nanoesferas de CdS tienen la capacidad de absorber dicha longitud de onda, lo que sugiere que pueden activarse con luz LED azul durante la prueba fotocatalítica.

Para las nanofibras CSE-110 y CSE-130 se observa un corrimiento de la banda de absorción a energías más altas ([Figura 44-b](#)), exhibiendo bordes de absorción entre ~500 a 425 nm. Estas bandas de absorción corresponden a las transiciones electrónicas intrínsecas del CdS, su E_g es de 2.53 y 2.58 eV para los materiales CSE-110 y CSE-130, respectivamente ([Figura 44-d](#)). Esta diferencia en la E_g y el desplazamiento de absorción hacia energías más altas, está relacionada con el efecto de confinamiento cuántico causado por la presencia de algunos cristallitos de CdS que son muy pequeños, comparables al diámetro del excitón de Bohr del CdS (5.8 nm), los cuales no son detectados por la técnica de DRX debido a que el límite de detección es ≤ 4 nm [118, 120, 208, 209]. Dicho efecto fue observado por Onyia y col. [209] donde simulaban partículas en un modelo de caja para estudiar el efecto del confinamiento cuántico, descubriendo que surgían estados electrónicos discretos en las bandas de conducción y de valencia, donde la E_g aumenta a medida que disminuye el tamaño del cristal. Se ha reportado por diversos autores que en presencia de un alto contenido de EN , el crecimiento del CdS es muy pequeño, lo que genera un mayor grado de confinamiento

cuántico [34, 35, 55, 139]. La disminución en el tamaño de cristal, fue observado en los patrones de difracción para las nanofibras CSE-Z (Figura 39).

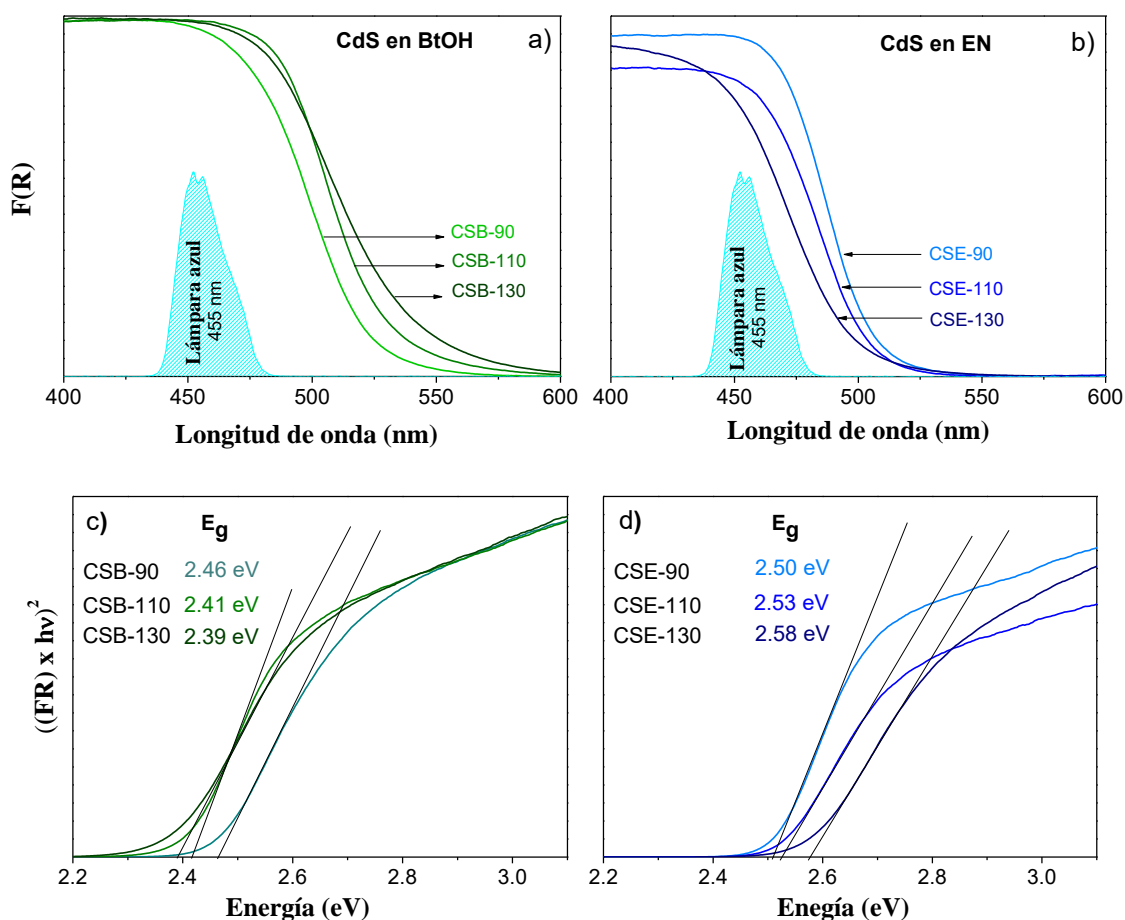


Figura 44. Espectros UV-vis DRS de los CdS a) nanoesferas y b) nanofibras, así como el espectro de la lámpara LED azul, Estimación la de E_g para los materiales CdS c) nanoesferas y d) nanofibras.

5.2.5 Estudio de fotoluminiscencia del CdS

Para la medición de los espectros de PL de las nanoesferas se usó una energía de excitación óptica máxima de 3.4 eV, exhibiendo un desplazamiento hacia energías más bajas y una disminución de la intensidad en los espectros de emisión (Figura 43 e). Adicionalmente, a una excitación máxima de 3.4 eV la absorción medida por reflectancia difusa es similar para las nanoesferas. Para el material CSB-90, el espectro PL exhibe una emisión máxima en la

región azul (a 2.88 eV) con una cola de baja energía que se extiende hasta 1.4 eV, ver [Figura 45 a](#). La emisión en el azul es atribuida a las transiciones del borde de la banda de valencia a la banda de conducción [\[210, 211\]](#). La emisión observada por los materiales CSB-110 y CSB-130 es 1.8 y 2.0 veces menor que el material CSB-90, respectivamente. La extinción de la emisión observada en los espectros de PL puede atribuirse a la inhibición de la recombinación radiativa de electrones y huecos fotogenerados [\[182, 184\]](#). Las [Figura 45 b-d](#), muestran los espectros de PL deconvolucionados de cada material para extraer los diferentes componentes de emisión del espectro de PL, realizados a su máxima excitación 3.4 eV. El espectro PL del material CSB-90 ([Figuras 45 f](#)), exhibe tres picos gaussianos centrados alrededor de 2.88, 2.51 y 1.12 eV, los cuales pueden estar asociados a las transiciones de la banda de conducción profunda al borde de la banda de valencia, transiciones desde el borde de la banda de conducción al borde de la banda de valencia y a las transiciones de niveles de defecto, como vacancias de azufre dentro de la brecha de energía prohibida al borde de la banda de valencia, respectivamente [\[210-213\]](#). Se observa que la banda de emisión a 2.88 eV disminuye conforme se aumenta la temperatura de síntesis, donde las emisiones a 2.51 y 1.12 eV son predominantes para los materiales CSB-110 y CSB-130.

Por otro lado, se midieron los espectros de PL de las nanofibras, usando una energía de excitación óptica máxima de 3.4 eV, similarmente a las nanoesferas, exhibieron un desplazamiento hacia energías más bajas y una disminución de la intensidad en los espectros de emisión ([Figura 45 e](#)). Adicionalmente, la absorción medida por reflectancia difusa es similar para materiales CSE-90, CSE-110 y CSE-130 a 3.4 eV. Para el material CSE-90, el espectro PL exhibe una emisión máxima en la región azul (a 2.88 eV) atribuida a las transiciones del borde de la banda de valencia a la banda de conducción [\[210, 211\]](#), con una cola de baja energía que se extiende hasta 1.4 eV, ver [Figura 45 e](#). La emisión observada por los materiales CSE-110 y CSE-130 es 2.9 y 3.9 veces menor que el material CSE-90, respectivamente. Esta extinción de la emisión en la emisión de PL observado puede atribuirse a la inhibición de la recombinación radiativa de electrones y huecos fotogenerados [\[182, 184\]](#).

Las [Figura 45 f-h](#), muestran los espectros de PL deconvolucionados de cada material para extraer los diferentes componentes de emisión del espectro de PL, realizados a su máxima

excitación 3.4 eV. El espectro PL del material CSE-90 (Figuras 45 f), exhibe tres picos gaussianos centrados en 2.88, 2.44 y 1.80 eV, los cuales son similares a los deconvolucionados para las nanoesferas. Estos pueden estar relacionados con las transiciones de la banda de conducción profunda al borde de la banda de valencia, transiciones desde el borde de la banda de conducción al borde de la banda de valencia y a las transiciones de niveles de defecto, vacancias de azufre dentro de la brecha de energía prohibida al borde de la banda de valencia, respectivamente [210-213]. Se observa que la banda de emisión a 2.88 eV disminuye conforme se aumenta la temperatura de síntesis, donde las emisiones a 2.44 y 1.80 eV son predominantes para los materiales CSE-110 y CSE-130.

Se observa que los espectros de los materiales CSB-90 y CSE-90 son similares sin embargo la extinción de la luminiscencia de los materiales CSE-110 y CSE-130 es mayor que los materiales CSB-110 y CSB-130, lo que sugiere que hay menos recombinación radiativa para los materiales CSE-110 y CSE-130, que se podría interpretar como una mejor separación de los pares e^-/h^+ .

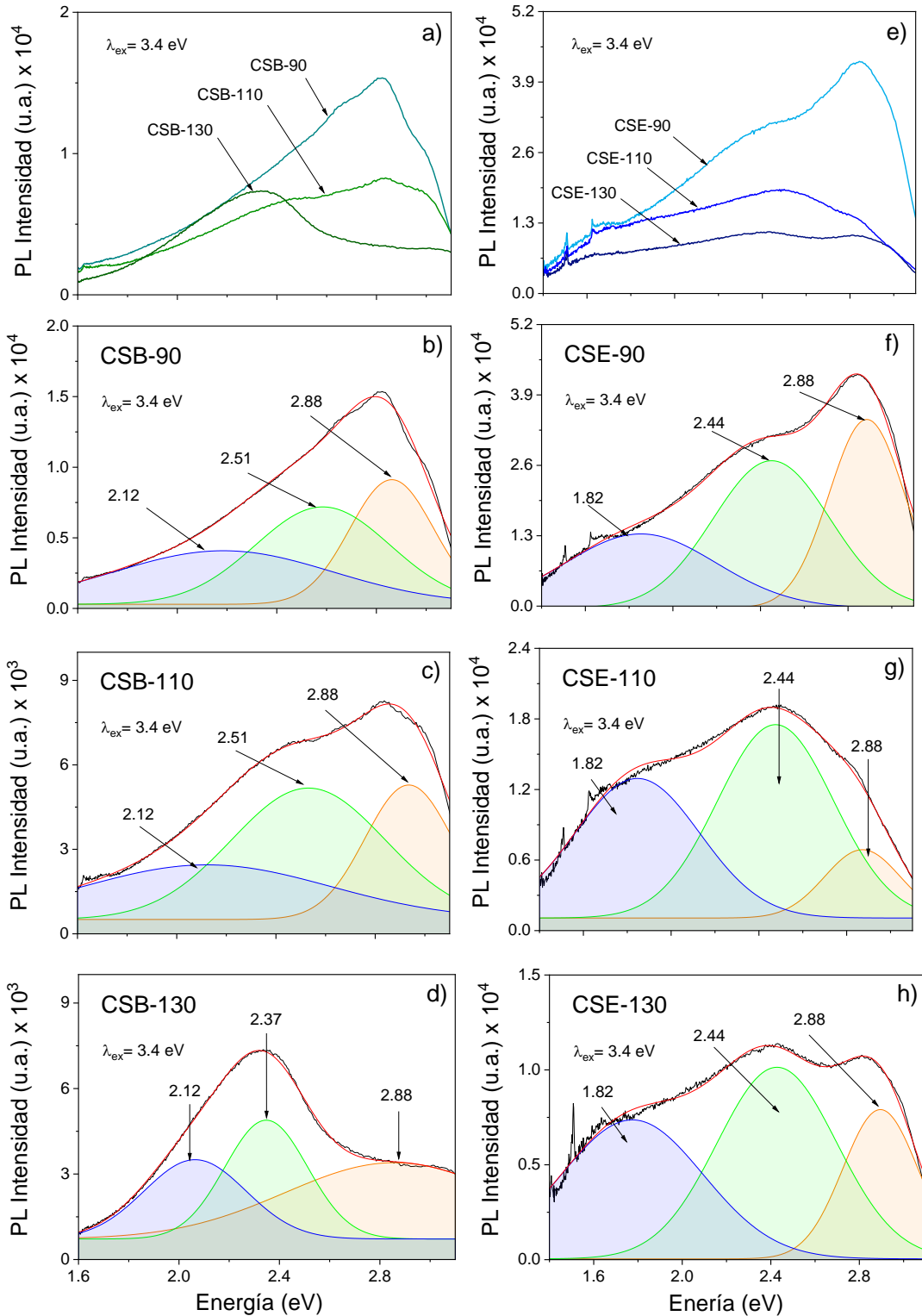


Figura 45 a-d) Espectros PL de las nanoesferas de CdS bajo una energía de excitación de 3.4 eV y su deconvolución. e-h) espectro PL de las nanofibras de CdS y sus espectros deconvolucionados.

5.2.6 Actividad fotocatalítica del CdS en la Producción de H₂

Se evaluó la actividad fotocatalítica de cada material de CdS en la reacción de producción de H₂, en una solución de etanol-agua 50:50 %vol. (200 mL), bajo irradiación de luz azul de emisión máxima $\lambda = 455$ nm. La detección del gas H₂, se realizó cada hora durante un periodo de 6 horas. Para las nanoesferas de CdS la tasa de producción de H₂ fue igual a la fotólisis de la solución bajo las mismas condiciones de irradiación, lo que sugiere que dichos materiales no exhibieron actividad fotocatalítica para la producción de H₂.

La [Figura 46-a](#) exhibe los perfiles de producción de H₂ en función del tiempo, tanto de la fotólisis como de las nanofibras CdS (en fase hexagonal). Se observa que los materiales si presentan actividad fotocatalítica en donde la tasa de producción de H₂ es de 2640, 3550 y 4096 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ para los materiales CSE-90, CSE-110 y CSE-130, respectivamente ([Figura 46-b](#)). Estos valores son más altos a los obtenidos por otros autores que han sintetizado el CdS por rutas similares, con tasas de generación de hidrogeno de 500-1420 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ [[35](#), [202](#), [205](#), [214](#)].

La tasa en el aumento de la temperatura de síntesis con respecto al material CSE-90 es del 22.2% y del 44.4% para los materiales CSE-110 y CSE-130, respectivamente. Mientras que la tasa en el aumento de la producción de hidrógeno ($\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$) es del 33.5% y del 55.1% para los materiales CSE-110 y CSE-130, respectivamente. Como se puede observar en la [Figura 46-c](#), la tasa en el aumento de la temperatura de síntesis vs la tasa en el aumento de hidrógeno tiene un comportamiento lineal con una pendiente de 1.2.

Estos resultados sugieren que la actividad fotocatalítica en producción de H₂ de las nanofibras CdS-hexagonal, preparado en *EN* podrían atribuirse a las diferentes propiedades fotofísicas como el efecto de confinamiento, menor recombinación cuántico del CdS-hexagonal, lo que tienen un efecto notable en la actividad fotocatalítica, así como las posibles vacancias de azufre (Vs) [[34](#), [202](#), [204](#), [205](#)], que se pudieron generar por la presencia de *ENH*⁺ que pueden cubrir la nanofibra de CdS. Por el contrario, las nanoesferas de CdS que al no exhibir una extinción tan grande en el espectro de PL puede haber aun una baja separación de los pares-*e*⁻/*h*⁺.

Cuando se aumenta la temperatura de síntesis de los CdS en un ambiente rico en *EN* exhiben una mayor tasa en la producción de H_2 , lo cual posiblemente puede deberse a que hay más vacancias de azufre a medida que aumenta la temperatura de síntesis, ya que las bandas asociadas con la presencia de la *EN* en la superficie del CdS (3230, 3120, 1560, 1310 y 1000 cm^{-1}) exhibidas por los espectros de FTIR son más prominentes (sección 5.2.3), así como una baja recombinación radiativa observada por los espectros PL, que se traduce en una mejor separación de los pares e^-/h^+ .

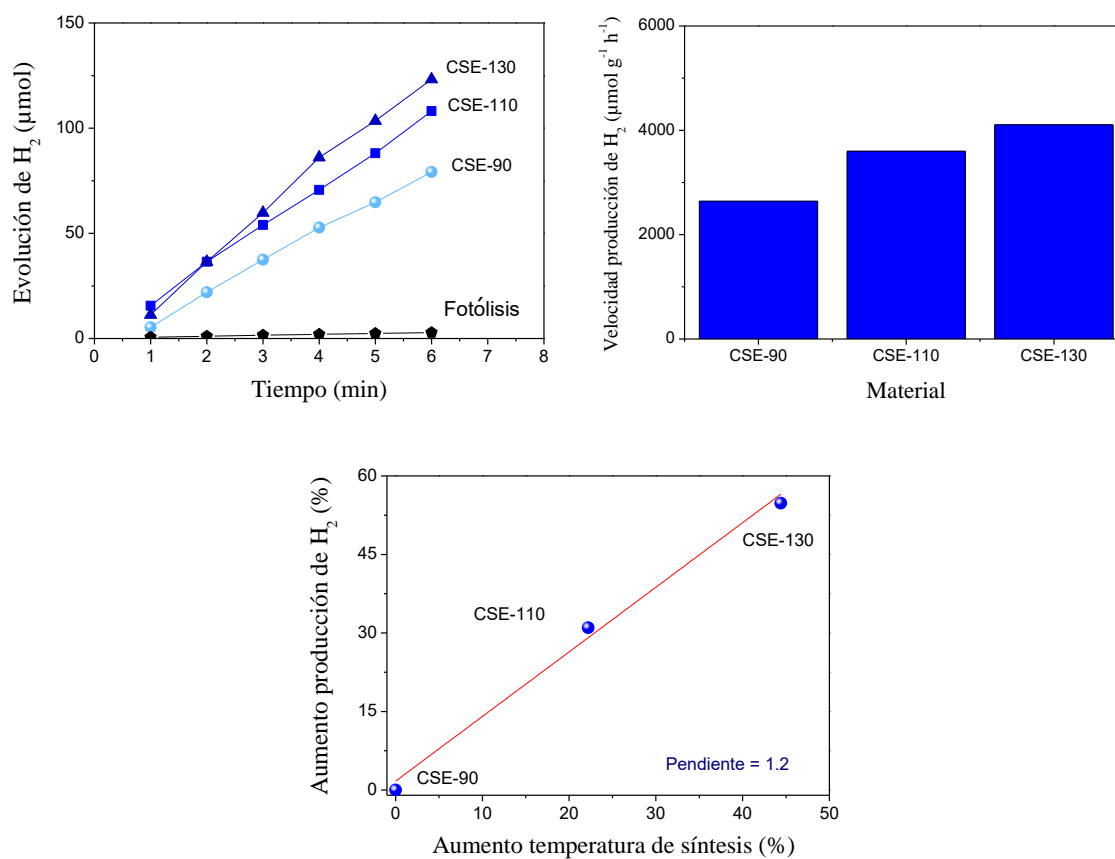


Figura 46. a) Evolución en producción de H_2 en función del tiempo, b) tasa de producción de H_2 , c) aumento % de la producción de H_2 vs aumento % de la temperatura de síntesis de los materiales: CSE-90, CSE-110 y CSE-130.

5.2.7 Propiedades fotoelectroquímicas del CdS

En la [Figura 47 a-b](#) se observan las gráficas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). De la [Figura 47 a](#), se observa que en ausencia de luz el material CSB-90, presenta una alta resistencia a la transferencia de carga, pero cuando el material se irradia con luz azul (lámpara encendida), se exhibe un diámetro de semicírculo menor que el que exhibe en ausencia de luz (apagado).

Para los materiales CSE-90, CSE-110 y CSE-130 en ausencia de luz se observa una alta resistencia a la transferencia de carga, y cuando son irradiados con la luz azul, los materiales CSE-110 y CSE-130 exhiben un diámetro de semicírculo mucho menor que el que exhibe el material CSE-90, es decir exhiben baja resistencia de transferencia de carga bajo las condiciones de la reacción de producción de hidrógeno. La resistencia transferencia de carga exhibida por los materiales bajo condiciones de iluminación sigue la siguiente tendencia: CSB-90>CSE-90>CSE-110>CSE-130, siendo el material de nanoesferas CSB-90 el que exhibe la mayor resistencia a la transferencia de carga y el material de nanofibras CSE-130 la mayor conductividad eléctrica, favoreciendo la tasa en la producción fotocatalítica de H₂.

Esta tendencia en los resultados de impedancia concuerda con el análisis PL (sección 5.2.5) realizado para los materiales CSE-90, CSE-110 y CSE-130, donde se observó que el material CSE-110 y CSE-130 son los que presentan menor intensidad en la emisión de PL, lo que sugiere una menor recombinación del par e⁻/h⁺, reflejándose en una menor resistencia a la transferencia de carga.

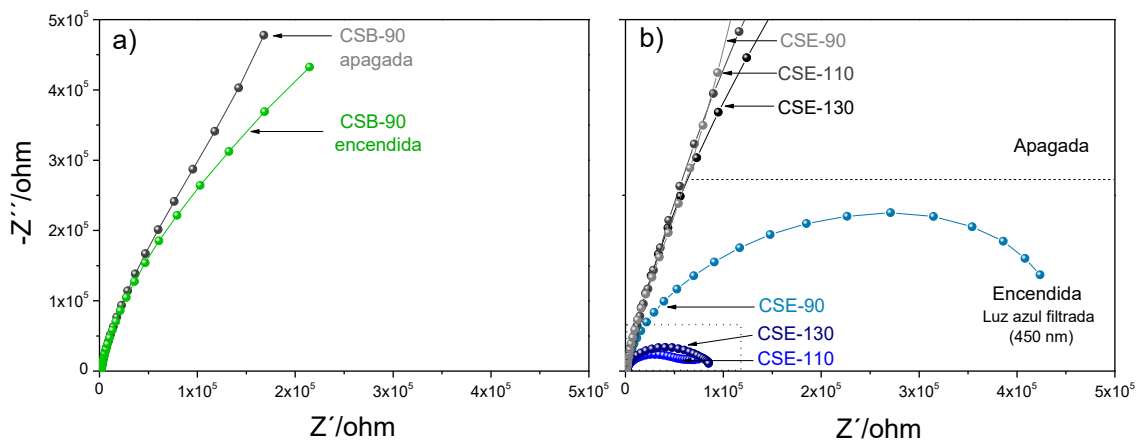


Figura 47. Gráficos de Nyquist obtenidos para los materiales a) CSB-90, b) CSE-90, CSE-110 y CSE-130 a un potencial de circuito abierto frente a Ag/AgCl en KClO_4 0.3 M, en condiciones de oscuridad y luz.

La estructura de banda del semiconductor y su capacidad para realizar reacciones redox específicas, particularmente la disociación del agua, puede deducirse mediante la determinación del potencial de banda plana utilizando la técnica de Mott-Schottky (MS). La Figura 48 a-d, muestra que las pendientes de los gráficos MS son positivas a diferentes frecuencias 5, 10 y 20 Hz, lo que sugiere el carácter de tipo n de los CdS. De acuerdo con el potencial de banda plana estimado a partir de la intersección del eje del potencial y considerando la energía de brecha prohibida óptica (Figura 44), la posición del borde de la banda de conducción para cada material es independiente de la frecuencia utilizada, siendo el borde de la banda de conducción similar para todos los materiales CSB-90, CSE-90, CSE-110 y CSE-130, aproximadamente -0.93, -0.95, -1.02 y -1.11 V vs. Ag/AgCl (-0.69, -0.71, -0.78 y -0.87 V vs. ENH), respectivamente (Figura 48 e). Por otro lado, la posición de la banda de valencia no experimentó cambios drásticos, siendo de 1.53, 1.55, 1.51 y 1.47 V vs. Ag/AgCl (1.77, 1.79, 1.75 y 1.71 V vs. ENH) para los materiales CSB-90, CSE-90, CSE-110 y CSE-130, respectivamente. La banda de conducción de todos los materiales se encuentra en una posición adecuada para cumplir los requerimientos del potencial redox para la reducción del H^+ , donde el potencial redox del par es $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0.41$ V (ENH, a pH=7), y para la oxidación del H_2O , el potencial redox del par $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0.82$ V (ENH, a pH=7), ver Figura 48 e.

A partir de lo anterior, se exhibe que, aunque el material CSB-90 tienen el borde la BC por encima del potencial redox del par es $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$ no exhibió actividad foto catalítica para la producción de H_2 , lo cual puede estar relacionado a una alta resistencia a la transferencia de carga y una baja AS.

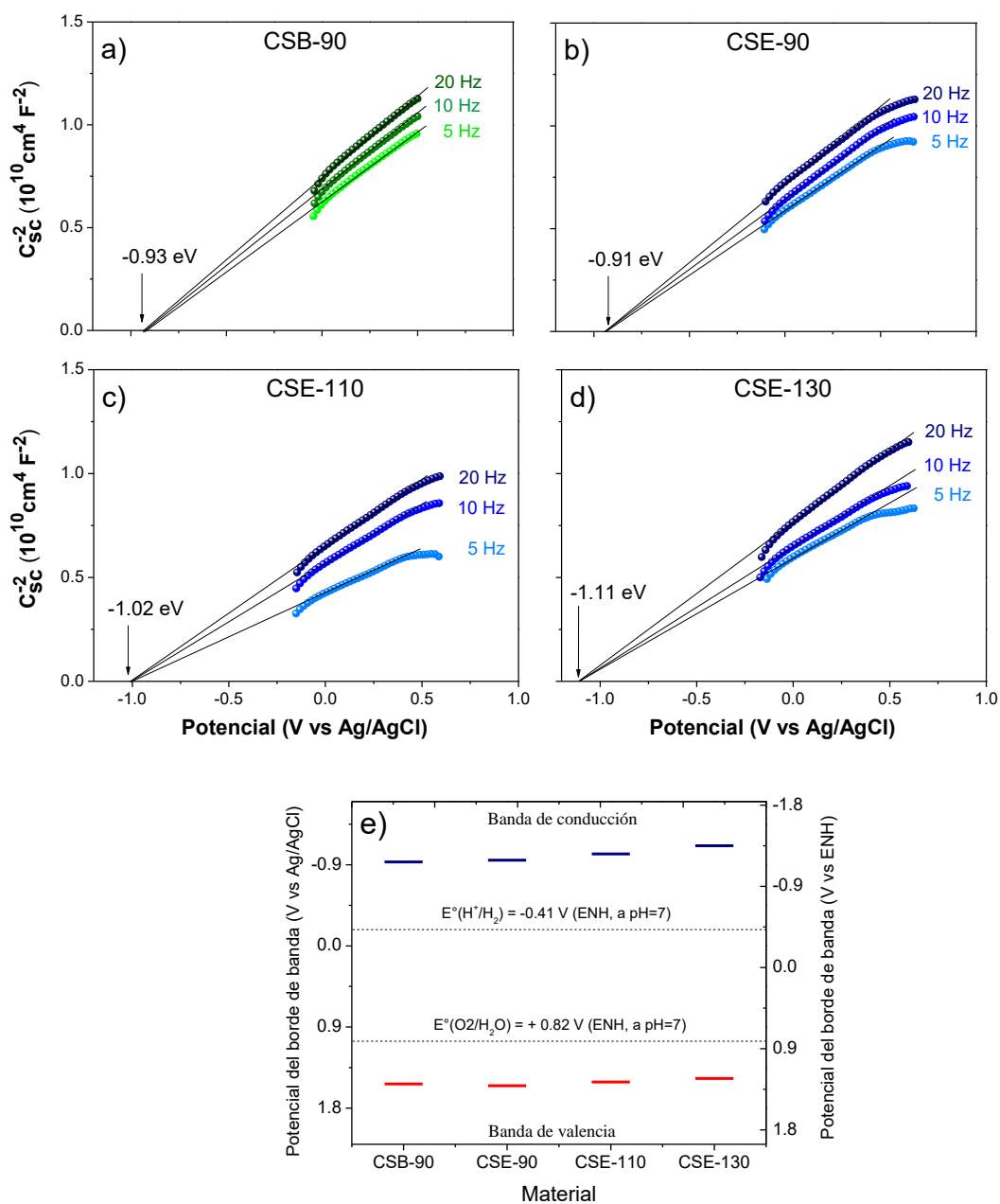


Figura 48. Gráficos de Mott-Schottky medido a 5, 10 y 20 Hz de los materiales a) CSB-90, b) CSE-90, c) CSE-110, d) CSE-130 y e) el potencial del borde de la banda para las películas de los fotocatalizadores.

Tercera sección

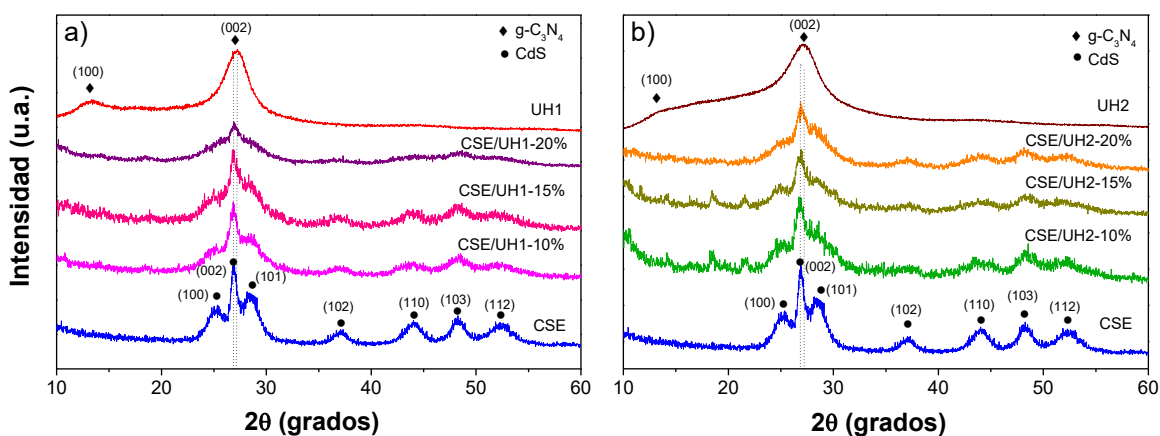
5.3 Heterounión CdS/g-C₃N₄ a 90 °C

A continuación, se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas por diversas técnicas: DRX para identificar la fase cristalina de las heterouniones CdS/g-C₃N₄, SEM para estudiar la morfología, BET con el fin de obtener el área superficial, FTIR para obtener los grupos funcionales presentes en las heterouniones, DRS para analizar la absorción de luz de los materiales y determinar la brecha de energía prohibida a través de la aproximación de Kubelka-Munk, PL para analizar la recombinación radiativa de los CdS/g-C₃N₄ y fotoelectroquímica a través del análisis EIS para estudiar la resistencia de la transferencia de carga en el material y utilizando la técnica de Mott-Schottky (MS) se estudió la estructura de banda de los polvos de CdS/g-C₃N₄ obtenidos por el método solvotermal vía in-situ. Para preparar las heterouniones se seleccionó el fotocatalizador U-Hz1 (presentado en la **Primera sección**), ya que fue el material con el valor más grande en el producto AS/(WCA*Eg) y por ende el de mayor actividad en la fotodegradación parcial del colorante IC. También se seleccionó el fotocatalizador U-Hz2, ya que es el semiconductor con mayor grado de modificación a través de la polimerización con hidracina, siendo el que presentó mayor absorción óptica en el espectro visible, menor recombinación del par e^-/h^+ y mayor contenido de vacancias de N que el resto de los materiales. De las condiciones de síntesis para preparar el CdS (presentados en la **Segunda sección**), se seleccionó el método de síntesis para obtener las nanofibras a 90 °C, siendo el CSE-90 de fase hexagonal con actividad en producción de H₂. Para el estudio de esta tercera sección, se varió el contenido de los materiales U-Hz1, U-Hz2 con porcentajes del 5, 10, 15 y 20 % en peso, y que a partir de esta sección serán denotados como UH1 y UH2, respectivamente. Para las nanofibras de CSE-90 a partir de esta sección será denotado como CSE. Por lo tanto, las heterouniones formadas en solvente de etilendiamina por el método solvotermal vía in-situ a 90 °C, fueron denotados como CSE/UHX-W con W= 5, 10, 15 y 20 % en peso. También se presentan los resultados de las evaluaciones fotocatalíticas en la producción de H₂, usando las mismas condiciones de reacción presentadas en la segunda sección para las nanofibras CSE-90. Adicionalmente, se prepararon mezclas físicas para explorar si el mejoramiento en la actividad fotocatalítica es debido a un efecto aditivo o sinérgico de los semiconductores CdS y g-C₃N₄, denotadas como

CSE+UHX-WF, las cuales fueron evaluadas en producción de H₂ usando las mismas condiciones de evaluación fotocatalítica.

5.3.1 Estructura Cristalina

En la [Figura 49](#) se exhiben los patrones de DRX de las heterouniones CdS/g-C₃N₄, así como el de los materiales CSE, UH1 y UH2. Se exhiben ([Figura 49](#)) los picos de difracción en 2θ del CSE (CdS-hexagonal), correspondientes a los planos de difracción (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112) (JCPDS No. 411049) [34, 150]. Los picos anchos difracción del UH1 y UH2 (g-C₃N₄-modificado) correspondientes a los planos (100) y (002), asociados a la fase tetragonal de g-C₃N₄ (JCPDS 87 -1526) [134, 160]. Se observa que para las heterouniones, tanto con UH1 (10, 15 y 20 % masa) como con UH2 (10, 15 y 20 % masa), los picos característicos del CdS están menos definidos conforme se aumenta el porcentaje de masa del g-C₃N₄, lo cual sugiere un CdS con menor tamaño de cristal. Adicionalmente, el pico de difracción correspondiente al plano (002) del CdS, aparentemente se desplazan a un ángulo ligeramente mayor, posiblemente debido al solapamiento con el pico asociado al plano cristalino (002) del g-C₃N₄ (UH1 y UH2) que se encuentra a un ángulo de ~27° en 2θ [58, 61, 98]. Esto sugiere que en cada heterounión de g-C₃N₄/CdS, ambos semiconductores se encuentran presentes en el material, en donde el CdS se formó de manera *in situ*.



[Figura 49](#). Patrones de DRX de los materiales CSE, UH1 y UH2 y de las heterouniones CdS/g-C₃N₄: a) CSE-90/UH1-W con W= 10, 15 y 20 % en peso y b) CSE-90/UH2-W con W= 5, 10, 15 y 20 % en peso.

5.3.2 Análisis de superficie (FTIR)

En la **Figura 50**, se exhiben los espectros FTIR del CSE, así como de las heterouniones CSE/UH1-W y CSE/UH2-W, donde W= 10, 15 y 20 % peso (**Figura 50 a-b**, respectivamente). Para el material CSE se observan las bandas de absorción a 3230-3120 (-NH,-NH), 2925-2858 (C-H), 1657 (-OH), 1310 (C-N), 1094 (SO_4^{2-}) y 620 cm^{-1} (CdS) [52, 137, 139], descritas en la sección anterior 5.2.3, donde las bandas corresponden a las vibraciones de estiramiento de los grupos -NH y -NH₂ son indicativas de la presencia de ENH^+ ligado a iones Cd^{2+} superficiales, las cuales se observan únicamente en los materiales sintetizados en un EN [34, 52, 137]. Se sabe que cuando el CdS está cubierto por moléculas de ENH^+ , la nanoestructura de CdS puede ser rica tanto en iones Cd^{2+} superficiales, así como en vacancias de azufre (Vs) [34, 202, 204, 205]. Para las heterouniones tanto con UH1 como con UH2, adicional a las bandas del CSE, se exhiben las bandas de absorción a 805 (tris-s-triazina), 1165 y 1425 (-OH), 1231-1402 (C-N) y 1553 cm^{-1} (C=N) correspondientes al g-C₃N₄ [50, 125, 127, 162], las cuales están más definidas y son más intensas conforme se aumenta el porcentaje en peso de UH1 o UH2 en la heterounión. Al estar presentes las bandas de vibración asociadas al CdS y al g-C₃N₄ se sugiere que ambos semiconductores se encuentran presentes en la heterounión CdS/g-C₃N₄ [59, 62]. La formación de CdS durante el proceso de síntesis de manera solvotermal in-situ es consistente con el análisis de DRX.

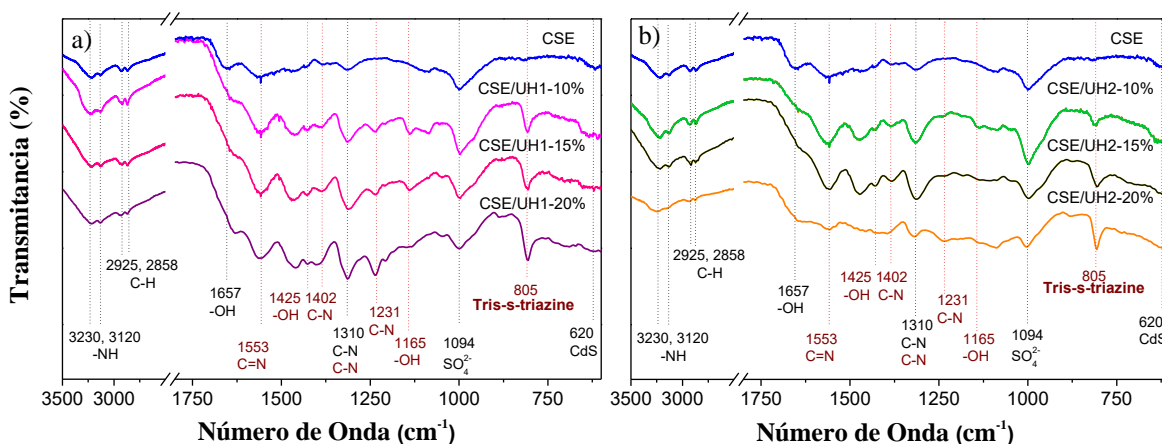


Figura 50. FTIR de las heterouniones a) CSE-90/UH1-W con W= 10, 15 y 20 % en peso y b) CSE-90/UH2-W con W= 5, 10, 15 y 20 % en peso.

5.3.3 Morfología

En la **Figura 51 a-b** se puede observar la morfología de las heterouniones CSE/UH1-W y CSE/UH2-W, donde se exhiben placas de g-C₃N₄ (UH1 y UH2) envueltas por las nanofibras del CdS (CSE), dando apariencia de telaraña sobre la superficie de las placas del g-C₃N₄. Las nanofibras de CdS se observan con dimensiones entre 100 a 300 nm de longitud y diámetros de 6 a 10 nm, aglomeradas sobre la superficie del g-C₃N₄, lo cual sugiere una buena interacción entre el g-C₃N₄ y el CdS.

En la **Figura 52 a** se exhibe la imagen HRTEM de la heterounión CSE/UH1-15%, donde se observan nanofibras sobre la placa de g-C₃N₄. El análisis elemental EDX de la heterounión CSE/UH1-15% se exhibe en la **Figura 52 b**, donde se observan las distribuciones de los elementos C, N, S y Cd en las nanoestructuras, lo que confirma que el CSE y UH1 están presentes en el material [61, 62] y que las nanofibras CSE cubren la superficie del UH1, logrando una interacción entre ambos materiales.

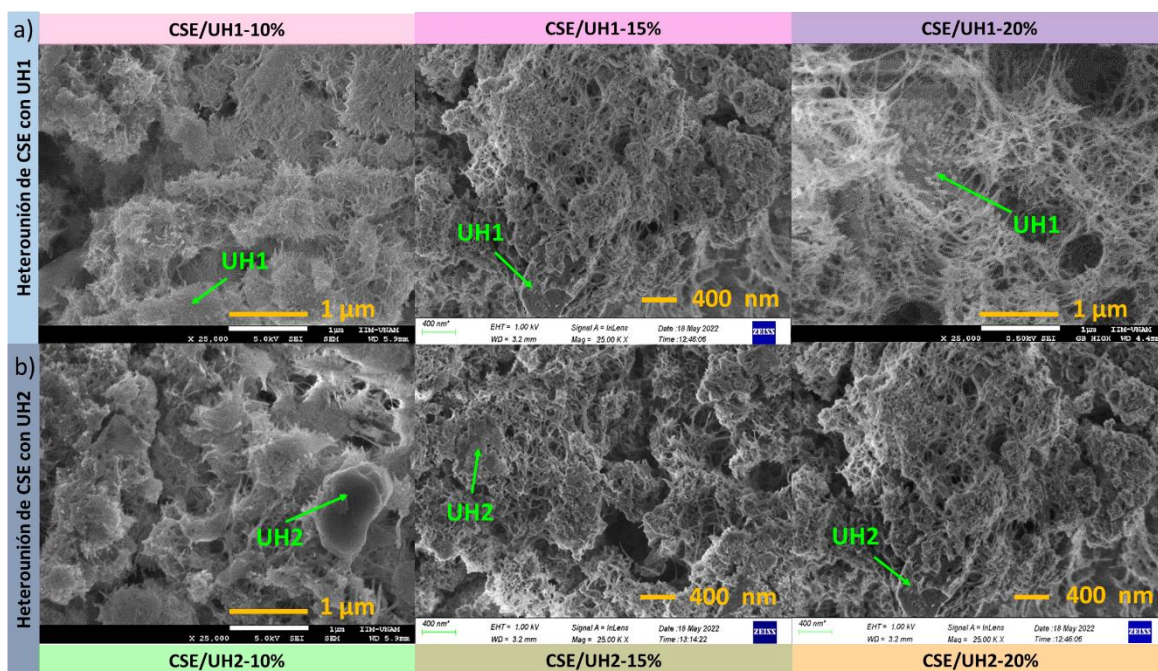


Figura 51. Micrografías SEM de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.

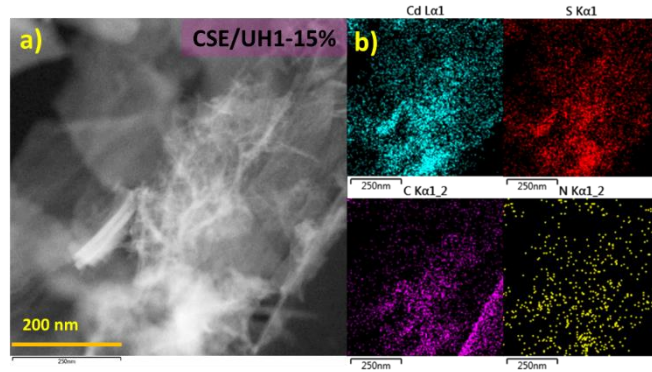


Figura 52. a) Imágen HRTEM y b) patrones de mapeo elemental de la heterounión CSE/UH1-15%.

Por otro lado, el área superficial (AS) para las heterouniones CSE/UH1-10%, CSE/UH1-15%, CSE/UH1-20%, CSE/UH2-10%, CSE/UH2-15% y CSE/UH2-20% es de 94, 89, 78, 79, 71 y 63 m²/g, respectivamente. Las cuales fueron menores, en contraste con el AS del material CSE que es 107.9 m²/g. Esta baja área obtenida puede deberse por un lado a la baja AS de los materiales UH1(15% en la heterounión) y UH2 (10% en la heterounión) presentes en la heterounión, que es 39 y 17 m²/g, respectivamente. Este comportamiento puede deberse a que el área de contacto entre los dos semiconductores CdS y g-C₃N₄ en la heterounión, es un área superficial que no es medible mediante BET.

5.3.4 Propiedades ópticas

En la Figura 53, se exhiben los espectros de reflectancia difusa UV-vis (DRS) del CSE, así como de las heterouniones CSE/UH1-W y CSE/UH2-W, Figura 53-a y Figura 53-b respectivamente. Para las heterouniones CSE/UH1-W se observa, que absorbe alrededor de los ~675 nm, con un máximo de absorción ~425 nm (marcada por la línea punteada), mostrando un corrimiento de la banda de absorción a energías altas con respecto a la del material CSE. Las E_g , estimadas mediante la aproximación de Kubelka-Munk para transiciones directas ($(FR \times hv)^2$ vs. hv) son: 2.57, 2.63, 2.61 eV para los materiales CSE/UH1-10%, CSE/UH1-15% y CSE/UH1-20% respectivamente, Figura 53-a, los cuales son mayores con respecto a la E_g de CSE. Mientras que la E_g estimada para transiciones

indirectas ($(FR \times h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$) son: 2.51, 2.62, 2.57 eV para los materiales CSE/UH1-10%, CSE/UH1-15% y CSE/UH1-20%, respectivamente **Figura 54-a**. Siendo similar el valor de la estimación de la brecha prohibida ya sea directa o indirecta para cada una de las heterouniones CSE/UH1-W, con valores entre 2.51-2.63 eV.

Para las heterouniones CSE/UH2-W, también se observa un corrimiento de la banda de absorción a energías altas, con un máximo de absorción ~ 425 nm y generándose un pronunciado hombro de absorción alrededor de los ~ 550 nm debido a la presencia del C_3N_4 (UH2), ver **Figura 53-b**. Las E_g , estimadas para transiciones directa son: 2.57, 2.55, 2.52 eV para los materiales CSE/UH2-10%, CSE/UH2-15% y CSE/UH2-20%, respectivamente (**Figura 54-b**), los cuales también son mayores con respecto a la E_g de CSE. El valor de brecha indirecta, es similar a las obtenidas considerando transiciones de brecha prohibida directas (**Figura 55-b**). La energía de brecha prohibida es similar utilizando transiciones de brecha directa como transiciones de brecha indirecta para ambas heterouniones (CSE/UH1-W y CSE/UH2-W), por tal motivo es indistinto que tipo de transición se utilice para calcular la energía de brecha prohibida.

El corrimiento del máximo de absorción hacia energías más altas en ambas heterouniones, puede estar relacionado con el efecto de confinamiento cuántico por parte de las nanofibras de CdS, causado por el hecho de que el tamaño del cristalito del CdS es comparable al diámetro del excitón de Bohr del CdS (< 5.8 nm) [118, 120, 208, 209].

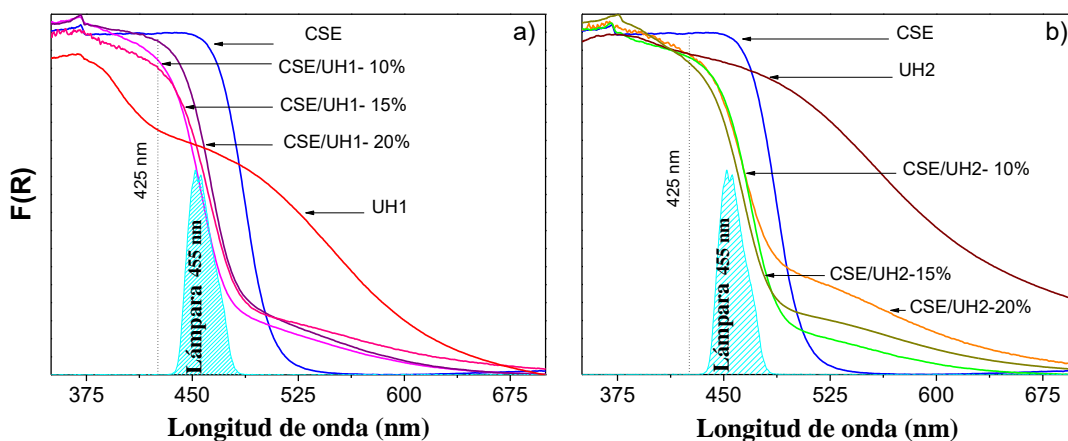


Figura 53. DRS del CSE y de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.

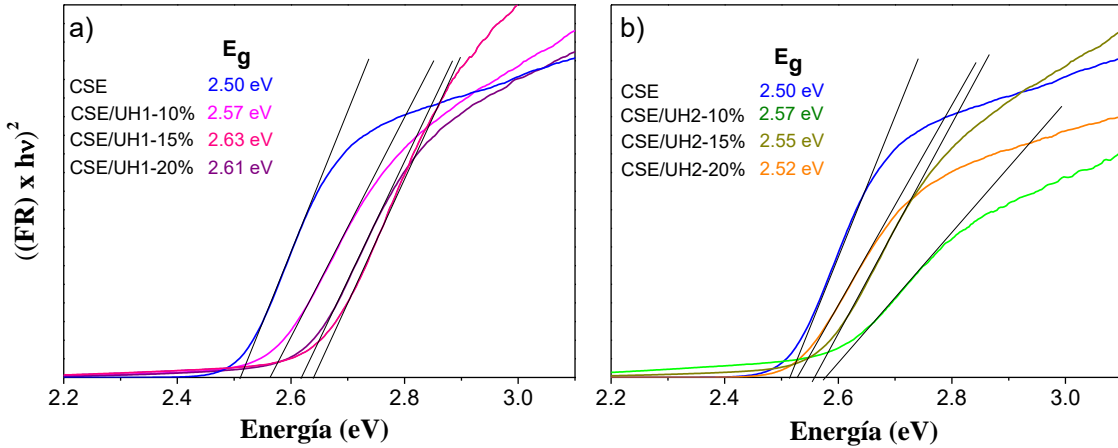


Figura 54. Eg directa del CSE y de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.

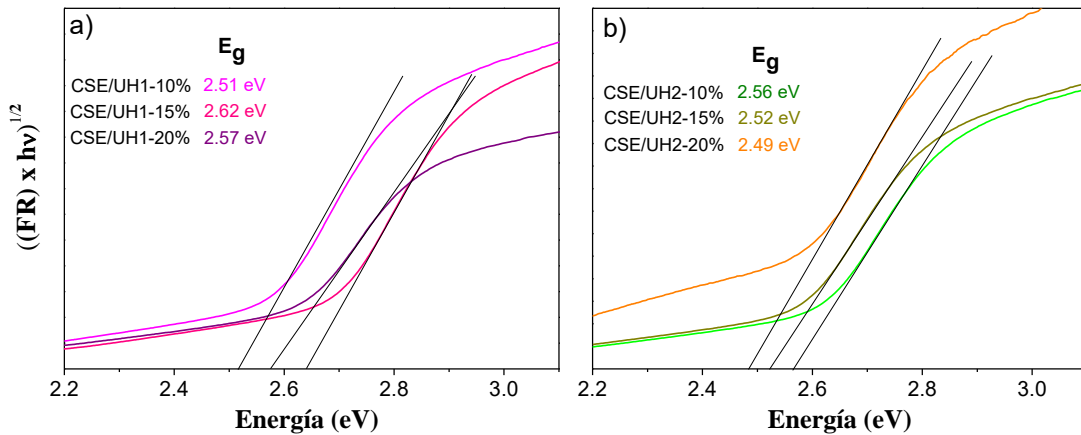


Figura 55 Eg indirecta del CSE y de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.

Adicionalmente, en la Figura. 53 a-b se exhibe el espectro emisión de la lámpara LED azul con un máximo de emisión a 455 nm. Considerando que las heterouniones exhiben un máximo de absorción a 425 nm (Figura 51 a-b) usando esta lámpara LED azul, las heterouniones lograrían absorber cerca del 60 al 80% de su capacidad máxima de absorción, lo que implica que el material podría absorber menos fotones

5.3.5 Estudio de fotoluminiscencia

En la **Figura 56**, se exhiben los espectros de PL de las heterouniones CSE/UH1-W y CSE/UH2-W, donde W= 10, 15 y 20 % peso (**Figura 56 a y b**, respectivamente). Se utilizó una energía de excitación óptica máxima de 3.4 eV. Se observa que los espectros de PL son similares para las heterouniones CSE/UH1-W, exhibiendo una amplia banda de emisión desde 1.5 hasta 3.0 eV debido a la superposición de las bandas de emisión de los materiales CdS (centrados en 2.88, 2.44 y 1.80 eV [210-213]) y de los de g-C₃N₄ (centrados en 2.77, 2.59 y 2.36 eV [182-184]). La heterounión CSE/UH1-15% exhibe la menor intensidad (1.6 veces menor) en el espectro PL con respecto a las heterouniones CSE/UH1-10% y CSE/UH1-20%, lo cual sugiere que presenta menos recombinación radiativa y posiblemente una mejor separación del par e^-/h^+ .

Por otro lado, en la **Figura 56 b**, se observa que los espectros de PL son similares para las heterouniones CSE/UH2-W, exhibiendo una amplia banda de emisión desde 1.5 hasta 3.0 eV debido también a la superposición de las bandas de emisión del CdS [210-213]) y de los de g-C₃N₄ (centrados en 2.77, 2.59 y 2.36 eV [182-184]). Sin embargo, la intensidad decrece conforme se aumenta el contenido del material UH2, siendo el material CSE/UH2-10% el que exhibe menos intensidad en PL. La baja emisión observada en las heterouniones el material CSE/UH2-10% se sugiere es el que tiene menos recombinación radiativa y posiblemente una mejor separación del par e^-/h^+ .

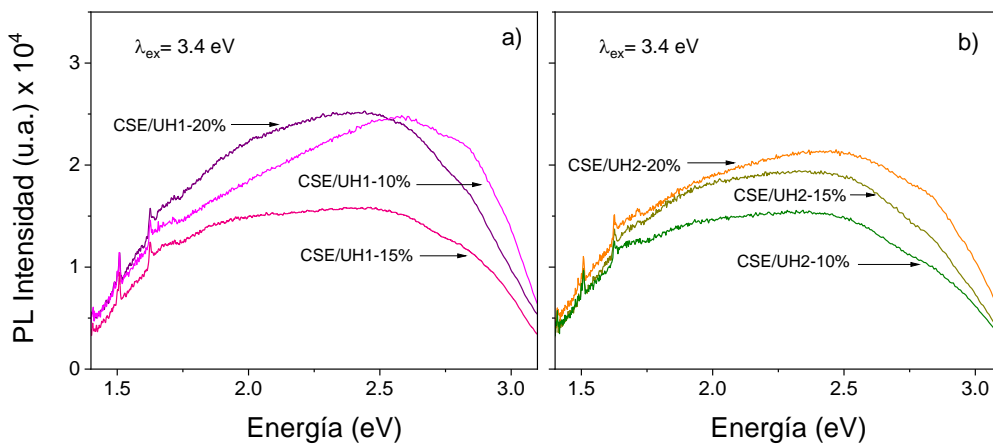


Figura 56 a) Espectros PL de las heterouniones **a)** CSE/UH1-W y **b)** CSE/UH2-W, donde W= 10, 15 y 20 % peso, bajo una energía de excitación de 3.4 eV.

5.3.6 Actividad fotocatalítica en la Producción de H₂

La [Figura 57](#) exhibe los perfiles de producción de H₂ en función del tiempo, utilizando 5 mg de las heterouniones CSE/UH1-W y CSE/UH2-W, donde W= 10, 15 y 20 % en peso, como fotocatalizador. Se observa en la [Figura 57-a](#) que todas las heterouniones CSE/UH1-W exhibieron una mejora en la actividad en producción de hidrógeno al cabo de 6 horas en comparación con el material CSE. Donde CSE/UH1-15% es más fotoactiva que el resto de las heterouniones. De la [Figura 57-b](#) se observa que la heterounión CSE/UH2-10% es la más fotoactiva que el resto de las heterouniones, CSE/UH2-15% y CSE/UH2-20%, superando la actividad de CSE. La tasa de producción de H₂ para los materiales CSE, CSE/UH1-10%, CSE/UH1-15% y CSE/UH1-20% es de 2490, 3182, 4432 y 4099 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ respectivamente ([Figura 58-a](#)). Por otro lado, para la heterouniones CSE/UH2-10%, CSE/UH2-15% y CSE/UH2-20%, la tasa de producción de H₂ es de 5258, 3466 and 2848 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, respectivamente ([Figura 58-b](#)). Las heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10% fueron las más fotoactivas exhibiendo una alta tasa de producción de H₂ de ~1.7 y ~2.0 veces mayor que la del CSE, respectivamente. Adicionalmente, la evaluación de la heterounión CSE/UH2-5% en la producción fotocatalítica de H₂ mostró una actividad de 3620.07 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, siendo menor que la actividad fotocatalítica del material CSE/UH2-10% ([Figura 58-b](#)). La tasa de la producción fotocatalítica de H₂ de las heterouniones CSE/UH1-W y CSE/UH2-W, con W= 10, 15 y 20 % en peso son altas comparas con las reportadas por otros autores que han sintetizado la heterounión CdS/g-C₃N₄, con tasas de generación de hidrógeno de 383-2306 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ [[51](#), [98](#), [136](#), [198](#), [206](#), [215](#), [216](#)].

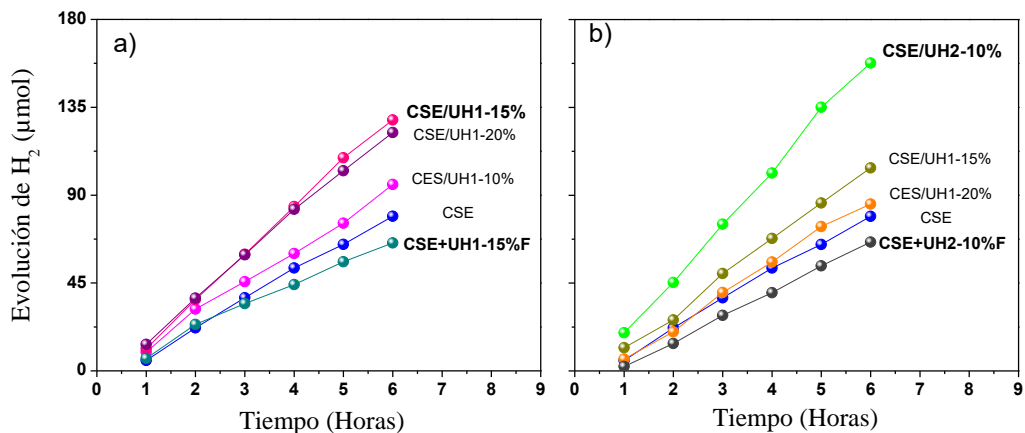


Figura 57. Evolución en producción de H₂ en función del tiempo de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.

Se realizaron las pruebas fotocatalíticas en la producción de H₂ de la unión física de los materiales CSE con un 15% de UH1 (CSE+UH1-15%F) y de CSE con un 10% de UH2 (CSE+UH2-10%F), ver Figura 58 a-b, se observa que, para ambas mezclas físicas, después de 6 horas de irradiación, la producción de H₂ es menor que las heterouniones obtenidas *in situ* CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10%. La tasa de la producción fotocatalítica de H₂ es de 2184 y 2200 μmol h⁻¹ g⁻¹ para CSE+UH1-15%F y CSE+UH2-10%F, respectivamente. La baja actividad de la mezcla física es esperada debido a que al no haber un acoplamiento entre ambos semiconductores (CdS y g-C₃N₄), se exhibe únicamente la actividad fotocatalítica del material CSE. Sin embargo, fue menor posiblemente debido a que se agregó la parte correspondiente que habría de cada material presente en las heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10%, es decir un 85% y 90% de CSE para las mezclas físicas CSE+UH1-15%F y CSE+UH2-10%F, respectivamente. Por otro lado, posiblemente las partículas de g-C₃N₄ pudieron hacer sombra al CSE durante la irradiación de luz. De estos resultados se sugiere que para las heterouniones preparadas *in situ*, el incremento en la actividad sugiere que en los materiales CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10% se han llevado a cabo satisfactoriamente el acoplamiento observando una sinergia del CdS con el g-C₃N₄.

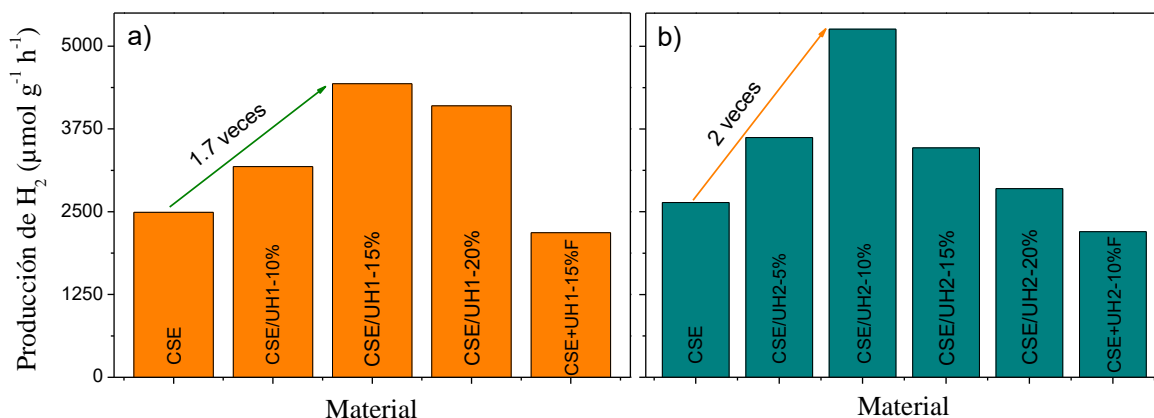


Figura 58. Tasa de producción de H₂ de las heterouniones a) CSE/UH1-W y b) CSE/UH2-W con W= 10, 15 y 20 % en peso.

En la [Tabla 9](#) se presentan los valores de la tasa de la producción fotocatalítica de H₂ de las nanofibras de CdS y de las heterouniones CSE/UH1-W y CSE/UH2-W, con W= 10, 15 y 20 % en peso y las mezclas físicas en orden creciente.

Tabla 9. Tasa de la producción fotocatalítica de H₂ de las nanofibras de CdS y de las heterouniones CSE/UH1-W y CSE/UH2-W, con W= 10, 15 y 20 % en peso.

Material	Producción de H ₂ [µmol h ⁻¹ g ⁻¹]	Mezclas físicas	Producción de H ₂ [µmol h ⁻¹ g ⁻¹]
CSE-90 (CSE)	2490		
CSE/UH2-20%	2848		
CSE/UH1-10%	3182		
CSE/UH2-15%	3466		
CSE-110	3550		
CSE-130	4096		
CSE/UH1-20%	4099		
CSE/UH1-15%	4432	CSE+UH1-15%F	2184
CSE/UH2-10%	5258	CSE+UH2-10%F	2200

5.3.7 Propiedades electroquímicas

La separación de los portadores de carga en heterouniones puede demostrarse mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). A través del análisis EIS se puede comprender las interfaces en las heterouniones y las propiedades de recombinación de los portadores de carga involucradas [58, 135]. En la Figura 59, en ausencia de luz azul (apagada) las heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10% exhiben una alta resistencia a la transferencia de carga, lo que implica que no podrían llevar a cabo la reacción de reducción para la producción de H₂, ya que no hay electrones fotogenerados para transferir a las moléculas reactantes. Pero cuando la lámpara se enciende y el material se irradia con la luz azul, para ambas heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10%, el gráfico de Nyquist exhibe un diámetro de semicírculo menor que el que exhibe el material CSE, sugiriendo baja resistencia de transferencia de carga de reacción de evolución de hidrógeno. Siendo la heterounión CSE/UH2-10% la que exhibe el menor diámetro de semicírculo, por lo tanto, la mayor conductividad eléctrica favoreciendo la actividad fotocatalítica, como fue mostrado en las pruebas de actividad.

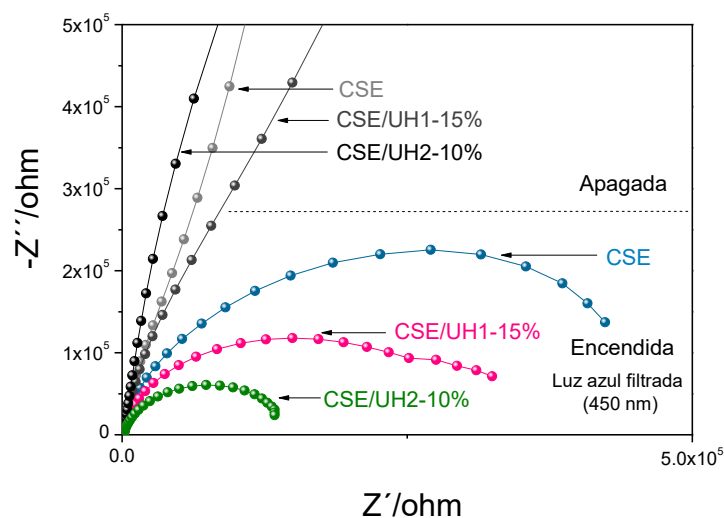


Figura 59. Gráficos de Nyquist de los materiales CSE, CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10% a un potencial de circuito abierto frente a Ag/AgCl en 0.03 M de KClO₄, en presencia y ausencia de luz azul (450 nm).

Observando el análisis PL, la heterounión CSE/UH2-10% presenta menor intensidad en la emisión, lo que sugiere que la heterounión tiene una menor recombinación del par e^-/h^+ , debido a la buena interacción entre los semiconductores CSE y UH2. Lo cual podríamos relacionar con los resultados de la evaluación fotocatalítica en producción H_2 , ya que la heterounión CSE/UH2-10% exhibe la mejor eficiencia fotocatalítica en producción de H_2 .

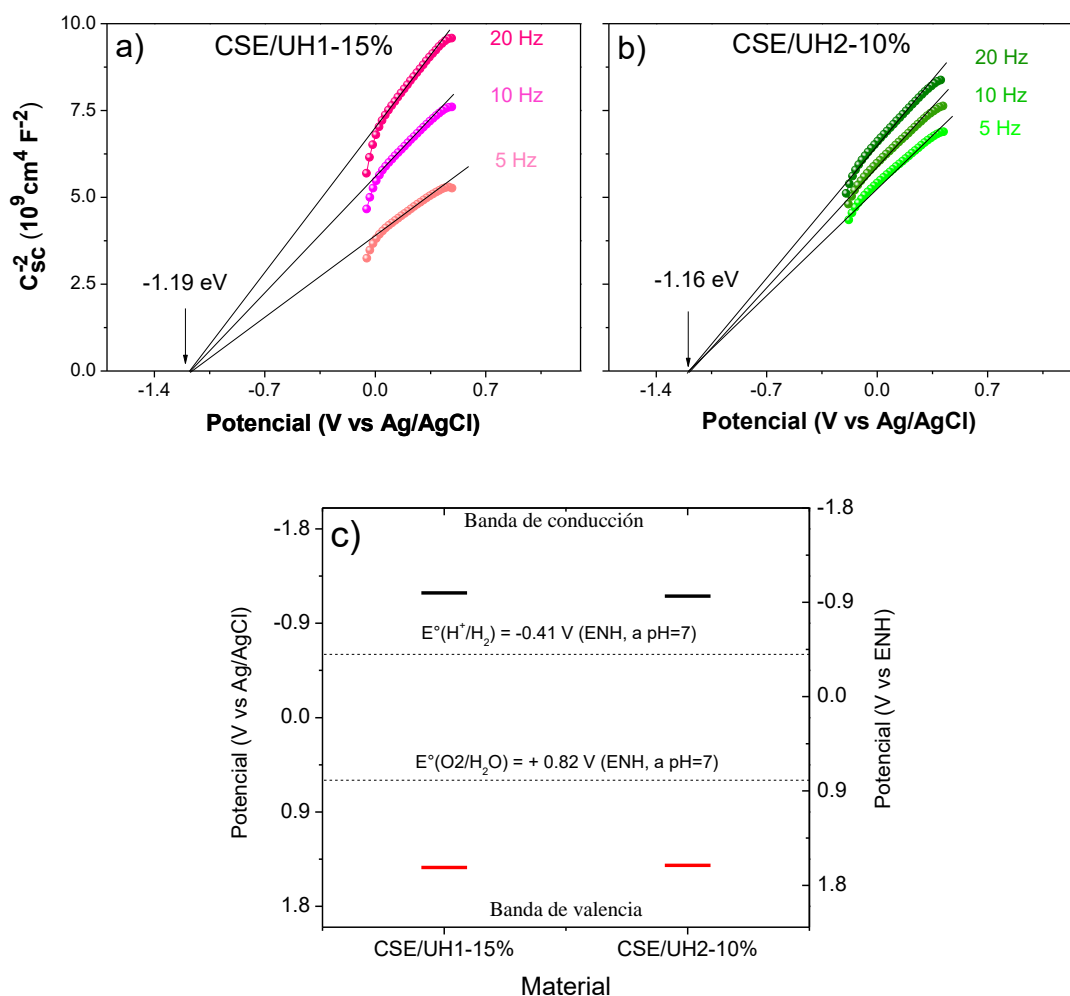


Figura 60. Gráficos de Mott-Schottky medido a 5, 10 y 20 Hz de los materiales a) CSE/UH1-15% y b) CSE/UH2-10%, c) el potencial del borde de banda para los materiales.

La Figura 60 a-b, muestra que las pendientes de los gráficos MS son positivas a diferentes frecuencias 5, 10 y 20 Hz, lo que sugiere el carácter de tipo n de las heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10%. De acuerdo con el potencial de banda plana estimado a partir de la

intersección del eje del potencial y considerando la energía de brecha prohibida óptica (sección 5.3.4), la posición del borde de la banda de conducción para cada material es independiente de la frecuencia utilizada. Siendo el borde de la banda de conducción similar para todas las heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10%, cercano a -1.19 y -1.16 V vs. Ag/AgCl (-0.99 y -0.96 V vs. ENH), respectivamente (Figura 60 c). Por otro lado, la posición de la banda de valencia no experimentó cambios drásticos, siendo de 1.43 y 1.41 V vs. Ag/AgCl (1.63 y 1.61 V vs. ENH) para las heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10%, respectivamente. La banda de conducción de todos los materiales se encuentra en una posición adecuada para cumplir los requerimientos del potencial redox para la reducción del H^+ , como se describió anteriormente en la sección 5.2.7.

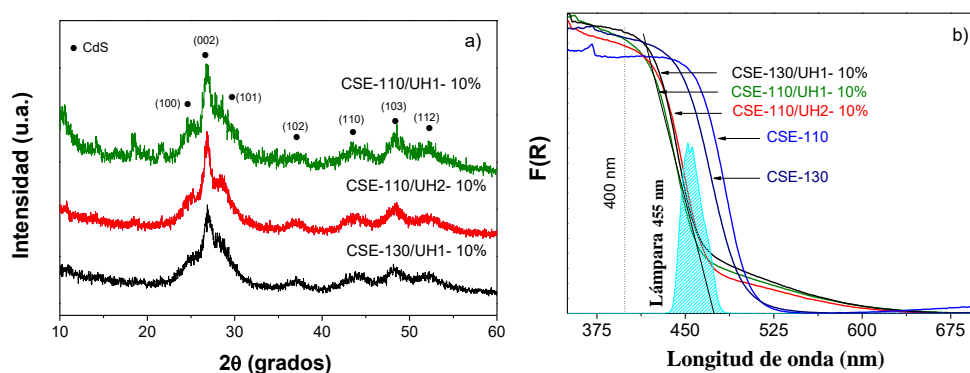
Las tasas superiores de CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10% en producción de H_2 , podrían deberse a que en el acoplamiento del CSE sobre el material UH1 y UH2: (1) resulta en una mejor capacidad para absorber la luz visible y mejorar el transporte de carga, ya que ambos materiales (UH1 y UH2) absorben a longitudes de onda mayores presentando un hombro a 550 nm [51, 57]; (2) la menor resistencia a la transferencia de carga observada en las heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10%, disminuyendo la recombinación de los pares e^-/h^+ . A pesar que el AS es menor para las heterouniones donde CSE>CSE/UH1-15%>CSE/UH2-10%, las propiedades antes descritas en los incisos anteriores desempeñan un papel esencial en la respuesta fotocatalítica.

El acoplamiento de CdS sobre el g- C_3N_4 mejora la actividad fotocatalítica en heterounión debido a que los materiales UH1 y UH2 exhiben a) absorción alrededor de 550 nm lo que amplía el intervalo de absorción hacia el espectro visible (DRS), b) la menor recombinación de los portadores de carga (pares e^-/h^+) sugerida por PL y fotoelectroquímica. Al realizar el acoplamiento de ambos semiconductores se observa un mejoramiento en la actividad fotocatalítica debido a un efecto sinérgico, coadyuvado con la mejora de diversas propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas.

5.4 Heterouniones CdS /g-C₃N₄ a 110 y 130 °C

Se realizan las heterouniones de CSE-110 con un 10% del semiconductor UH1 (CSE-110/UH1-10%) y un 10% de UH2 (CSE-110/UH2-10%), así como la heterounión del material CSE-130 con un 10% del material UH1 (CSE-130/UH1-10%), con el fin de investigar la evolución fotocatalítica de la heterounión con los materiales del CSE-110 y CSE-130 que presentaron una mejor tasa en la producción de H₂.

En la [Figura 61 a](#) se exhiben los patrones de DRX de las heterouniones CdS/g-C₃N₄ preparadas por el método solvotermal *in-situ* a alta temperatura. Los materiales CSE-110/UH1-10%, CSE-110/UH2-10% y CSE-130/UH1-10%, presentan los picos de difracción en 2θ del CdS-hexagonal, la posición del pico de difracción correspondiente al plano (002) del CdS, aparentemente se desplazan a un ángulo ligeramente mayor, posiblemente al solapamiento con el pico asociado al plano cristalino (002) del g-C₃N₄ (UH1 y UH2) que se encuentra a un ángulo de ~27° en 2θ [58, 61, 98]. Eso sugiere que ambos semiconductores se encuentran presentes en la heterounión g-C₃N₄/CdS.



[Figura 61](#). Patrones de a) DRX de las heterouniones CdS/g-C₃N₄ preparados por el método solvotermal *in-situ* a alta temperatura, b) DRS del CSE y de los materiales: CSE-110, CSE-110/UH1-10%, CSE-110/UH2-10%, CSE-130 y CSE-130/UH1-10%.

En la [Figura 61 b](#), se exhiben los espectros de reflectancia difusa UV-vis (DRS) de las heterouniones CSE-110/UH1-10%, CSE-110/UH2-10% y CSE-130/UH1-10%, las cuales comienzan a absorber alrededor de los ~650 nm debido al hombro de absorción alrededor de ~550 nm por la presencia del g-C₃N₄ (UH1 y UH2), con un máximo de absorción ~400 nm.

Esto sugiere un mayor corrimiento de la banda de absorción a energías altas con respecto a la del material CSE-110 y CSE-130, ver [Figura 61 b](#). El corrimiento, puede estar relacionado con un mayor efecto de confinamiento cuántico causado por el hecho de que el tamaño del cristalito es aún más pequeño, que en las heterouniones preparadas a 90 °C, como ya fue descrito anteriormente.

Adicionalmente, se exhibe el espectro de la lámpara LED azul con un máximo de emisión a 455 nm, [Figura. 62](#). Sin embargo, las heterouniones exhiben un máximo de absorción a 400 nm lo cual impide el 100 % de la absorción del espectro de la lámpara, las cuales apenas tienen la capacidad de absorción en un intervalo del 15 al 30%, lo que implica que menos fotones pueden ser absorbidos por el material lo que podría hacer muy lenta o nula la actividad fotocatalítica en la producción de H₂.

La [Figura 63](#) exhibe los perfiles de producción de H₂ en función del tiempo, utilizando 5 mg de la heterounión como fotocatalizador. Se observa en la [Figura 63-a](#) que las heterouniones CSE-110/UH1-10% y CSE-110/UH2-10% exhibieron una actividad en producción de hidrógeno al cabo de 6 horas menor en comparación con el CSE. La tasa de producción de H₂ es de 3504, 3057 y 2902 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ para los materiales CSE-110, CSE-110/UH1-10% y CSE-110/UH2-10%, respectivamente ([Figura 64](#)). Por otro lado, la tasa en producción de H₂ de la heterounión CSE-130/UH1-10% es similar al material CSE-130 ([Figura 63-b](#)). Para el material CSE-130 y para la heterounión CSE-130/UH1-10%, la tasa de producción de H₂ es de 3623 y 3781 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$, respectivamente ([Figura 63](#)). Podemos observar que para ninguna de las heterouniones hubo una mejora en la tasa de producción de H₂, se sugiere es debido a la poca absorbancia que exhiben las heterouniones a la longitud de onda de la lámpara LED azul (455 nm), como se observó en la [Figura 63](#).

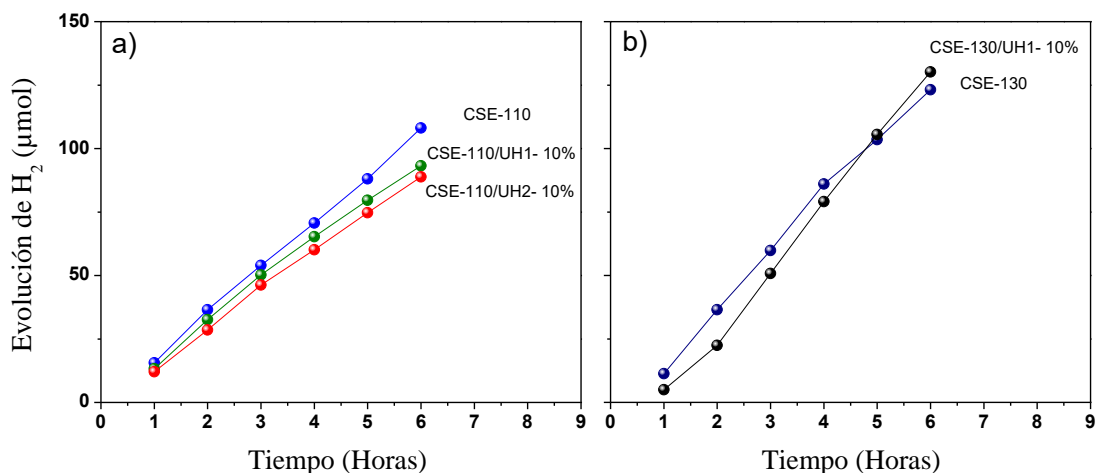


Figura 62. Evolución en producción de H₂ en función del tiempo de los materiales: a) CSE-110, CSE-110/UH1-10%, CSE-110/UH2-10% y b) CSE-130 y CSE-130/UH1-10%.

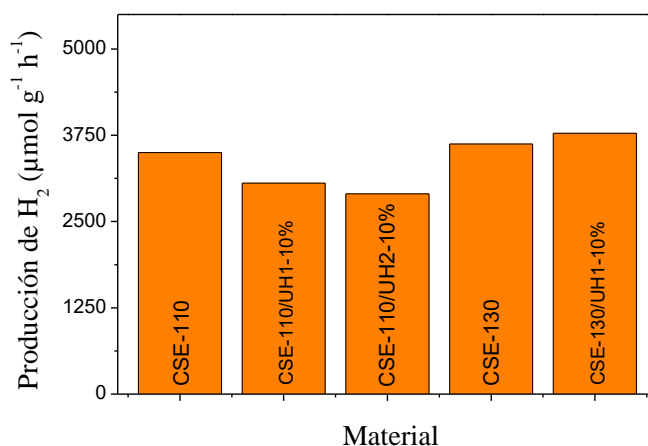


Figura 63. Tasa de producción de H₂ de los materiales: a) CSE-110, CSE-110/UH1-10%, CSE-110/UH2-10% y b) CSE-130 y CSE-130/UH1-10%.

En la Figura 64 a, se observa que bajo condiciones de oscuridad los materiales CSE-110, CSE-130, CSE-110/UH1-10% y CSE-130/UH1-10% exhiben una alta resistencia a la transferencia de carga, lo que implica que no podrían llevar a cabo la reacción de reducción para la producción de H₂, ya que no hay electrones fotogenerados para transferir a las moléculas reactantes. Sin embargo, bajo condiciones de iluminación (luz azul) la heterounión

CSE-110 con respecto a los materiales CSE-130, CSE-110/UH1-10% y CSE-130/UH1-10%. exhibe un diámetro de semicírculo menor.

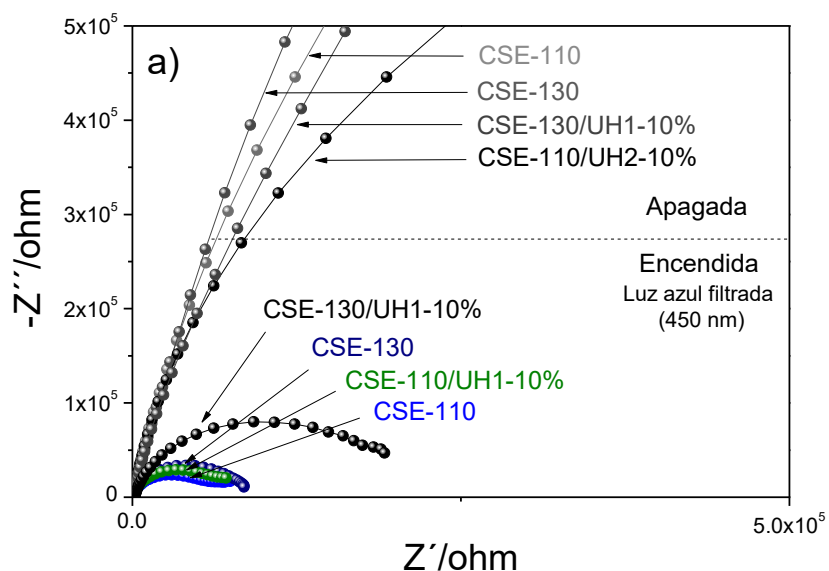


Figura 64. Gráficos de Nyquist obtenidos de los materiales a) CSE-110, CSE-130, CSE-110/UH1-10% y CSE-130/UH1-10% bajo condiciones de oscuridad y luz, a potencial de circuito abierto frente a Ag/AgCl en KClO_4 0.03 M.

Podemos observar que, a pesar de tener una baja resistencia a la transferencia de carga, las heterouniones sintetizadas a alta temperatura no pueden exhibir su actividad fotocatalítica óptima debido a las condiciones de evaluación fotocatalítica, específicamente la emisión de la lámpara LED azul. Por tal motivo no se realizó la investigación en las heterouniones a diferentes cantidades % en peso de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ con los materiales CSE-110 y CSE-130, dado que el trabajo de investigación la actividad fotocatalítica se ha enfocado en la irradiación con lámparas LED en el azul.

6 Conclusiones

El g-C₃N₄ se preparó con éxito a partir de urea mediante polimerización térmica, la polimerización de g-C₃N₄ en presencia de hidracina, genero NH₃ *in situ* por descomposición térmica, modificando la morfología, el área superficial (AS) y las propiedades superficiales. Al aumentar el contenido de hidracina, aumenta el apilamiento interplanar del g-C₃N₄, lo que lleva a una estructura más compacta de baja AS. Esto también genera defectos estructurales observados por el aumento de la relación C/N entre 0.71-1.1, asociado a posibles generaciones de vacantes de N sugeridas por la baja emisión de PL a 2.04 eV, por lo que la absorción óptica se amplió hacia el espectro visible dando lugar a cambios en el color de las muestras. El NH₃ generado *in situ* durante la polimerización también modificó los valores de PZC y WCA, donde el PZC para las muestras U-Hz0.5 y U-Hz1 fue más bajo que el g-C₃N₄ prístino, mientras que para U-Hz1.5 y U- Hz2 alcanzó valores más altos. La respuesta fotocatalítica en la degradación parcial del colorante IC aumentó siguiendo el factor AS/(WCA*gap), que resume los factores más importantes. El material U-Hz1 logró una degradación IC del 90% utilizando luz azul LED a pH = 6,5 en 80 minutos. Los materiales U-Hz1 y U-Hz2 no exhiben actividad fotocatalítica en producción de H₂, probablemente debido a su alta resistencia a la transferencia de carga.

Las nanoesferas y nanofibras de CdS se sintetizaron con éxito mediante el método solvotermal a temperaturas de 90, 110 y 130°C, usando una mezcla de solvente rico en butanol y rico en etilendiamina, respectivamente. Las nanoesferas de CdS obtenidas en butanol presentaron fase cúbica y las nanofibras de CdS en etilendiamina, fase hexagonal. Solo las nanofibras exhiben bandas de absorción relacionadas con las vibraciones de estiramiento de los grupos -NH y -NH₂, indicativo de la presencia de EN, sugiriendo que el CdS está cubierto por moléculas de ENH⁺ ligados al Cd²⁺ y con la existencia de vacancias de azufre. Además, las nanofibras exhibieron actividad en la producción de H₂, siendo el material CSE-130 el más activo con una tasa en la producción de H₂ de 4096 μmol h⁻¹ g⁻¹. La alta actividad de las nanofibras de CdS podrían atribuirse la baja recombinación radiativa y a la baja resistencia a la transferencia de carga que contribuyen a tener una mejor separación del par e⁻/h⁺.

De la combinación de materiales de g-C₃N₄ y del CdS, se logró la heterounión por solvotermal *in situ* a 90°C, formando las nanofibras de CdS (CSE) en fase hexagonal con diferentes contenidos (10, 15 y 20%) del material U-Hz1 (UH1) y U-Hz2 (UH2). Las heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10% fueron las más fotoactivas exhibiendo un incremento en la actividad de ~1.7 y ~2.0 veces mayor que la del CSE, respectivamente, logrando una alta tasa de producción de H₂ de 4432 y 5258 μmol h⁻¹ g⁻¹. Las altas tasas en producción de H₂ podrían atribuirse a que en el acoplamiento del CSE sobre el material UH1 y UH2 resulta: (1) en una mejor capacidad para absorber la luz visible y mejorar el transporte de carga, ya que ambos materiales (UH1 y UH2) absorben a longitudes de onda mayores presentando un hombro a 550 nm; (2) en una menor resistencia a la transferencia de carga observada en las heterouniones CSE/UH1-15% y CSE/UH2-10%, disminuyendo la recombinación de los pares e⁻/h⁺, lográndose una sinergia en la heterounión respecto a la mezcla físicas.

Finalmente se estudiaron las heterouniones CSE-110/UH1-10%, CSE-110/UH2-10% y CSE-130/UH1-10%, sintetizadas a alta temperatura de 110 y 130°C, presentando un corrimiento de absorción de la luz hacia energías más altas (max. de absorción 400 nm) disminuyendo su capacidad de absorción óptica en la región visible de luz azul LED a 455 nm. Este corrimiento óptico a altas energías puede estar relacionado con un mayor efecto de confinamiento cuántico, debido a que los tamaños del cristalito son más pequeños que los de las heterouniones preparadas a 90 °C. La baja capacidad de adsorción de luz se ve reflejado en la misma resistencia a la transferencia de carga (EIS) y también en la baja actividad fotocatalítica de las heterouniones.

ANEXOS

7 Anexo 1

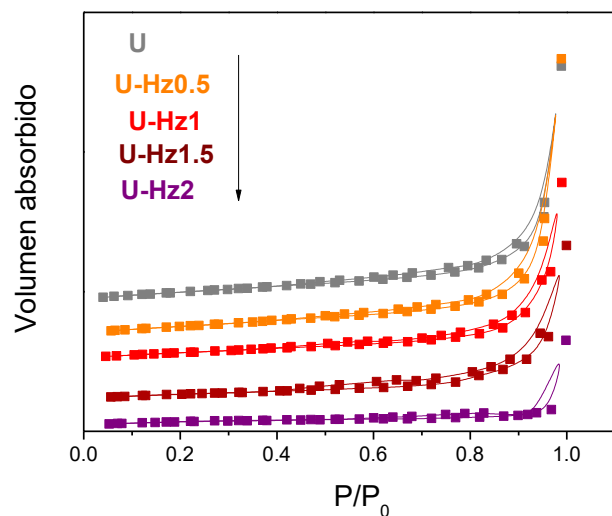


Figura A1. Isotermas de N_2 para los materiales $g-C_3N_4$ no modificados y modificados preparados en presencia de diferentes contenidos de hidracina.

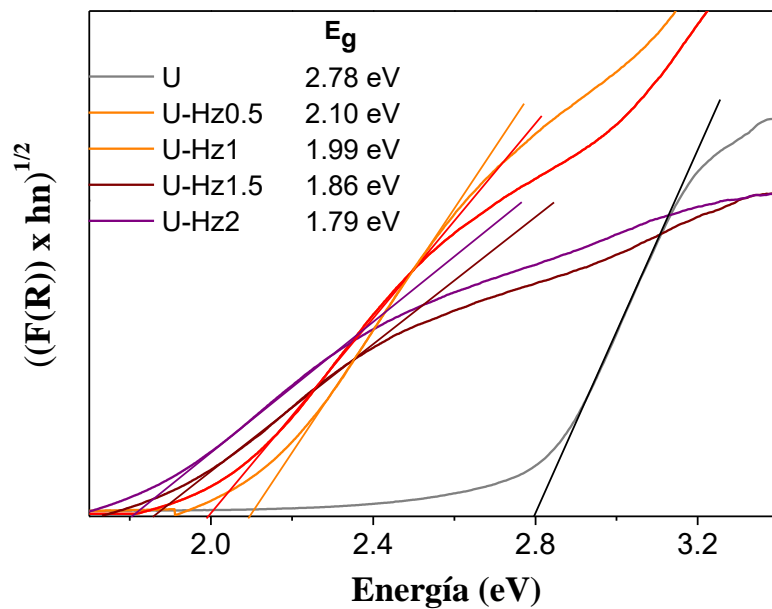


Figura A2. Estimación de la brecha de energía prohibida a partir de $g-C_3N_4$ no modificado y modificado preparado en presencia de diferentes contenidos de hidracina

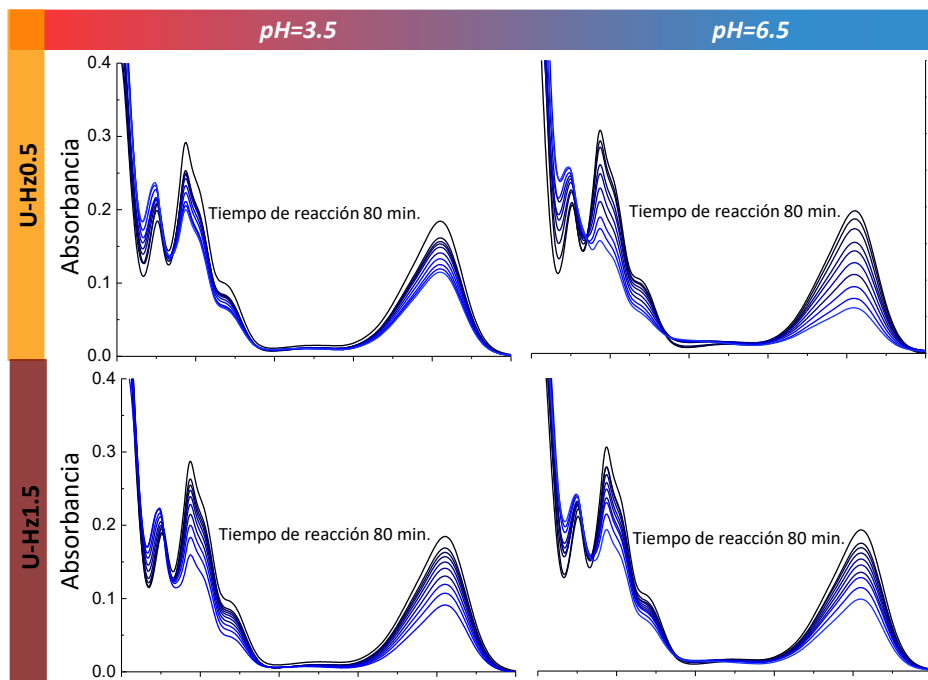


Figura A3. Espectros de absorbancia de 5 ppm de degradación del colorante IC en función del tiempo de irradiación de luz azul, utilizando 0,05 mg/L de U-Hz0,5 y U-Hz1,5 en polvo a pH= 3,5 y 6,5.

8. Referencias

1. Wang, H., et al., *A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies*. Chinese Journal of Catalysis, 2022. **43**(2): p. 178-214.
2. McMichael, S., P. Fernández-Ibáñez, and J.A. Byrne, *A Review of Photoelectrocatalytic Reactors for Water and Wastewater Treatment*. Water, 2021. **13**(9).
3. Xiong, L. and J. Tang, *Strategies and Challenges on Selectivity of Photocatalytic Oxidation of Organic Substances*. Advanced Energy Materials, 2021. **11**(8).
4. Li, X., J. Yu, and C. Jiang, *Principle and surface science of photocatalysis*, in *Surface Science of Photocatalysis*. 2020. p. 1-38.
5. Liu, B., et al., *Charge carrier transfer in photocatalysis*, in *Surface Science of Photocatalysis*. 2020. p. 103-159.
6. Huang, Z., et al., *Constructing g-C₃N₄ quantum dots modified g-C₃N₄/GO nanosheet aerogel for UV-Vis-NIR driven highly efficient photocatalytic H₂ production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(59): p. 31041-31052.
7. Sunada, K., T. Watanabe, and K. Hashimoto, *Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003. **156**(1-3): p. 227-233.
8. Aarthi, T. and G. Madras, *Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO₂*. Catalysis Communications, 2008. **9**(5): p. 630-634.
9. Varma, K.S., et al., *Photocatalytic degradation of pharmaceutical and pesticide compounds (PPCs) using doped TiO₂ nanomaterials: A review*. Water-Energy Nexus, 2020. **3**: p. 46-61.
10. Picho-Chillán, G., et al., *Photodegradation of Direct Blue 1 azo dye by polymeric carbon nitride irradiated with accelerated electrons*. Materials Chemistry and Physics, 2019. **237**.
11. Merka, O., D.W. Bahnemann, and M. Wark, *Photocatalytic hydrogen production with non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate*. Catalysis Today, 2014. **225**: p. 102-110.
12. Apte, S.K., et al., *Environmentally benign enhanced H₂ production from abundant copious waste H₂S using size tuneable cubic bismuth (BiO) quantum dots–GeO₂ glass photocatalyst under solar light*. Green Chemistry, 2013. **15**(12).
13. M, N., V. S. and Keerthi, *A novel g-C₃N₄/MnV₂O₆ heterojunction photocatalyst for the removal of methylene blue and indigo carmine*. Chemical Physics Letters, 2019. **737**.
14. Sun, Y., et al., *Facile synthesis of free-metal ternary composites for ultra-fast photocatalytic degradation of organic pollutant*. Catalysis Today, 2020. **340**: p. 294-301.
15. Bento, R.M.F., et al., *Improvements in the enzymatic degradation of textile dyes using ionic-liquid-based surfactants*. Separation and Purification Technology, 2020. **235**.
16. Ray, S.K., D. Dhakal, and S.W. Lee, *Visible light driven Ni–BaMo₃O₁₀ photocatalyst for Indigo Carmine degradation: Mechanism and pathways*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020. **105**.
17. Hernández-Gordillo, A., et al., *Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs*. Catalysis Today, 2016. **266**: p. 27-35.
18. Hernández-Gordillo, A., et al., *Good practices for reporting the photocatalytic evaluation of a visible-light active semiconductor: Bi₂O₃, a case study*. Catalysis Science & Technology, 2019. **9**(6): p. 1476-1496.
19. Su, C.X.-H., et al., *Combination and hybridisation of treatments in dye wastewater treatment: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. **4**(3): p. 3618-3631.

20. Pan, J., et al., *Mechanistically understanding adsorption of methyl orange, indigo carmine, and methylene blue onto ionic/nonionic polystyrene adsorbents*. J Hazard Mater, 2021. **418**: p. 126300.
21. Tim Robinson, G.M., Roger Marchant, Poonam Nigam *Remediation of dyes in textile e,uent a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. Bioresource Technology, 2001. **77**: p. 9.
22. Eren, Z., *Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review*. J Environ Manage, 2012. **104**: p. 127-41.
23. Velmurugan, S., et al., *Synthesis of novel and environmental sustainable AgI-Ag₂S nanospheres impregnated g-C₃N₄ photocatalyst for efficient degradation of aqueous pollutants*. Applied Surface Science, 2020. **500**.
24. Antonio-Cisneros, C.M., et al., *TiO₂ immobilized on Manihot carbon: optimal preparation and evaluation of its activity in the decomposition of indigo carmine*. Int J Mol Sci, 2015. **16**(1): p. 1590-612.
25. Change, I.P.o.C., *Climate Change 2021 the physical science basis*, IPCC, Editor. 2021. p. 3949.
26. Navarro, R.M., et al., *Photocatalytic Water Splitting Under Visible Light Concept and Catalysts Development*, in *Advances in Chemical Engineering - Photocatalytic Technologies*. 2009. p. 111-143.
27. G20, I.f.t., *The Future of Hydrogen*, in *Seizing today's opportunities*, I.E. Agency, Editor. 2019. p. 203.
28. HINICIO, *Hidrógeno verde en México el potencial de la transformación*, in *Contexto nacional e internacional del hidrógeno verde*, D.G.f.I. Zusammenarbeit and G. GmbH, Editors. 2021. p. 54.
29. Mim, R.S., et al., *Recent advancements in strategies to improve performance of tungsten-based semiconductors for photocatalytic hydrogen production: a review*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2021. **54**(50).
30. Navarro, R.M., et al., *The effect of Pt characteristics on the photoactivity of Pt/TiO₂ for hydrogen production from ethanol*. Catalysis Today, 2013. **210**: p. 33-38.
31. Li, L., et al., *Heterostructured (Ba,Sr)TiO₃/TiO₂ core/shell photocatalysts: Influence of processing and structure on hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(17): p. 6948-6959.
32. Subha, N., et al., *Influence of synthesis conditions on the photocatalytic activity of mesoporous Ni doped SrTiO₃/TiO₂ heterostructure for H₂ production under solar light irradiation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017. **522**: p. 193-206.
33. Aanchal, S. Barman, and S. Basu, *Complete removal of endocrine disrupting compound and toxic dye by visible light active porous g-C₃N₄/H-ZSM-5 nanocomposite*. Chemosphere, 2020. **241**: p. 124981.
34. Hernández-Gordillo, A., et al., *Dependence of the photoactivity of CdS prepared in butanol-ethylenediamine mixture in function of different sacrificial electron donors*. Catalysis Today, 2020. **341**: p. 59-70.
35. Hernández-Gordillo, A., et al., *Enhanced blue-light photocatalytic H₂ production using CdS nanofiber*. Catalysis Communications, 2014. **45**: p. 139-143.
36. Ayodhya, D. and G. Veerabhadram, *Synthesis and characterization of g-C₃N₄ nanosheets decorated Ag₂S composites for investigation of catalytic reduction of 4-nitrophenol, antioxidant and antimicrobial activities*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1186**: p. 423-433.

37. Meng, L., et al., *Photocatalytic behavior of biochar-modified carbon nitride with enriched visible-light reactivity*. Chemosphere, 2020. **239**: p. 124713.
38. Hernández-Uresti, D.B., et al., *Performance of the polymeric g-C₃N₄ photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV-vis irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016. **324**: p. 47-52.
39. Hu, C., et al., *Simple synthesis of 3D flower-like g-C₃N₄/TiO₂ composite microspheres for enhanced visible-light photocatalytic activity*. Journal of Materials Science, 2019. **55**(1): p. 151-162.
40. Papailias, I., et al., *Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄*. Applied Surface Science, 2015. **358**: p. 278-286.
41. Chen, Y., et al., *Surface modification of g-C₃N₄ by hydrazine: Simple way for noble-metal free hydrogen evolution catalysts*. Chemical Engineering Journal, 2016. **286**: p. 339-346.
42. Mohammad, A., et al., *Synergistically effective and highly visible light responsive SnO₂-g-C₃N₄ nanostructures for improved photocatalytic and photoelectrochemical performance*. Applied Surface Science, 2019. **495**.
43. Dong, H., et al., *Synthesis of g-C₃N₄ by different precursors under burning explosion effect and its photocatalytic degradation for tylosin*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **230**: p. 65-76.
44. Palanivel, B., et al., *Magnetic binary metal oxide intercalated g-C₃N₄: Energy band tuned p-n heterojunction towards Z-scheme photo-Fenton phenol reduction and mixed dye degradation*. Journal of Water Process Engineering, 2019. **32**.
45. Song, X.-F., et al., *Novel in-situ radiation construction of thioglycollic acid capped CdS quantum dots functionalized g-C₃N₄ nanohybrids with superior photocatalytic activity under visible light*. Radiation Physics and Chemistry, 2019. **165**.
46. Kumar, S., V.R. Battula, and K. Kailasam, *Single molecular precursors for C_xN_y materials- Blending of carbon and nitrogen beyond g-C₃N₄*. Carbon, 2021. **183**: p. 332-354.
47. Soto-Herranz, M., et al., *Effects of Protonation, Hydroxylamination, and Hydrazination of g-C(3)N(4) on the Performance of Matrimid((R))/g-C(3)N(4) Membranes*. Nanomaterials (Basel), 2018. **8**(12).
48. Zhang, W., et al., *Hydrazone-Linked Heptazine Polymeric Carbon Nitrides for Synergistic Visible-Light-Driven Catalysis*. Chemistry, 2020. **26**(33): p. 7358-7364.
49. Wu, X., et al., *Soluble g-C₃N₄ nanosheets: Facile synthesis and application in photocatalytic hydrogen evolution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **247**: p. 70-77.
50. Du, X., et al., *A scalable chemical route to soluble acidified graphitic carbon nitride: an ideal precursor for isolated ultrathin g-C₃N₄ nanosheets*. Nanoscale, 2015. **7**(19): p. 8701-6.
51. Li, G., et al., *Controllable synthesized heterojunction hollow nanotube of g-C₃N₄/CdS: Enhance visible light catalytic performance for hydrogen production*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2020. **145**.
52. Dalvand, P., M.R. Mohammadi, and D.J. Fray, *One-dimensional cadmium sulfide (CdS) nanostructures by the solvothermal process: Controlling crystal structure and morphology aided by different solvents*. Materials Letters, 2011. **65**(9): p. 1291-1294.
53. Kazeminezhad, I., N. Hekmat, and A. Kiasat, *Effect of growth parameters on structural and optical properties of CdS nanowires prepared by polymer controlled solvothermal route*. Fibers and Polymers, 2014. **15**(4): p. 672-679.

54. Pal, K., et al., *A facile strategy for the fabrication of uniform CdS nanowires with high yield and its controlled morphological growth with the assistance of PEG in hydrothermal route*. Applied Surface Science, 2011. **258**(1): p. 163-168.
55. Roy, J.S., T.P. Majumder, and R. Dabrowski, *Enhanced photoluminescence in CdS nanorods doped with antiferroelectric liquid crystals*. Journal of Luminescence, 2014. **148**: p. 330-333.
56. Duan, Y.Q.a.X., *Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts*. The Royal Society of Chemistry, 2012: p. 1-13.
57. Liu, H., et al., *2D Porous N-Deficient g-C3N4 Nanosheet Decorated with CdS Nanoparticles for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalysis*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020. **8**(45): p. 16897-16904.
58. Chen, X., et al., *Diethylenetriamine synergistic boosting photocatalytic performance with porous g-C3N4/CdS-diethylenetriamine 2D/2D S-scheme heterojunction*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **863**.
59. Jianhui Liu, X.W., Wanqing Sun, Xinxin Guan, Xiucheng Z, *Fabrication of S-scheme CdS-g-C3N4-graphene aerogel heterojunction for enhanced visible light driven photocatalysis*. Environmental Research 2021. **197**: p. 111136
60. Sulakshana Shenoy, K.T., Assistant Professor, Kishore Sridharan, *Graphitic C3N4-CdS composite photocatalyst Synthesis, characterization and photodegradation of methylene blue under visible light*. Physica B 2020. **595**: p. 412367.
61. Junhua Youa, W.B., Lu Wanga, Aiguo Yanb, Rui Guo, *Preparation, visible light-driven photocatalytic activity, and mechanism of multiphase CdS-C3N4 inorganic-organic hybrid heterojunction*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **866**: p. 158921.
62. Yi Xiao, T.W., Ganhua Qiu, Kun Zhang, Changguo Xue, Benxia Li *Synthesis of EDTA-bridged CdS-g-C3N4heterostructure photocatalystwith enhanced performance for photoredox reactions*. Journal of Colloid and Interface Science 2020. **577**: p. 459–470
63. Amy L. Linsebigler, G.L., and John T. Yates, Jr., *Photocatalysis on TiO2 Surfaces Principles, Mechanisms, and selected results*. Chem. Rev. , 1995. **95**: p. 33.
64. Harris, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*. SEVENTH EDITION ed. 2007.
65. De Blasio, C., *Redox Potential and Galvanic Cells*, in *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*. 2019. p. 31-45.
66. Kudo, A., *Photocatalyst materials for water splitting*. Catalysis Surveys from Asia, 2003. **Vol. 7, No. 1**: p. 8.
67. Ohtani, B., *Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2010. **11**(4): p. 157-178.
68. Kettle, A.J., B.M. Clark, and C.C. Winterbourn, *Superoxide converts indigo carmine to isatin sulfonic acid: implications for the hypothesis that neutrophils produce ozone*. J Biol Chem, 2004. **279**(18): p. 18521-5.
69. Fang, J., et al., *Nitrogen self-doped graphitic carbon nitride as efficient visible light photocatalyst for hydrogen evolution*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(26): p. 13819-13826.
70. Fronczak, M., et al., *Extraordinary Adsorption of Methyl Blue onto Sodium-Doped Graphitic Carbon Nitride*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(29): p. 15756-15766.

71. Shin, S.J., et al., *On the importance of the electric double layer structure in aqueous electrocatalysis*. Nat Commun, 2022. **13**(1): p. 174.
72. Nabgan, W., et al., *A state of the art review on electrochemical technique for the remediation of pharmaceuticals containing wastewater*. Environ Res, 2022. **210**: p. 112975.
73. Devi, K.R.S., et al., *Biogenic synthesis of g-C3N4/Bi2O3 heterojunction with enhanced photocatalytic activity and statistical optimization of reaction parameters*. Applied Surface Science, 2019. **494**: p. 465-476.
74. Tim Robinson, G.M., Roger Marchant, Poonam Nigam, *Remediation of dyes in textile e,uent a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. Bioresource Technology 2001. **77**: p. 9.
75. van der Zee, F.P. and S. Villaverde, *Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes--a short review of bioreactor studies*. Water Res, 2005. **39**(8): p. 1425-40.
76. Ma, X., et al., *Hierarchical Cu2O foam/g-C3N4 photocathode for photoelectrochemical hydrogen production*. Applied Surface Science, 2018. **427**: p. 907-916.
77. Zhu, L., et al., *Theoretical reconsideration of the mechanism of the excited state proton transfer of indigo carmine in water*. Journal of Molecular Liquids, 2022. **347**.
78. Ricardo E. Palma Goyes, J.M.U., Ignacio González, Ricardo A. Torres-Palma, *TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA TEXTIL MEDIANTE OXIDACION ELECTROQUIMICA*. Revista Colombiana de Materiales 2013. **4**: p. 15.
79. Yang, S., et al., *A simple and highly efficient composite based on g-C3N4 for super rapid removal of multiple organic dyes from water under sunlight*. Catalysis Science & Technology, 2022. **12**(3): p. 786-798.
80. Tomanova, K., et al., *At the crossroad of photochemistry and radiation chemistry: formation of hydroxyl radicals in diluted aqueous solutions exposed to ultraviolet radiation*. Phys Chem Chem Phys, 2017. **19**(43): p. 29402-29408.
81. Acar, C. and I. Dincer, *2.17 Photoactive Materials*, in *Comprehensive Energy Systems*. 2018. p. 524-572.
82. Nosaka, Y. and A.Y. Nosaka, *Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis*. Chem Rev, 2017. **117**(17): p. 11302-11336.
83. Guaraldo, T.T., et al., *On the application of nanostructured electrodes prepared by Ti/TiO2/WO3 "template": a case study of removing toxicity of indigo using visible irradiation*. Chemosphere, 2013. **91**(5): p. 586-93.
84. Arana-Trenado, J.A., et al., *Synergistic photocatalytic effect of BiOBr-BiOI heterojunctions due to appropriate layer stacking*. Dalton Trans, 2022. **51**(6): p. 2413-2427.
85. Carretero-González, J., E. Castillo-Martínez, and M. Armand, *Highly water-soluble three-redox state organic dyes as bifunctional analytes*. Energy & Environmental Science, 2016. **9**(11): p. 3521-3530.
86. Gomez-Velazquez, L.S., et al., *The bismuth oxyhalide family: thin film synthesis and periodic properties*. Dalton Trans, 2018. **47**(35): p. 12459-12467.
87. Hernández-Gordillo, A., E. Maya-Flores, and V. Rodríguez-Gonzalez, *Enlarged sheet of ZnS(en)0.5 hybrid semiconductors with photocatalytic activity*. Materials Letters, 2015. **148**: p. 9-13.
88. (IEA), I.E.A., *Hydrogen production and storage*, in *R&D Priorities and Gaps*, OECD, Editor. 2006. p. 38.
89. AGENCY, I.E., *Global Hydrogen Review 2021*. 2021: p. 223.
90. Fujishima, A.H., K., *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature, 1972. **238**: p. 37-38.

91. Matsuoka, M., et al., *Photocatalysis for new energy production*. Catalysis Today, 2007. **122**(1-2): p. 51-61.
92. Chen, Z., H.N. Dinh, and E. Miller, *Photoelectrochemical water splitting standards, experimental methods and protocols*. 2013: Springer. 126.
93. Wu, N.-L., et al., *Effect of calcination atmosphere on TiO₂ photocatalysis in hydrogen production from methanol/water solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004. **163**(1-2): p. 277-280.
94. Kozlova, E.A., et al., *Enhancement of the O₂ or H₂ photoproduction rate in a Ce³⁺/Ce⁴⁺-TiO₂ system by the TiO₂ surface and structure modification*. Applied Catalysis A: General, 2009. **367**(1-2): p. 130-137.
95. Lakshmana Reddy, N., et al., *Graphitic carbon nitride-based nanocomposite materials for photocatalytic hydrogen generation*, in *Nanostructured, Functional, and Flexible Materials for Energy Conversion and Storage Systems*. 2020. p. 293-324.
96. Truong, H.B., et al., *Advances in application of g-C₃N₄-based materials for treatment of polluted water and wastewater via activation of oxidants and photoelectrocatalysis: A comprehensive review*. Chemosphere, 2021. **286**(Pt 2): p. 131737.
97. Shimura, K. and H. Yoshida, *Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(7).
98. Zhao, W., et al., *One-pot molten salt method for constructing CdS/C₃N₄ nanojunctions with highly enhanced photocatalytic performance for hydrogen evolution reaction*. J Environ Sci (China), 2022. **112**: p. 244-257.
99. Kumaravel, V., et al., *Photocatalytic Hydrogen Production: Role of Sacrificial Reagents on the Activity of Oxide, Carbon, and Sulfide Catalysts*. Catalysts, 2019. **9**(3).
100. Pohanka, M., *Toxicology and the biological role of methanol and ethanol: Current view*. Biomed Pap Med Fac Univ Palacky Olomouc Czech Repub, 2016. **160**(1): p. 54-63.
101. Xing, C., et al., *A Direct Z-Scheme for the Photocatalytic Hydrogen Production from a Water Ethanol Mixture on CoTiO₃/TiO₂ Heterostructures*. ACS Appl Mater Interfaces, 2021. **13**(1): p. 449-457.
102. Sampaio, M.J., et al., *Photocatalytic performance of Au/ZnO nanocatalysts for hydrogen production from ethanol*. Applied Catalysis A: General, 2016. **518**: p. 198-205.
103. Gratian R. Bamwenda, S.T., Toshiko Nakamura, Masatake Haruta, *Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 1995. **89** p. 177-189
104. Chiarello, G.L., D. Ferri, and E. Selli, *Effect of the CH₃OH/H₂O ratio on the mechanism of the gas-phase photocatalytic reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂*. Journal of Catalysis, 2011. **280**(2): p. 168-177.
105. KAWAI, T.S.a.T., *HETEROGENEOUS PHOTOCATALYTIC PRODUCTION OF HYDROGEN AND METHANE FROM ETHANOL AND WATER*. CHEMICAL PHYSICS LETTERS 1981. **80**: p. 341-344.
106. Sato, N., *Electrochemistry at metal and semiconductor electrodes*, ed. E. Science. 1998.
107. Yoshiaki Tamaki, K.H., Ryuzi Katoh, M. Tachiya, and Akihiro Furube, *Femtosecond Visible-to-IR Spectroscopy of TiO₂ Nanocrystalline Films Elucidation of the electron mobility before deep trapping*. J. Phys. Chem. C, 2009. **113**: p. 11741-11746.
108. Bellardita, M., et al., *Photocatalytic Solar Light H₂ Production by Aqueous Glucose Reforming*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2018. **2018**(41): p. 4522-4532.

109. Li, Q., X. Li, and J. Yu, *Surface and interface modification strategies of CdS-based photocatalysts*, in *Surface Science of Photocatalysis*. 2020. p. 313-348.
110. Jing, D., et al., *Photocatalytic hydrogen production under direct solar light in a CPC based solar reactor: Reactor design and preliminary results*. *Energy Conversion and Management*, 2009. **50**(12): p. 2919-2926.
111. Pudukudy, M., et al., *One-pot sol-gel synthesis of Ni/TiO₂ catalysts for methane decomposition into CO_x free hydrogen and multiwalled carbon nanotubes*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017. **42**(26): p. 16495-16513.
112. Hinojosa, M., *La estructura cristalina de los materiales*. 2000.
113. W. González Viñas, H.L.M., *Ciencia de los Materiales*. 1982.
114. NIE, A.M.S.A.S., *Semiconductor Nanocrystals structure, properties and band gap engineering*. *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, 2009. **43**: p. 11.
115. A. I. ONYIA, H.I.I., A. N. NWOBODO, *THEORETICAL STUDY OF THE QUANTUM CONFINEMENT EFFECTS ON QUANTUM DOTS USING PARTICLE IN A BOX MODEL*. *Journal of Ovonic Research*, 2018. **14**: p. 6.
116. WISE, F.W., *Lead Salt Quantum Dots the limit of strong quantum confinement*. *ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH*, 2000. **33**: p. 8.
117. Kumar, S., M. Gradzielski, and S.K. Mehta, *The critical role of surfactants towards CdS nanoparticles: synthesis, stability, optical and PL emission properties*. *RSC Advances*, 2013. **3**(8).
118. Roy, J.S., T. Pal Majumder, and C. Schick, *Optical characterization of CdS nanorods capped with starch*. *Journal of Molecular Structure*, 2015. **1088**: p. 95-100.
119. Thambidurai, M., et al., *Strong quantum confinement effect in nanocrystalline CdS*. *Journal of Materials Science*, 2010. **45**(12): p. 3254-3258.
120. Bostedt, C., et al., *Strong quantum-confinement effects in the conduction band of germanium nanocrystals*. *Applied Physics Letters*, 2004. **84**(20): p. 4056-4058.
121. Martín-Ramos, P., et al., *A simple approach to synthesize g-C₃N₄ with high visible light photoactivity for hydrogen production*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. **40**(23): p. 7273-7281.
122. Girault, H.H., *Analytical and physical electrochemistry*. First edition ed. Vol. 1. 2004, italy: EPFL Press. 429.
123. Prasad, C., H. Tang, and I. Bahadur, *Graphitic carbon nitride based ternary nanocomposites: From synthesis to their applications in photocatalysis: A recent review*. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. **281**: p. 634-654.
124. Low, J., et al., *Carbon-based two-dimensional layered materials for photocatalytic CO₂ reduction to solar fuels*. *Energy Storage Materials*, 2016. **3**: p. 24-35.
125. Zhang, S., et al., *Enhanced photodegradation of toxic organic pollutants using dual-oxygen-doped porous g-C₃N₄: Mechanism exploration from both experimental and DFT studies*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019. **248**: p. 1-10.
126. Dong, F., et al., *In situ construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis*. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013. **5**(21): p. 11392-401.
127. Liu, F., et al., *Construction of Z-scheme g-C₃N₄/Ag/P3HT heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline (TC) and methyl orange (MO)*. *Applied Surface Science*, 2019. **496**.
128. Tejasvi, R. and S. Basu, *Formation of C₃N₄ thin films through the stoichiometric transfer of the bulk synthesized gC₃N₄ using RFM sputtering*. *Vacuum*, 2020. **171**.

129. Jiang, J., et al., *Dependence of electronic structure of g-C₃N₄ on the layer number of its nanosheets: A study by Raman spectroscopy coupled with first-principles calculations*. Carbon, 2014. **80**: p. 213-221.
130. Zheng, Y., Z. Zhang, and C. Li, *A comparison of graphitic carbon nitrides synthesized from different precursors through pyrolysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017. **332**: p. 32-44.
131. Kong, L., et al., *Site-selected N vacancy of g-C₃N₄ for photocatalysis and physical mechanism*. Applied Materials Today, 2018. **13**: p. 329-338.
132. Lawal, A.T., *Graphene-based nano composites and their applications. A review*. Biosens Bioelectron, 2019. **141**: p. 111384.
133. Shi, L., et al., *Photoassisted Construction of Holey Defective g-C₃N₄ Photocatalysts for Efficient Visible-Light-Driven H₂ O₂ Production*. Small, 2018. **14**(9).
134. Meng, N., et al., *Engineering oxygen-containing and amino groups into two-dimensional atomically-thin porous polymeric carbon nitrogen for enhanced photocatalytic hydrogen production*. Energy & Environmental Science, 2018. **11**(3): p. 566-571.
135. Shen, X., et al., *Construction of C₃N₄/CdS nanojunctions on carbon fiber cloth as a filter-membrane-shaped photocatalyst for degrading flowing wastewater*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **851**.
136. Gao, H., et al., *Activating and optimizing activity of CdS@g-C₃N₄ heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution through the synergistic effect of phosphorus doping and defects*. Journal of Alloys and Compounds, 2020. **834**.
137. Hadia, N.M., S. Garcia-Granda, and J.R. Garcia, *Characterization of single crystalline CdS nanowires synthesized by solvothermal method*. J Nanosci Nanotechnol, 2014. **14**(7): p. 5449-54.
138. Hernández-Gordillo, A., et al., *New nanostructured CdS fibers for the photocatalytic reduction of 4-nitrophenol*. Powder Technology, 2013. **250**: p. 97-102.
139. Oliveira, J.F.A., et al., *Influence of different solvents on the structural, optical and morphological properties of CdS nanoparticles*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(24): p. 6880-6883.
140. Zhong, S., et al., *Mixed-solvothermal synthesis of CdS micro/nanostructures and their optical properties*. Applied Surface Science, 2011. **257**(7): p. 2599-2603.
141. Samadi-maybodi, A., F. Abbasi, and R. Akhondi, *Aqueous synthesis and characterization of CdS quantum dots capped with some amino acids and investigations of their photocatalytic activities*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **447**: p. 111-119.
142. Mahdi, M.A., et al., *Growth of CdS nanosheets and nanowires through the solvothermal method*. Journal of Crystal Growth, 2012. **359**: p. 43-48.
143. Midland, T.D.C.C., *Ethyleneamines*. 2001. p. 48.
144. Ehnbohm, A., et al., *Octahedral Werner complexes with substituted ethylenediamine ligands: a stereochemical primer for a historic series of compounds now emerging as a modern family of catalysts*. Chem Soc Rev, 2016. **45**(24): p. 6799-6811.
145. MOELLER, J.H.F.a.T., *observations on the rare earths lxxx the thermodynamic stabilities of ethylenediamine chelates of the tripositive lanthanide ions in anhydrous acetonitrile*. Observations on the Rare Earths, 1969. **Vol. 8**: p. 889-892.
146. Yuan-Tao Chen, J.-B.D., Yun Guo, Ling-Bin Kong, Hu-Lin Li, *A facile route to preparation of CdS nanorods*. Materials Chemistry and Physics 2002. **77** p. 734–737

147. Yadong Li, Z.W., and Yi Ding, *Room Temperature Synthesis of Metal Chalcogenides in Ethylenediamine*. Inorg. Chem., 1999. **38**: p. 4737-4740.
148. Wang, Q., et al., *Fabrication of transition metal sulfides nanocrystallites via an ethylenediamine-assisted route*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **90**(1): p. 73-77.
149. Hu, P., et al., *Formation and characterization of CdS hollow structures*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2008. **23**(3): p. 425-427.
150. By Jiaying Huang, Y.X., Bin Li, Yu Liu, Yitai Qian, and Shuyuan Zhang, *In-Situ Source±Template±Interface Reaction route to semiconductor CdS submicrometer hollow spheres*. Adv. Mater., 2000. **12**: p. 808.
151. Zhao-Xiang Deng, L.L., and Yadong Li, *Novel Inorganic–Organic-Layered Structures Crystallographic understanding of both phase and morphology formations of one dimensional CdE E S Se Te nanorods in ethylendiamine*. Inorg. Chem. , 2003. **42**: p. 2331–2341.
152. Ya-Dong Li, H.-W.L., Yi Ding, Yi-Tai Qian, Li Yang, and Gui-En Zhou, *Nonaqueous Synthesis of CdS nanorod semiconductor*. chemistry of materials, 1998. **10**: p. 2300-2303.
153. Phuruangrat, A., T. Thongtem, and S. Thongtem, *Effects of ethylenediamine to water ratios on cadmium sulfide nanorods and nanoparticles produced by a solvothermal method*. Materials Letters, 2009. **63**(17): p. 1538-1541.
154. Paul, G.S., P. Gogoi, and P. Agarwal, *Structural and stability studies of CdS and SnS nanostructures synthesized by various routes*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(19-25): p. 2195-2199.
155. Nie, Q.-L., et al., *Chemical control synthesis of CdS nanorods with different diameter*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **82**(3): p. 808-811.
156. Benjamín Alonso Fernández, R.B.V., Carlos Hernández García, José Antonio Pérez Hernández y Carolina Romero Vázquez, *El laser, la luz de nuestro tiempo*, ed. O. Salamanca. 2010.
157. Muhammad Farooq, A.R., *The Determination of Point Zero Charge (PZC) of Al₂O₃-MgO mixed Oxides*. National Postgraduate Conference, 2011. **19-29 sep.**: p. 5.
158. B.M. Babic, S.K.M., M.J. Polovina, B.V. Kaludierovic, *Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth*. Carbon 1999. **37**: p. 477–481.
159. Sood, S., et al., *α-Bi₂O₃ nanorods: An efficient sunlight active photocatalyst for degradation of Rhodamine B and 2,4,6-trichlorophenol*. Ceramics International, 2015. **41**(3): p. 3355-3364.
160. Huang, S., Y. Zhao, and R. Tang, *Facile fabrication of a Cu@g-C₃N₄ nanocatalyst and its application for the aerobic oxidations of alkylaromatics and the reduction of 4-nitrophenol*. RSC Advances, 2016. **6**(93): p. 90887-90896.
161. Zhong, K., et al., *Fabrication of BiVO₄@g-C₃N₄(100) heterojunction with enhanced photocatalytic visible-light-driven activity*. Journal of Solid State Chemistry, 2019. **274**: p. 142-151.
162. Kumar, R., M.A. Barakat, and F.A. Alseroury, *Oxidized g-C₃N₄/polyaniline nanofiber composite for the selective removal of hexavalent chromium*. Sci Rep, 2017. **7**(1): p. 12850.
163. Fan, C., et al., *Graphitic carbon nitride nanosheets obtained by liquid stripping as efficient photocatalysts under visible light*. RSC Advances, 2017. **7**(59): p. 37185-37193.
164. Kang, Y., et al., *An Amorphous Carbon Nitride Photocatalyst with Greatly Extended Visible-Light-Responsive Range for Photocatalytic Hydrogen Generation*. Adv Mater, 2015. **27**(31): p. 4572-7.

165. Xiao, H., et al., *Photocatalytic performances of g-C₃N₄ based catalysts for RhB degradation: Effect of preparation conditions*. Applied Surface Science, 2015. **358**: p. 313-318.
166. Askey, P.J., *THE THERMAL DECOMPOSITION OF HYDRAZINE*. Elgin and Taylor, 1930. **52**: p. 5.
167. *Process for preparing hydrazodicarbonamide*. European Patent 1985. **0163526**.
168. Chen, H., et al., *SNCR De-NO_x within a moderate temperature range using urea-spiked hydrazine hydrate as reductant*. Chemosphere, 2016. **161**: p. 208-218.
169. Wang, S., et al., *Controllable synthesis of nanotube-type graphitic C₃N₄ and their visible-light photocatalytic and fluorescent properties*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(9).
170. Cendula, P., et al., *Directional roll-up of nanomembranes mediated by wrinkling*. Nano Lett, 2011. **11**(1): p. 236-40.
171. An, W., et al., *The Z-scheme Ag₂CO₃@g-C₃N₄ core-shell structure for increased photoinduced charge separation and stable photocatalytic degradation*. Applied Surface Science, 2020. **504**.
172. Zhang, Q., et al., *A photocatalytic degradation strategy of PPCPs by a heptazine-based CN organic polymer (OCN) under visible light*. Environmental Science: Nano, 2018. **5**(10): p. 2325-2336.
173. Mao, Z., et al., *Modification of surface properties and enhancement of photocatalytic performance for g-C₃N₄ via plasma treatment*. Carbon, 2017. **123**: p. 651-659.
174. Chang, F., et al., *Heterojuncted non-metal binary composites silicon carbide/g-C₃N₄ with enhanced photocatalytic performance*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2018. **75**: p. 183-192.
175. Medetalibeyođlu, H., *An investigation on development of a molecular imprinted sensor with graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) quantum dots for detection of acetaminophen*. Carbon Letters, 2021. **31**(6): p. 1237-1248.
176. Ghodbane, S., et al., *Comparison of the XPS spectra from homoepitaxial {111}, {100} and polycrystalline boron-doped diamond films*. Diamond and Related Materials, 2010. **19**(5-6): p. 630-636.
177. Wang, D., et al., *In-situ growth of β-Bi₂O₃ nanosheets on g-C₃N₄ to construct direct Z-scheme heterojunction with enhanced photocatalytic activities*. Journal of Alloys and Compounds, 2021. **859**.
178. Dementjev, A.P., et al., *X-Ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C N phase in carbon[nitrogen] films*. Diamond and Related Materials, 2000. **9**: p. 4.
179. A.P. Dementjev, et al., *X-Ray Photoelectron Spectroscopy reference data for identification of the C₃N₄ phase in carbon-nitrogen films.pdf*. Diamond and Related Materials 2000. **9**: p. 4.
180. Zhang, H., et al., *Improved H₂O₂ photogeneration by KOH-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation due to synergistic effect of N defects and K modification*. Applied Surface Science, 2020. **527**.
181. Cao, J., et al., *Constructing nitrogen vacancy introduced g-C₃N₄ p-n homojunction for enhanced photocatalytic activity*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(2).
182. Choudhury, B., et al., *Evolution of Nitrogen-Related Defects in Graphitic Carbon Nitride Nanosheets Probed by Positron Annihilation and Photoluminescence Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(16): p. 9209-9219.

183. Das, D., et al., *Defect induced tuning of photoluminescence property in graphitic carbon nitride nanosheets through synthesis conditions*. Journal of Luminescence, 2017. **185**: p. 155-165.
184. Ghosh, A., et al., *Nitrogen vacancy and hydrogen substitution mediated tunable optoelectronic properties of g-C₃N₄ 2D layered structures: Applications towards blue LED to broad-band photodetection*. Applied Surface Science, 2021. **556**.
185. Ruan, D., et al., *Defects rich g-C₃N₄ with mesoporous structure for efficient photocatalytic H₂ production under visible light irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2018. **238**: p. 638-646.
186. Zhou, W., et al., *Metal-free hydrophilic D-A conjugated polyelectrolyte dots/g-C₃N₄ nanosheets heterojunction for efficient and irradiation-stable water-splitting photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **270**.
187. Dong, G., Z. Ai, and L. Zhang, *Efficient anoxic pollutant removal with oxygen functionalized graphitic carbon nitride under visible light*. RSC Advances, 2014. **4**(11).
188. Jia, F., et al., *In-situ Construction of Superhydrophilic g-C₃N₄ Film by Vapor-Assisted Confined Deposition for Photocatalysis*. Frontiers in Materials, 2019. **6**.
189. Ghaly, H.A., et al., *Stable plasmonic Ag/AgCl-polyaniline photoactive composite for degradation of organic contaminants under solar light*. RSC Advances, 2017. **7**(21): p. 12726-12736.
190. Konstas, P.-S., et al., *Synthesis, Characterization of g-C₃N₄/SrTiO₃ Heterojunctions and Photocatalytic Activity for Organic Pollutants Degradation*. Catalysts, 2018. **8**(11).
191. Hernández-Gordillo, A., et al., *Photocatalytic activity of enlarged microrods of α -Bi₂O₃ produced using ethylenediamine-solvent*. Ceramics International, 2016. **42**(10): p. 11866-11875.
192. Wang, X., et al., *CdS-sensitized 3D ordered macroporous g-C₃N₄ for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen generation*. Journal of Materials Science & Technology, 2022. **111**: p. 204-210.
193. Goswami, T., et al., *Interfacing g-C₃N₄ Nanosheets with CdS Nanorods for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution: An Ultrafast Investigation*. J Phys Chem B, 2022. **126**(2): p. 572-580.
194. Cerezo, L., et al., *Increasing the H₂ production rate of ZnS(en)_x hybrid and ZnS film by photoexfoliation process*. International Journal of Hydrogen Energy, 2022. **47**(53): p. 22403-22414.
195. Kong, L., et al., *Graphitic carbon nitride nanostructures: Catalysis*. Applied Materials Today, 2019. **16**: p. 388-424.
196. Kong, L., et al., *Porous size dependent g-C₃N₄ for efficient photocatalysts: Regulation synthesizes and physical mechanism*. Materials Today Energy, 2019. **13**: p. 11-21.
197. Abbasi, Z., et al., *Superparamagnetic recoverable flowerlike Fe₃O₄@Bi₂O₃ core-shell with g-C₃N₄ sheet nanocomposite: synthesis, characterization, mechanism and kinetic study of photo-catalytic activity*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. **31**(2): p. 1022-1033.
198. Liang, Q., et al., *In situ growth of CdS quantum dots on phosphorus-doped carbon nitride hollow tubes as active 0D/1D heterostructures for photocatalytic hydrogen evolution*. J Colloid Interface Sci, 2020. **577**: p. 1-11.
199. Huang, J., et al., *Ultrasound-Induced Formation of CdS Nanostructures in Oil-in-Water Microemulsions*. J Colloid Interface Sci, 2001. **236**(2): p. 382-384.

200. Irgibaeva, I.S., *Ab initio modeling of reaction of primary aliphatic diamines with CS₂ in alkaline medium*. International Journal of Quantum Chemistry, 2006. **106**(10): p. 2214-2221.
201. Deng, C. and X. Tian, *Facile microwave-assisted aqueous synthesis of CdS nanocrystals with their photocatalytic activities under visible lighting*. Materials Research Bulletin, 2013. **48**(10): p. 4344-4350.
202. Yu, J., et al., *Morphology-dependent photocatalytic H₂-production activity of CdS*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **156-157**: p. 184-191.
203. Harris, L.K. and J.A. Theriot, *Surface Area to Volume Ratio: A Natural Variable for Bacterial Morphogenesis*. Trends Microbiol, 2018. **26**(10): p. 815-832.
204. Thangadurai, P., S. Balaji, and P.T. Manoharan, *Surface modification of CdS quantum dots using thiols-structural and photophysical studies*. Nanotechnology, 2008. **19**(43): p. 435708.
205. Li, S., et al., *Construction of shallow surface states through light Ni doping for high-efficiency photocatalytic hydrogen production of CdS nanocrystals*. Chemistry, 2014. **20**(1): p. 311-6.
206. Ma, W., et al., *Efficient Hydrogen Evolution under Visible Light by Bimetallic Phosphide NiCoP Combined with g-C*

3

N

4

/CdS S-Scheme Heterojunction. ChemCatChem, 2021. **13**(20): p. 4403-4410.

207. Nasir, J.A., et al., *Recent developments and perspectives in CdS-based photocatalysts for water splitting*. Journal of Materials Chemistry A, 2020. **8**(40): p. 20752-20780.
208. Phuruangrat, A., et al., *Solvothermal synthesis of uniform and high aspect ratio of CdS nanowires and their optical properties*. Solid State Sciences, 2012. **14**(8): p. 1023-1029.
209. A. I. ONYIA, H.I.I., A. N. NWOBODO, *THEORETICAL STUDY OF THE QUANTUM CONFINEMENT EFFECTS ON QUANTUM DOTS USING PARTICLE IN A BOX MODEL*. Journal of Ovonic Research 2018. **14**: p. 49 - 54
210. Sergeev, A.A., et al., *In situ-Synthesized cadmium sulfide quantum dots in pore-forming protein and polysaccharide matrices for optical biosensing applications*. Colloids Surf B Biointerfaces, 2022. **217**: p. 112607.
211. Lahariya, V., E. Kumari, and N. Singh, *Optical investigation of starch capped cadmium sulfide nanoparticles*. Materials Today: Proceedings, 2022. **48**: p. 622-625.
212. Khurana, K. and N. Jaggi, *Modifications in structural, optical, and dielectric properties of CdS nanostructures: role of different solvents*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020. **31**(13): p. 10334-10346.
213. Yin, C., et al., *Synergistic degradation of tetracycline by CDs decorated g-C₃N₄ under LED light irradiation combined with the persulfate-based advanced oxidation process*. Applied Catalysis A: General, 2022. **636**.
214. Shen, R., et al., *Nanostructured CdS for efficient photocatalytic H₂ evolution: A review*. Science China Materials, 2020. **63**(11): p. 2153-2188.

215. Xu, Z., et al., *High temperature hydrothermal etching of g-C₃N₄ for synthesis of N doped carbon quantum dots-supported CdS photocatalyst to enhance visible light driven hydrogen generation*. *Molecular Catalysis*, 2022. **517**.
216. Ran, Y., et al., *Assembly-synthesis of puff pastry-like g-C₃N₄/CdS heterostructure as S-junctions for efficient photocatalytic water splitting*. *Chemical Engineering Journal*, 2022. **431**.