



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA**

**HETEROESTRUCTURA FOTOCATALÍTICA DE ALTO RENDIMIENTO
CUÁNTICO PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO DE $Cd_xZn_{1-x}S/g-C_3N_4$**

**TESIS QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:
JESÚS RUBÉN CANIZALES CHÁVEZ**

**TUTOR PRINCIPAL
OSCAR RAYMOND HERRERA
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
ROBERTO SANGINES DE CASTRO
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA
SERGUEI MIRIDONOV
CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR DE ENSENADA**

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO, NOVIEMBRE 2023



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.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc., sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

JESÚS RUBÉN CANIZALES CHÁVEZ

*A mis padres quienes siempre me han apoyado
y han sido soporte todos estos años...*

*...A todos mis compañeros
que han sido tanto soporte emocional como profesional,
sin su ayuda nada de esto sería posible.*

Agradecimientos

Al Dr. Oscar Raymond Herrera por su apoyo y confianza, su tiempo y dedicación hacia este proyecto.

Al comité de tesis conformado por el Dr. Roberto Sangines de Castro y el Dr. Serguei Miridonov quienes entregaron su apoyo y confianza durante este lapso.

Al Dr. Hugo Borbón, Dr. Felipe Castellón, Dr. Isidro Yocupicio, Dr. Uriel Caudillo, y Dr. Subhash Sharma por brindar su conocimiento, experiencia y tiempo.

Al personal académico y técnico del CNyN-UNAM.

A mis profesores quienes con sus enseñanzas hicieron posible este proyecto.

A mis compañeros de maestría y de laboratorio quienes compartieron su conocimiento y apoyo.

Al personal administrativo del CNyN-UNAM.

Al Dr. Jesús A. Díaz, por su compromiso con el posgrado en orden de coordinación y apoyo a los estudiantes.

A las entidades del posgrado encargadas de informar, guiar, y apoyar a los alumnos durante el transcurso del mismo.

Al PCEIM por su entrega y dedicación la cual resulta en un posgrado de alta calidad y por su apoyo en materiales.

Al proyecto DGAPA-PAPIIT-UNAM IT100521 del Dr. Oscar Raymond Herrera por su apoyo en materiales.

Al CoNaCyT por su apoyo económico para la realización de este proyecto.

ÍNDICE DE CONTENIDO

❖ RESUMEN.....	XI
❖ CAPÍTULO 1.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.2 JUSTIFICACIÓN	9
1.3 HIPÓTESIS.....	10
1.4 OBJETIVOS GENERALES	11
1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	11
❖ CAPÍTULO 2.....	11
2.1 MARCO TEÓRICO.....	11
↓ CATÁLISIS Y FOTOCATÁLISIS	11
↓ CATÁLISIS HOMOGÉNEA	12
↓ CATÁLISIS HETEROGÉNEA	12
↓ MECANISMO DE REACCIÓN SUPERFICIAL	12
↓ FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	13
↓ MECANISMO DE REACCIÓN EN LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	13
↓ SEMICONDUCTORES PARA LA FOTOCATÁLISIS.....	14
↓ Ni_2P	15
↓ NiS	15
↓ $g-C_3N_4$	15
↓ $Cd_xZn_{x-1}S$	18
↓ TERMODINÁMICA DE LA FOTOCATÁLISIS DEL HIDRÓGENO.....	20
↓ TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	22
↓ CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA.....	22
↓ Difracción de rayos X.....	22
↓ Microscopia electrónica de transmisión.....	23
↓ Microscopia electrónica de barrido.....	23
↓ CARACTERIZACIÓN ÓPTICA-ESPECTRAL.....	26
❖ CAPÍTULO 3.....	30
3.1 METODOLOGÍA DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	30
↓ SÍNTESIS.....	30
↓ CARACTERIZACION MORFOLOGICA Y ESTRUCTURA;	32
↓ CARACTERIZACIÓN ÓPTICA-ESPECTRAL.....	32
❖ CAPÍTULO 4.....	33

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	33
↓ <i>SÍNTESIS</i>	33
↓ <i>CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA</i>	34
↓ <i>CARACTERIZACIÓN QUÍMICA</i>	44
↓ <i>CARACTERIZACIÓN ÓPTICA</i>	46
↓ <i>ANÁLISIS FOTOCATALÍTICO MEDIANTE DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES</i>	49
❖ CAPÍTULO 5	57
5.1 CONCLUSIONES	57

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Tasa de producción de hidrógeno renovable.....	5
1.2. Número de publicaciones por año relacionadas a la producción de hidrógeno en los últimos 30 años.....	6
1.3. Número de publicaciones por año relacionadas a la producción de hidrógeno, desglosadas por área de investigación en los últimos 30 años.....	6
2.1. Ilustración del mecanismo fotocatalítico de disociación del agua para la producción de H ₂	11
2.2. Estructura atómica 2D de la Tri-s-triazina: alotropía del g-C ₃ N ₄ . Rojo y azul representan los átomos de C y N, respectivamente.....	16
2.3. Estructura atómica en capas de la Tri-s-triazina para formar g-C ₃ N ₄ en bulto.....	17
2.4. Estructura atómica 2D del g-C ₃ N ₄ . Gris y azul representan los átomos de carbono y nitrógeno, respectivamente.....	17
2.5. Celda unitaria tipo wurtzita del CdS donde las esferas amarillas y crema representan al azufre y cadmio, respectivamente: a) vista superior, b) vista frontal, c) vista lateral.....	18
2.6. Estructura cristalina tipo zinc blenda del ZnS.....	19
2.7. Termodinámica y energía libre de Gibbs de un fotocatalizador expuesto y sin exponerse a la luz.....	21
2.8. Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido.....	24
2.9. Diagrama esquemático de la dependencia de la interacción del volumen y la profundidad de penetración en función de la energía incidente E ₀ y el número atómico Z de los electrones (primarios) incidentes.....	25

2.10. Penetración de los electrones con energía de: a) 30 keV, b) 10 keV, y c) 3 keV en una muestra de aluminio (Al, Z = 13), y d) 30 keV en una muestra de oro (Au, Z = 79).....	26
2.11. Excitación de un electrón del estado base (S2) en la banda de valencia (BV) al estado excitado (S1) en la banda de conducción (BC).....	27
2.12. Estados de energía y brecha en bandas parabólicas.....	29
3.1. Representación esquemática del proceso de síntesis del compuesto $Cd_xZn_{1-x}S$	30
3.2. Representación esquemática del proceso de síntesis del compuesto g- C_3N_4	31
3.3. Representación esquemática del proceso de separación de las nanohojas del compuesto g- C_3N_4	31
3.4. Representación esquemática del proceso de elaboración del compuesto heteroestructurado $Cd_xZn_{1-x}S / g-C_3N_4$	32
4.1. Comparación entre los patrones de XRD de compuestos de $Cd_xZn_{1-x}S$ reportados en la bibliografía (lado izquierdo) y los sintetizados en este proyecto (lado derecho).	35
4.2. Comparación entre los patrones de XRD de compuestos de g- C_3N_4 reportados en la bibliografía (lado izquierdo) y los sintetizados en este proyecto (lado derecho), donde (U) representa los sintetizados a partir de Urea y (D) a partir de diciandiamida.....	36
4.3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de los polvos del compuesto $Cd_{0.9}Zn_{0.1}S$, los cuales presentan morfología de nanobarras de alta calidad.....	37
4.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos del compuesto $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$, los cuales presentan morfología de nanobarras de alta calidad.....	37
4.5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos del compuesto $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$, los cuales presentan morfología de cúmulos de nanoesferas.....	38
4.6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos del compuesto g- C_3N_4 , los	

cuales presentan morfología de cúmulos de nanohojas.....	38
4.7. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del compuesto $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$, los cuales presentan morfología de coliflor.....	39
4.8. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del compuesto $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$ y determinación del tamaño de partícula.....	40
4.9. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del compuesto $Cd_{0.9}Zn_{0.1}S$, y determinación del tamaño de partícula.....	41
4.10. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del compuesto $Cd_{0.9}Zn_{0.1}S$, los cuales presentan morfología de nanobarras.....	42
4.11. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del compuesto $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$, y determinación del tamaño de partícula.....	42
4.12. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del compuesto $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$, los cuales presentan morfología de nanobarras.....	43
4.13. Análisis químico por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva de varios de los compuestos sintetizados	44
4.14. Espectro de la absorbancia de los compuestos CdS (izquierda) y ZnS (derecha) reportados en la bibliografía	46
4.15. Espectro de absorbancia de los compuestos sintetizados.....	46
4.16. Cálculo de la banda de energía prohibida del nanocompuesto $Cd_{01}Zn_{09}S-gC_3N_4$ mediante el grafico de Tauc.....	47
4.17. Cálculo de la banda de energía prohibida del nanocompuesto $Cd_{07}Zn_{03}S-gC_3N_4$ mediante el grafico de Tauc.	47
4.18. Cálculo de la banda de energía prohibida del nanocompuesto $Cd_{09}Zn_{01}S-gC_3N_4$ mediante el grafico de Tauc.....	48
4.19. Cálculo de la banda de energía prohibida del nanocompuesto gC_3N_4 mediante el grafico de Tauc.....	48
4.20. Arreglo del reactor para mediciones de limpieza de colorantes con radiación UV.....	49
4.21. Espectro de absorbancia del compuesto $Cd_{01}Zn_{09}S-gC_3N_4$ disuelto en agua mezclada con azul de metileno para diferentes tiempos de reacción.	50
4.22. Espectro de absorbancia del compuesto $Cd_{07}Zn_{03}S-gC_3N_4$ disuelto en agua mezclada con azul de metileno para diferentes tiempos de reacción.....	51
4.23. Espectro de absorbancia del compuesto $Cd_{09}Zn_{01}S-gC_3N_4$ disuelto en agua mezclada con	

azul de metileno para diferentes tiempos de reacción.....	52
4.24. Espectro de absorbancia del compuesto Cd ₀₇ Zn ₀₃ S-gC ₃ N ₄ disuelto en agua mezclada con rodamina para diferentes tiempos de reacción.....	52
4.25. Espectro de absorbancia del compuesto Cd ₀₉ Zn ₀₁ S-gC ₃ N ₄ disuelto en agua mezclada con rodamina para diferentes tiempos de reacción.....	53
4.26. Espectro de absorbancia del compuesto Cd ₀₁ Zn ₀₉ S-gC ₃ N ₄ disuelto en agua mezclada con rodamina para diferentes tiempos de reacción.....	53
4.27. Degradación del azul de metileno en función del tiempo para el compuesto Cd ₀₁ Zn ₀₉ S-gC ₃ N ₄ disuelto en agua mezclada con azul de metileno como función del tiempo de reacción.....	54
4.28. Degradación de la rodamina en función del tiempo para el compuesto Cd ₀₁ Zn ₀₉ S-gC ₃ N ₄ disuelto en agua mezclada con rodamina como función del tiempo de reacción.....	55
4.29. Degradación de la rodamina en función del tiempo para el compuesto Cd ₀₇ Zn ₀₃ S-gC ₃ N ₄ disuelto en agua mezclada con rodamina como función del tiempo de reacción.....	55
4.30. Degradación del azul de metileno en función del tiempo para el compuesto Cd ₀₇ Zn ₀₃ S-gC ₃ N ₄ disuelto en agua mezclada con azul metileno como función del tiempo de reacción.....	56
4.31. Degradación del azul de metileno en función del tiempo para el compuesto Cd ₀₉ Zn ₀₁ S-gC ₃ N ₄ disuelto en agua mezclada con azul metileno como función del tiempo de reacción.....	56
4.32. Degradación de la rodamina en función del tiempo para el compuesto Cd ₀₉ Zn ₀₁ S-gC ₃ N ₄ disuelto en agua mezclada con rodamina como función del tiempo de reacción.....	57

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Valores reportados del promedio del tamaño de cristal, área superficial BET(S_{BET}), volumen total de poros, promedio de tamaño de poros, band gap y tasa de evolución de H_2 de las muestras de Cd_xZn_xS	19
4.1. Parámetros de la síntesis (proporción Cd/Zn y precursores utilizados) y morfología de los compuestos $Cd_xZn_{1-x}S$	33
4.2. Parámetros de la síntesis y morfología del compuesto g- C_3N_4	34
4.3. Resultados del análisis químico por espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva para la muestra de g- C_3N_4	45
4.4. Resultados del análisis químico por espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva para la muestra de $Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$	45
4.5 Resultados del análisis químico por espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva para la muestra de $Cd_{0,7}Zn_{0,3}S$	45
4.6. Resultados del análisis químico por espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva para la muestra de $Cd_{0,9}Zn_{0,1}S$	45
4.7. Comparación del valor de band gap obtenido para los nanocompuestos sintetizados con los reportados en bibliografía.....	49

RESUMEN

Los materiales fotocatalíticos son de alto interés debido a la necesidad de un salto a lo sostenible por la situación ambiental que se vive hoy en día, y a sus interesantes propiedades que nos brindan un camino de bajo costo para la aceleración de reacciones químicas altamente controladas con diversos fines subsecuentes los cuales competen en una gran variedad de aplicaciones. La construcción de fotocatalizadores heteroestructurados para facilitar la separación espacial de cargas se considera fundamental para mejorar la producción de hidrógeno mediante fotocátalisis. En la presente tesis se muestra un estudio amplio y detallado sobre la elaboración del nanocompuesto heteroestructurado $Cd_xZn_{1-x}S/g-C_3N_4$ mediante procesos de síntesis solvotermales y de autoensamblaje, con alta reproducibilidad y confiabilidad. Se reporta el proceso de síntesis de cada uno de los componentes de este compuesto. Se presenta la caracterización estructural, morfológica, composición química, y de las propiedades físicas y fisicoquímicas de cada una de las partes y etapas de crecimiento del nanocompuesto, así como su fotoactividad. El presente trabajo proporciona una manera eficaz de obtener un sistema fotocatalítico heteroestructurado libre de metales nobles y de bajo costo para la producción de hidrógeno estable, totalmente controlada y de alto rendimiento cuántico.

Palabras clave: Síntesis solvotermal y autoensamblado, nanocompuestos heteroestructurados, fotocátalisis, producción de hidrógeno.

ABSTRACT

Photocatalytic materials have high interest for the need of a leap towards sustainability due to the environmental situation that exists today, and their interesting properties that provide us with a low-cost path for the acceleration of highly controlled chemical reactions with various purposes, which compete in a great variety of applications. The fabrication of heterostructured photocatalysts to facilitate the spatial separation of charges is considered essential to improve the hydrogen production by photocatalysis. This thesis shows a broad and detailed study on the elaboration of the heterostructured nanocomposite $Cd_xZn_{1-x}S/g-C_3N_4$ through solvothermal synthesis and self-assembly processes, with high reproducibility and reliability; the synthesis process of each of the components of this compound is reported. The structural, morphological, chemical composition and physical and physicochemical properties of each of the parts and growth stages of the nanocomposite are presented, as well as its photoactivity. The present work is believed to provide an efficient way to obtain a low cost, noble metal free heterostructured photocatalytic system for high quantum yield, fully controlled stable hydrogen production.

Keywords: Solvothermal synthesis and self-assembled, heterostructured nanocomposites, photocatalysis, hydrogen production.

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

En el siglo XXI, la humanidad se encuentra frente a graves problemas de deterioro ambiental y un agotamiento energético alarmante. Gran parte del deterioro ambiental es debido a las industrias químicas, textiles, pétreas y de gas, las cuales arrojan billones de toneladas de contaminantes a los océanos logrando incluso contaminar las aguas subterráneas, y dicha contaminación termina por afectar gravemente la vida marina y humana [1, 2]. La remediación de las aguas subterráneas contaminadas es de máxima prioridad, ya que miles de millones de personas en todo el mundo la utilizan para sus diversas actividades esenciales diarias.

Debido a esa problemática es que hay un especial interés en el reciclaje de materiales y en los procesos autosustentables. Una clara prueba de esta situación son los recientes premios Nobel de física y química, los cuales están relacionados a la fotoquímica, bioquímica, y la química catalítica [3]. Este particular interés no se queda solo en investigación, sino a la aportación en la resolución de necesidades reales de aplicaciones en la actualidad y otras muy prometedoras a futuro.

Un sector de interés industrial es el energético, donde la catálisis es fundamental para dar un salto a la producción de energía renovable a través de reacciones químicas inducidas por la luz solar para su posterior almacenamiento. Existen diferentes modos de obtener energía renovable como: producción de energía por biorefinerías de biomasa, refinerías solares de conversión de CO₂ haciendo uso de H₂ renovable, o a partir de la producción de hidrógeno mediante procesos fotocatalíticos para su posterior almacenamiento y uso como combustible [4].

Estudios realizados han demostrado que la producción de hidrógeno por fotocatalisis, mediante el uso de energía solar aporta muy poco o casi nulo al calentamiento global y a la contaminación del aire [5]. El primer experimento reportado de fotocatalisis heterogénea fue el

desarrollado por el Alemán Alexander Eibner quien utilizó ZnO e iluminación para degradar el azul prusiano [6]; sin embargo, la fotocatalisis fue introducida por Fujishima y Honda, en 1972, en su trabajo sobre la fotólisis electroquímica del agua mediante electrodos semiconductores [7], a partir de lo cual el estudio de este fenómeno comenzó a cobrar gran relevancia para los investigadores.

Precisamente, hablando de los diversos métodos explorados recientemente en el sector energético, en esta tesis se aborda la fotocatalisis heterogénea como el método de producción de hidrógeno ya que mediante este camino su producción es menos costoso tanto energética como económicamente.

Resumidamente, el proceso de fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción de radiación del espectro UV-Vis por un fotocatalizador en estado sólido para dar inicio a reacciones catalíticas para la formación de radicales. Dichas reacciones catalíticas se llevan a cabo entre el fotocatalizador (fase sólida) y un medio acuoso. Existen dos caminos por el cual el fotocatalizador puede ser excitado para dar comienzo al proceso de fotocatalisis heterogénea:

1. La excitación directa del fotocatalizador, es decir; el fotocatalizador absorbe directamente los fotones que serán utilizados durante el proceso catalítico.
2. Por excitación inicial de las moléculas adsorbidas del contaminante, es decir; las moléculas que el fotocatalizador adsorbe en su superficie se excitan y estas son capaces de transferir cargas (electrones) al fotocatalizador.

Una vez excitado el fotocatalizador ocurre una transición de electrones con energías de la banda de valencia que ocupan estados de energía de la banda de conducción, dejando la ausencia de un electrón en la banda de valencia o hueco con carga positiva. A su vez estos huecos en la banda de valencia interactúan con iones hidroxilo y el agua para formar radicales libres OH^\bullet . Simultáneamente los electrones de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales O_2^\bullet y H_2O_2 los cuales a su vez producen más radicales OH^\bullet . En nuestra investigación esta excitación se da mediante la exposición del fotocatalizador + solución a la radiación electromagnética del espectro UV-Vis, la que permite dar inicio a la promoción de los electrones del fotocatalizador.

En este trabajo de investigación, se han tenido en cuenta principalmente los factores mencionados anteriormente y otros que se discutirán más adelante para la selección del fotocatalizador que se empleará. Es de suma importancia que, además de cumplir con las propiedades necesarias para los procesos fotocatalíticos, también se considere su síntesis, sustentabilidad y reproducibilidad, para garantizar su viabilidad a largo plazo.

Antes de concretar la selección del compuesto del presente trabajo, se realizó una búsqueda bibliográfica extensa sobre los materiales utilizados históricamente con el propósito de producir hidrógeno mediante la fotocatálisis. En esta búsqueda nos encontramos con uno de los materiales aún más utilizados e investigados y del cual se cuenta con una amplia información, el TiO_2 (dióxido de titanio). Un ejemplo es el trabajo de K. Yogesh Kumar et al. donde sintetizaron películas delgadas de TiO_2 y las enlazaron con grafeno formando un enlace Ti-O-C, mostrando una producción de hidrógeno mayor a la reportada anteriormente sobre el compuesto TiO_2 por sí solo [8].

En un trabajo similar, Rusoma Akilimali et al. sintetizaron películas delgadas de TiO_2 y les incorporaron nanocintas de grafeno y puntos cuánticos de CdSe/CdS obteniendo como resultado un fotocatalizador de alto rendimiento, donde las nanocintas de grafeno proveen al fotocatalizador una mejora en el transporte de electrones y mayor estabilidad [9]. Asimismo, otro ejemplo más del uso del compuesto TiO_2 como fotocatalizador es el trabajo realizado por Li Xuan et al. donde sintetizaron una estructura ternaria $\text{MoS}_2/\text{g-TiO}_2$ y reportaron alta actividad fotocatalítica y una mejora de hasta 11.3 veces en la producción de hidrógeno en comparación con fotocatalizadores de TiO_2 puro [10].

Un material también altamente utilizado en esta área es el CdS por sus propiedades tan peculiares. Cheng Zhu et al. exploraron el efecto que generaba agregar puntos de carbono al CdS y reportaron que al agregarlo, el fotocatalizador mostraba una estabilidad sorprendentemente alta sin necesidad del uso de co-catalizadores o agentes de sacrificio pues, en general, los fotocatalizadores de CdS son inestables y requieren del uso de co-catalizadores o agentes de sacrificio [11]. Un estudio reciente sobre este compuesto fue el realizado por Nuray Güy, quien sintetizó la heterounión CdS/g- C_3N_4 modificada con Pd como co-catalizador y reportó una evolución de hidrógeno de 3.02, 3.15, 12.0 y 69.8 veces mayor que la reportada sobre los compuestos CdS/g- C_3N_4 , Pd/CdS, CdS y g- C_3N_4 respectivamente [12].

Por otra parte, D. Praveen Kumar et al. exploraron un material compuesto libre de metales nobles. Ellos utilizaron el compuesto Co_4S_3 con nanoestructura hueca en conjunto de partículas de CdS, y reportaron una mejora en la producción de hidrógeno 26 veces mayor que la reportada sobre nanopartículas de CdS. Concluyeron que, debido a su bajo costo y alta eficiencia, este sistema fotocatalítico debería tener un gran potencial para el desarrollo de materiales fotocatalíticos altamente eficientes [13].

Dentro de la búsqueda realizada encontramos que también se han explorado ampliamente compuestos poliméricos, propiamente solos o ligados a semiconductores y/o metales. Un caso fue el reportado por Xiaohu Zhang et al., quienes sintetizaron el compuesto BE/black TiO_2 donde BE es un polímero conjugado poli-benzotiadiazol [14]. Encontraron que, combinando las caracterizaciones estructurales, la comparación de la tasa de producción de hidrógeno y el análisis del comportamiento de transferencia de electrones, se encuentra que estos estados activos juegan un papel clave en la mejora de la fotoactividad al reducir la banda prohibida del TiO_2 , acelerando la transferencia de fotoelectrones de BE a TiO_2 , actuando como trampas de electrones y sitios de reacción para la producción de hidrógeno. Asimismo, se han realizado otros trabajos sobre materiales poliméricos como: g- C_3N_4 , grafeno, fullerenos, entre otros, para la producción de hidrógeno mediante procesos fotocatalíticos reportando sus ventajas, desventajas y formas de aprovechar su máximo potencial [15].

Dentro de lo más reciente de la fotocatalisis, los investigadores han sentido una especial atracción por los semiconductores poliméricos. Un ejemplo de ello es el nitruro de carbono gráfico (g- C_3N_4), un material libre de metales, con bajo valor de bandgap, bajo costo, respuesta fotoactiva en el espectro de la luz visible, y una gran cantidad de ventajas como su alta estabilidad química y térmica. Aunque presenta ciertas limitaciones, este material en conjunto de otros materiales fotoactivos presenta una mejora notable en cuestión de fotoactividad y producción de hidrógeno [16].

Una muestra de lo mencionado es el trabajo realizado por Yong- Jun Yuan et al., quienes sintetizaron un compuesto de heterounión 2D-2D de nanohojas de MoS₂/ g-C₃N₄ demostrando una fotoactividad mejorada y una producción de hidrógeno muy alta superando la producción mostrada por un catalizador de g-C₃N₄ cargado con Pt [17]. Asimismo, Ying Zhao et al. sintetizaron una heterounión entre g-C₃N₄ y Sb₂MoO₆ la cual demostró tener absorción de luz visible, una recombinación hueco-electrón más controlada y una mejora considerable en la producción de hidrógeno en comparación con cada uno de los compuestos por separado [18]. Otras investigaciones recientes que involucran al compuesto g-C₃N₄, han llegado a una inminente mejora en la producción de hidrógeno mediante procesos fotocatalíticos [19- 22]. Un reflejo del creciente interés se observa en las estadísticas, las cuales nos muestran que conforme han pasado los años las investigaciones y publicaciones realizadas son cada vez mayores, como se ilustra en la Figura 1.1. sobre la tasa de producción de hidrógeno, la Figura 1.2. sobre el número de publicaciones por año sobre “producción de hidrógeno” en los últimos 30 años, y en la Figura 1.3. sobre tales publicaciones desglosadas por áreas de investigación.

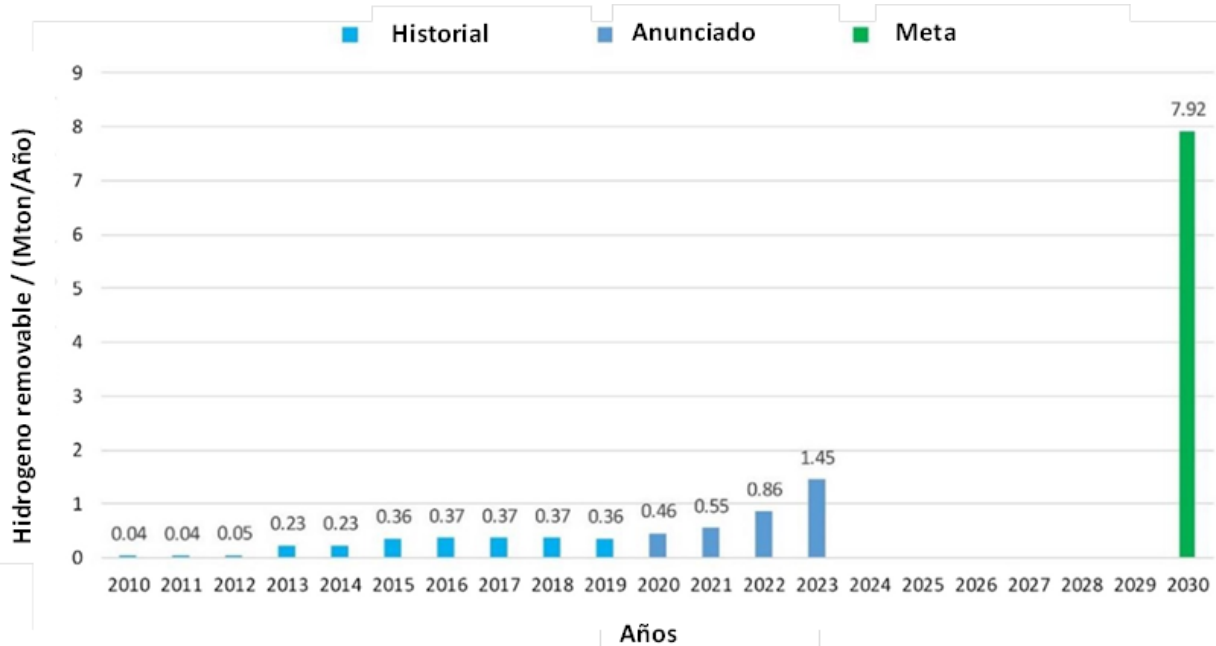


Figura 1.1. Tasa de producción de hidrógeno renovable. [72]

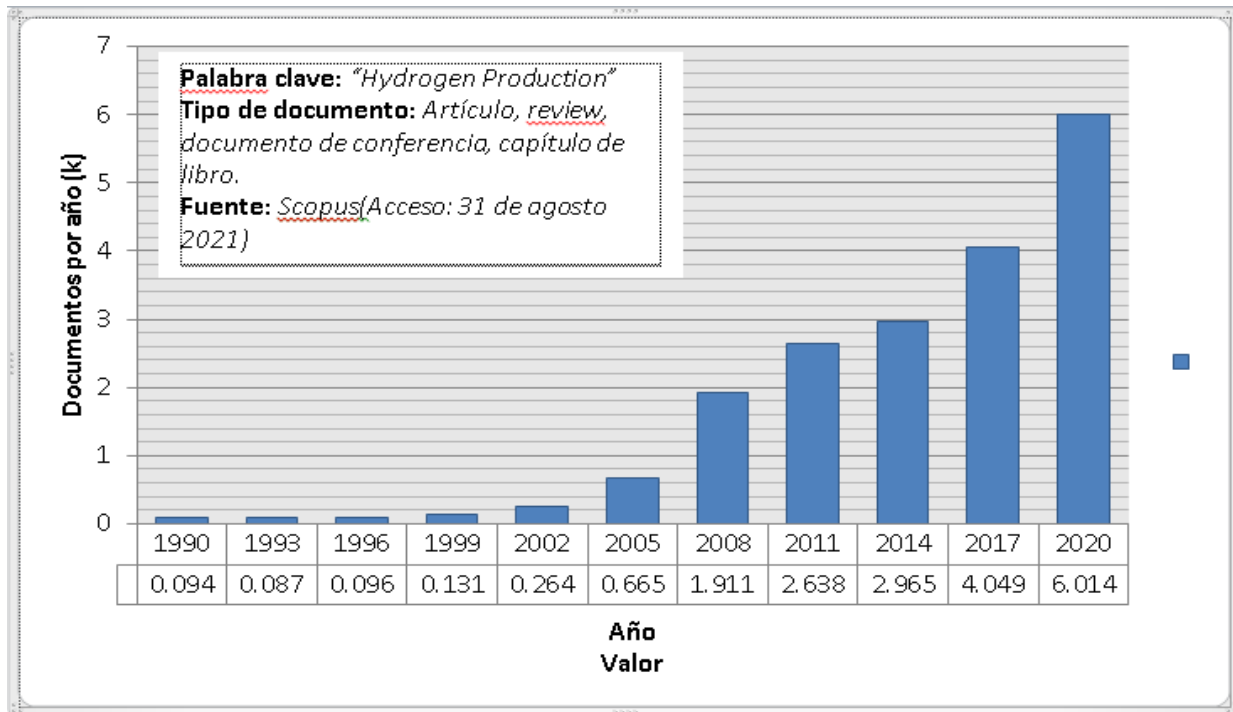


Figura 1.2. Numero de publicaciones por año relacionadas a la producción de hidrógeno en los últimos 30 años. [72]

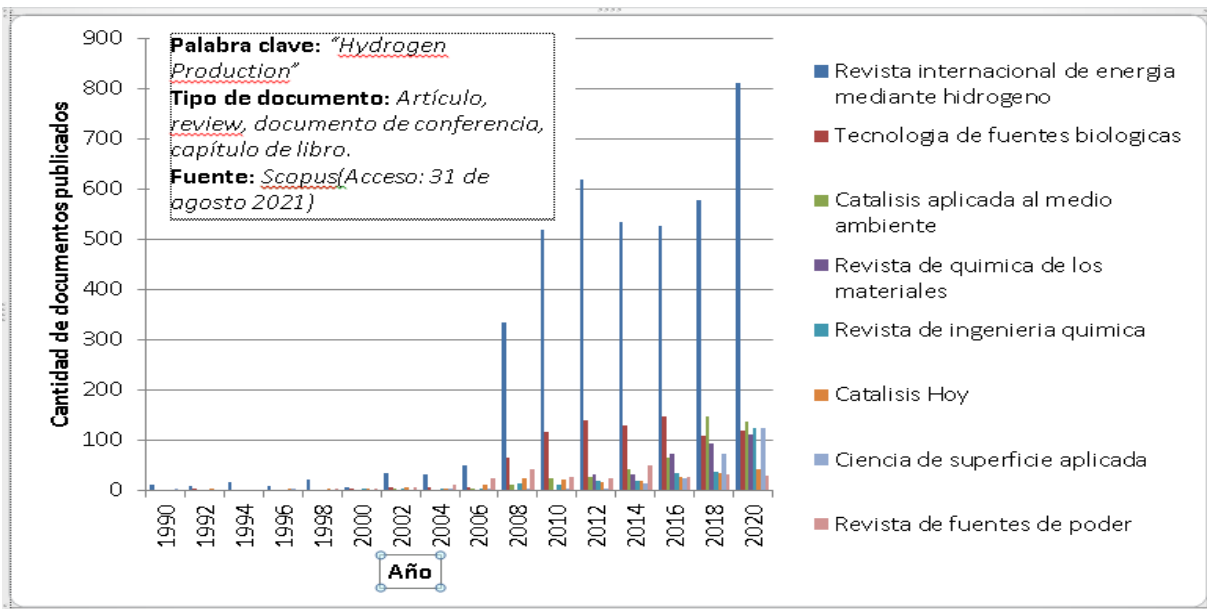


Figura 1.3. Número de publicaciones por año relacionadas a la producción de hidrógeno, desglosadas por área de investigación en los últimos 30 años. [72]

Para la selección del material a utilizar en la presente tesis se establecieron criterios determinantes en el proceso de fotocátalisis como filtro para seleccionar dichos compuestos. Estos criterios fueron: producción de hidrógeno, eficiencia cuántica del compuesto, composición libre de metales nobles, posibilidad de sintetizar con el equipo disponible en las instalaciones de trabajo, bajo impacto ambiental, innovador (potencial de mejora alto), bajo costo, entre otros. La primera selección de compuestos se menciona a continuación:

- **g-C₃N₄ con dopaje de O:** muy amable con el medio ambiente, muy bajo costo de producción, alta tasa de producción de hidrógeno para ser un material polimérico, baja eficiencia cuántica en comparación con compuestos metal-base.
- **Cu/g-C₃N₄:** Amable con el medio ambiente, bajo costo de producción, alta tasa de producción de hidrógeno, baja eficiencia cuántica.
- **Ni₂P-Cd_xZn_{1-x}S/g-C₃N₄:** Libre de metales nobles, relativamente amable con el medio ambiente, bajo costo de producción, muy alta tasa de producción de hidrógeno, alta eficiencia cuántica, potencial de mejora alto, baja accesibilidad por cuestión de adquisición de precursores (fosforo rojo).
- **NiS-Cd_xZn_{1-x}S/g-C₃N₄:** Libre de metales nobles, relativamente amable con el medio ambiente, bajo costo de producción, muy alta tasa de producción de hidrógeno, alta eficiencia cuántica, potencial de mejora alto, adquisición de precursores sencilla.
- **g-C₃N₄ con puntos cuánticos de Ti₃C₂ MXene:** Amable con el medio ambiente, bajo costo de producción, muy alta tasa de producción de hidrógeno, baja eficiencia cuántica, equipo para síntesis insuficiente.

La constante en estas propuestas fue el compuesto **g-C₃N₄**, y con base a la bibliografía consultada se concluyó que ha mostrado aportar una clara mejora al proceso de fotocátalisis en composición con diversos compuestos. Esta versatilidad es muy importante en un material, sumándole su bajo costo de producción y su bajo impacto ambiental.

Mediante la discusión y el análisis de cada una de las ventajas y desventajas que presentan cada uno de los compuestos ya mencionados, y atendiendo a todo lo anterior, como novedad científica investigativa, en este trabajo nos propusimos la fabricación de nanocompuestos fotocatalíticos heteroestructurados a partir de sintetizar por separado nanoestructuras y posteriormente ensamblarlos de modo que se obtenga el compuesto heteroestructurado: **Cd_xZn_xS/g-C₃N₄**, siendo un compuesto prometedor y de gran potencial en el área de la producción de hidrógeno mediante fotocátalisis. Además, la investigación asociada a este compuesto es muy reciente y escasa, por lo tanto, es una excelente opción por explorar.

El acoplamiento de estos compuestos es de gran interés, especialmente el dopaje con nanopartículas de NiS y de Ni₂P, ya que mejora el proceso de separación neta de las cargas fotogeneradas, permitiendo un uso más eficiente de la energía solar recibida. Sin embargo, debido a limitaciones logísticas y de tiempo, se ha decidido dejar el estudio del último compuesto para investigaciones futuras. Además, se sabe que la formación de heteroestructuras es una excelente manera de mejorar el rendimiento fotocatalítico de los materiales, en particular para los compuestos libres de metales nobles que se utilizarán en este trabajo [23, 24].

En este documento, se presentará la motivación y los objetivos del proyecto, así como una conceptualización de la fotocátalisis y la ciencia de materiales asociada. Estos temas son esenciales para comprender los fenómenos y resultados que se discutirán a lo largo del trabajo. En el Capítulo 3, se describirá la metodología de síntesis utilizada y las técnicas de caracterización estructural y de propiedades fisicoquímicas empleadas. Finalmente, en el Capítulo 4 se presentarán los resultados obtenidos sobre los nanocompuestos sintetizados y la heteroestructura desarrollada en este trabajo.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Los compuestos de la heteroestructura propuesta han sido estudiados anteriormente ya sea por separado [25-28], o formando heterouniones con diversos compuestos [29-31], y ciertamente estos han mostrado tener gran potencial en la producción de hidrógeno. Sin embargo, no existe mucha información respecto a la heteroestructura que se emplea en el presente trabajo, una heteroestructura bastante prometedora, con amplio potencial de mejora y que atiende las necesidades actuales energéticas, y climáticas.

La producción de hidrógeno empleando el nanocompuesto seleccionado predice ser muy alta, por lo que se pretende analizar el mecanismo de reacción del nanocompuesto $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ con diferentes proporciones, y lograr asociar las características físicas de la heterounión al proceso de fotocatalisis y a la evolución en la producción de H_2 .

1.3 HIPÓTESIS

La investigación previa ha demostrado que los nanocompuestos heteroestructurados presentan una mayor fotoactividad. En este trabajo, se sintetizará la heteroestructura propuesta $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ para diferentes valores de x . Se espera que los resultados muestren que el compuesto $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ es una combinación óptima para la producción de hidrógeno.

1.4 OBJETIVO GENERAL

- ❖ Fabricar nanocompuestos heteroestructurados fotoactivos de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S/g-C}_3\text{N}_4$ mediante un proceso combinado de síntesis solvotermal y autoensamblado para diferentes valores de x a partir de la síntesis de nanoestructuras de los compuestos: $\text{Cd}_x\text{Zn}_x\text{S}$, $\text{g-C}_3\text{N}_4$, y realizar un estudio de la estructura, las propiedades físicas y la evaluación de su potencial fotocatalítico.

1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Realizar la síntesis de los compuestos $Cd_xZn_{1-x}S$, $g-C_3N_4$ y luego sintetizar los nanocompuestos heteroestructurados fotoactivos de $Cd_xZn_{1-x}S/g-C_3N_4$ para diferentes valores de x .
- ❖ Realizar la caracterización composicional, morfológica, estructural y funcional de los nanocompuestos sintetizados empleando las técnicas como la difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva.
- ❖ Reportar los resultados experimentales relacionados a su fotoactividad a partir de un experimento de degradación de contaminantes en agua llevado a cabo en un fotoreactor.
- ❖ Estudiar las características de la porosidad de los nanocompuestos mediante la adsorción física de gases y SEM.
- ❖ Realizar la caracterización fotocatalítica del nanocompuesto y reportar la combinación más favorable para la producción de hidrógeno del compuesto heteroestructurado $Cd_xZn_{1-x}S/g-C_3N_4$.

CAPÍTULO 2

2.1 MARCO TEÓRICO

CATÁLISIS Y FOTOCATÁLISIS

Si bien la catálisis es un fenómeno físico muy importante e interesante, este tema sigue siendo muy desconocido para muchas personas, y la gran mayoría solo lo relacionan a los catalizadores que los automóviles utilizan, siendo esta solo una de sus muchas aplicaciones.

En pocas palabras, un catalizador acelera una reacción química determinada, lo hace formando enlaces moleculares parciales con un medio reactivo, y una vez formados los enlaces estos reaccionan para formar un producto que finalmente se desprende del catalizador dejándolo inalterado químico-físicamente y listo para comenzar la siguiente reacción. Es importante mencionar que el catalizador nos brinda una forma alternativa de obtener un producto de un modo energéticamente más favorable [32]. La catálisis se divide en dos ramas principales, la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea, la cual es de nuestro particular interés para este trabajo debido a su efectividad en la producción de hidrogeno a través de la disociación del agua, proceso que se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1.

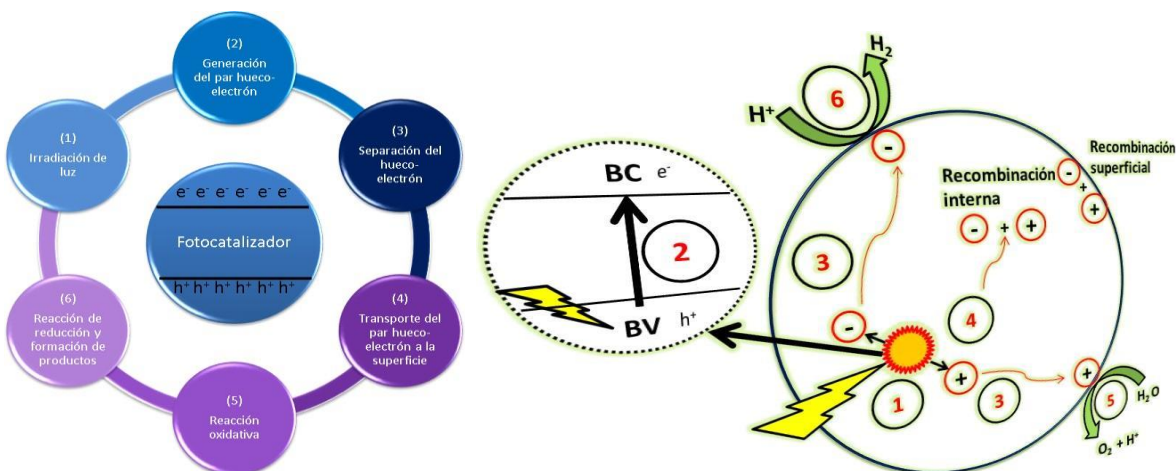


Figura 2.1. Ilustración del mecanismo fotocatalítico de disociación del agua para la producción de H₂. [58]

CATÁLISIS HOMOGÉNEA

Por definición, se refiere a un sistema catalítico en el que los sustratos para una reacción y los componentes del catalizador se juntan en una misma fase, más a menudo en fase líquida [33].

CATÁLISIS HETEROGÉNEA

La catálisis heterogénea es sumamente importante en la actualidad; es utilizada ampliamente en la industria, desde la producción de combustibles hasta los fertilizantes, y su importancia radica en que es un proceso sustentable. La catálisis heterogénea es el proceso mediante el cual las superficies mayormente sólidas del catalizador tienden a formar y/o romper enlaces moleculares de sustancias en distinta fase a sus alrededores [34].

MECANISMO DE REACCIÓN SUPERFICIAL

La química de superficies es una ciencia muy estudiada y se cuenta con gran información, si bien no se describía como tal en los años 1900-1970 ya se trabajaba con ella sin saberlo; por ejemplo, es el caso del trabajo realizado por Paul Sabatier (1856-1941) el cual hidrogenó compuestos orgánicos en presencia de finos metales desintegrados [35]. Sin embargo, fue para el año de 1974 cuando Gerhard Ertl describió por primera vez la adsorción del hidrógeno en una superficie de paladio mediante una técnica experimental LEED (del inglés Low-Energy Electron Diffraction), y hoy en día sabemos que detrás de toda esta historia de investigaciones, todas llegan a un punto en común, la catálisis heterogénea y la química de superficies [36].

Para considerar que hay una reacción superficial existen ciertos parámetros que nos indican su existencia [37]:

1. Difusión de las moléculas del reactivo en la superficie.
2. Adsorción del reactivo por parte de la superficie.
3. Reacción sobre la superficie.
4. Desorción de los productos de la reacción.
5. Difusión de los productos no adsorbidos por la superficie (la superficie regresa a su estado inicial).

Conocer el mecanismo de reacción es fundamental para poder entender los fenómenos químicos que están sucediendo en el proceso. Estos mecanismos han sido estudiados de diversas maneras tales como el mecanismo de hidrogenación, el cual es ampliamente importante en las refinerías petroleras para deshidrogenar el petróleo en su proceso de transformación a combustible [38], o su descripción mediante un análisis cinético o microcinético [39-40].

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que involucra reacciones superficiales tipo oxidación-reducción, mediante las cuales se producen radicales hidroxilos, debido a la acción de la radiación electromagnética incidente en el fotocatalizador y a la presencia de un agente oxidante.

MECANISMO DE REACCIÓN EN LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

En la fotocatalisis heterogénea el proceso es iniciado por la interacción entre fotones incidentes y el fotocatalizador. La absorción del fotón por el fotocatalizador excita sus electrones de valencia, promoviéndolos a la banda de conducción dando así a un par hueco-electrón. Estas cargas pueden inducir la generación de radicales libres, como superóxidos (O_2^-) o hidroxilos (OH^-), y para lo cual existe una condición para que esto suceda: la energía incidente de los fotones ($h\nu$) debe ser mayor o igual que la energía del bandgap (E_g) del fotocatalizador [41].

Especialmente en semiconductores la reacción química ocurre como se mencionó anteriormente, es decir, debido a las transiciones de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción del fotocatalizador. Cuando un electrón es excitado este deja un hueco en la banda de valencia, generándose el par hueco-electrón caracterizado por un tiempo de recombinación que varía dependiendo del semiconductor. Sin embargo, una recombinación rápida se traduce como una baja eficiencia cuántica del fotocatalizador, siendo la eficiencia cuántica la capacidad de un fotocatalizador de aprovechar los fotones incidentes para realizar la reacción química a través de la formación de huecos fotoinducidos.

Si se provee el tiempo suficiente antes de que la recombinación entre huecos y electrones suceda, la producción de estas cargas migrará a la superficie del fotocatalizador e iniciarán la reacción redox con el adsorbato [42].

En resumen, el proceso de fotocatalisis heterogénea puede ser separado y representado mediante los siguientes 5 pasos independientes:

1. Transferencia de los reactivos a la superficie de fotorreacción.
2. Adsorción de los reactivos.
3. Reacciones redox en la fase adsorbida.
4. Desorción de los productos de la superficie.
5. Transferencia de los productos lejos de la superficie.

SEMICONDUCTORES PARA LA FOTOCATÁLISIS

La clave de un semiconductor es la existencia del bandgap en su estructura de bandas de energía, región de estados de energía prohibidos entre el máximo nivel energético ocupado de la banda de valencia y el nivel energético más bajo desocupado de la banda de conducción. A continuación, se introducirán los semiconductores seleccionados que serán utilizados en el presente trabajo.

Ni₂P

Este compuesto es un semiconductor y es una alternativa de bajo costo para reemplazar los co-catalizadores con metales nobles. Es utilizado para modificar distintos fotocatalizadores y ha mostrado proveer una increíble mejora en el sector de la catálisis [43-45]. Este compuesto ha llamado altamente la atención en el área de la catálisis debido a su reactividad en hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación, y a su alta estabilidad térmica y química, convirtiéndolo en un material altamente estable en procesos catalíticos. En este compuesto la presencia del fósforo provee un efecto electrónico y geométrico en los sitios de Ni, lo que facilita ampliamente la disociación del hidrógeno, incrementando así la actividad de las especies Ni [46].

NiS

Los catalizadores basados en Ni han sido intensamente estudiados debido a su bajo costo, su facilidad de modificarlos estructuralmente, y su sencilla formación de fase activa mediante mecanismos químicos y electroquímicos. El Ni provee una optimización estructural superficial incrementando los sitios activos y promoviendo la transferencia de masa y electrones para la reacción catalítica. Especialmente este elemento ha probado cumplir con los principios que cuestiona la ingeniería y ciencia de los materiales respecto a los materiales heteroestructurados para catálisis, los cuales son: incrementar el área de superficie activa, efecto electrónico, incrementar la polaridad de enlaces, entre otros. En este caso al agregar un dopaje no metálico (S) a las especies de Ni, se ha probado que el compuesto NiS posee un efecto heterogéneo electrónico y de sinergia, una alta actividad catalítica y alta durabilidad [47].

g-C₃N₄

El nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄) es un material catalogado como semiconductor polimérico y es bastante atractivo por sus propiedades como: resistencia química y térmica elevada, buena relación dureza-densidad, resistencia al agua, y biocompatibilidad. Por estos motivos el g-C₃N₄ es muy prometedor en aplicaciones superficiales, como lo es la fotocatálisis [48-49].

Entre varios análogos, el nitruro de carbono grafitico (g-C₃N₄) construido mediante

unidades de tri-s-triazina se considera el alótropo más estable en el medio ambiente.

Como semiconductor de tipo *n*, la banda prohibida sintonizable del g-C₃N₄ proporciona un canal flexible para lograr controlar el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) y el orbital molecular ocupado más alto (HOMO), afectando significativamente el rendimiento fotoelectrónico del g-C₃N₄ como capa funcional. Además, es útil para simplificar el proceso de modificación (principalmente por dopaje elemental o la formación de heterouniones de estructuras acopladas con otros semiconductores), ampliando aún más el rango de aplicación de este compuesto [50].

Las nanohojas 2D de g-C₃N₄ tri-s-triazina (Figura 2.2) son un material binario sólido-covalente y poroso, con una distribución de porosidad periódica con un parámetro de red *a* aproximado de 7.14 Å, una distancia entre capas *d* de 3.19 Å y un bandgap *E_g* de 1.40 eV, por lo que puede ser utilizado en aplicaciones de fotoquímica. La cavidad séxtuple está formada por el cerco de tres unidades de heptazina adyacentes (una heptazina, es un compuesto químico que consiste en un grupo triangular de tres anillos de triazina y su fórmula química es C₆N₇). En la Figura 2.4 se aprecia que hay tres átomos de nitrógeno no equivalentes y dos átomos de carbono no equivalentes etiquetados como N1, N2, N3, C1 y C2, respectivamente. El átomo N2 tiene coordinación 2 y el resto coordinación 3. Las longitudes de los enlaces N1-C1, C1-N2, N2-C2 y C2-N3 son 1.47 Å, 1.34 Å, 1.33 Å y 1.39 Å, respectivamente. El g-C₃N₄ en bulto, como se muestra en la Figura 2.3, se construye mediante el "apilamiento AB" (conocido como empaquetamiento hexagonal compacto) de numerosas capas [51-53].

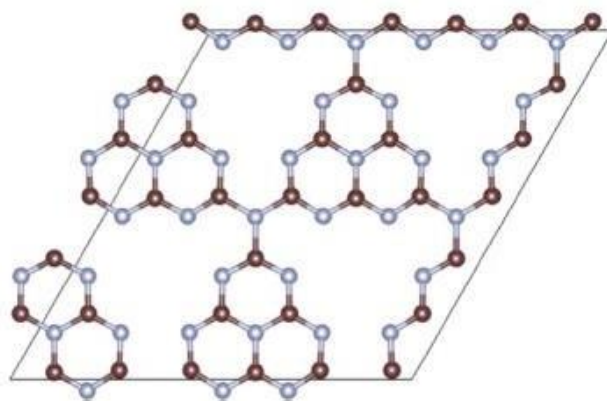


Figura 2.2. Estructura atómica 2D de la Tri-s-triazina: alotropía de g-C₃N₄. Café y Azul representan los átomos de C y N, respectivamente. [73]

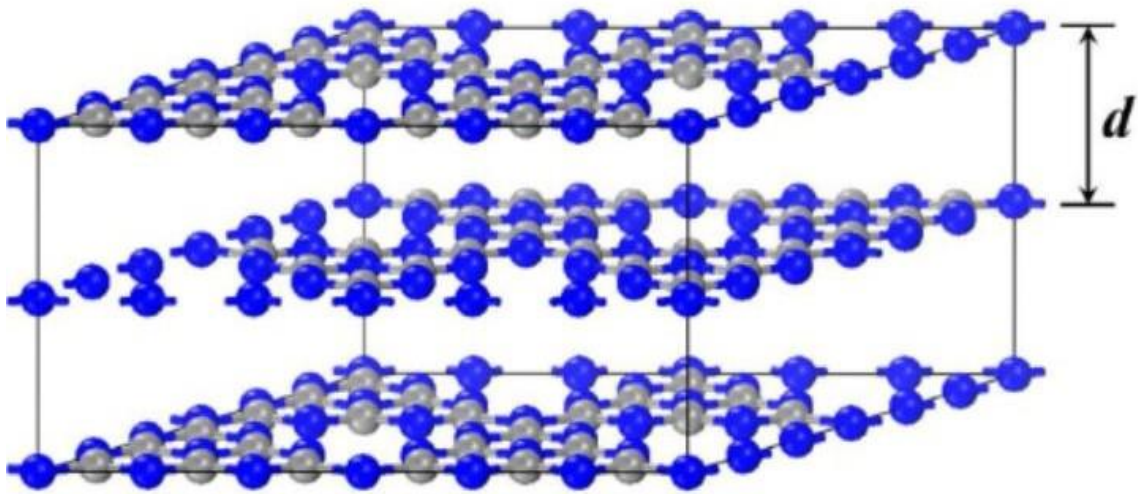


Figura 2.3. Estructura atómica en capas de la Tri-s-triazina para formar g-C₃N₄ en bulto. [73]

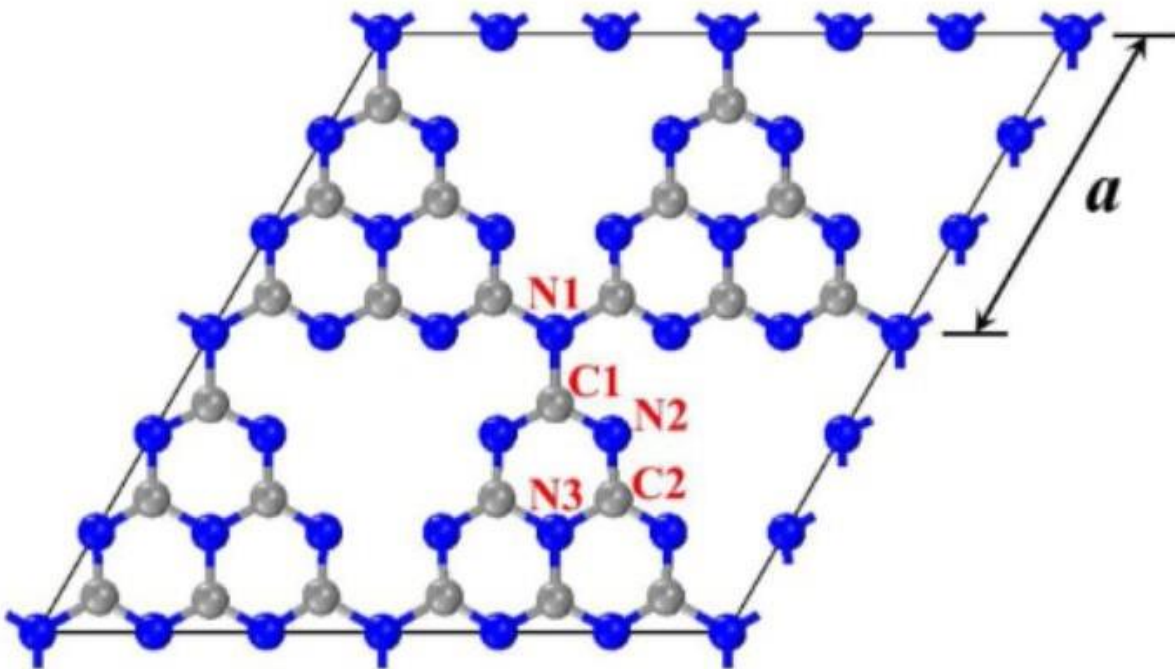


Figura 2.4. Estructura atómica 2D de la Tri-s-triazina gris y azul representan carbono y nitrógeno respectivamente. [73]

$Cd_xZn_{1-x}S$

Las soluciones sólidas del semiconductor $Cd_xZn_{1-x}S$ resultan ser muy interesantes debido a la capacidad de sintonizar su bandgap y ajustar sus bordes (LUMO/HOMO) variando la proporción Cd/Zn (Tabla 2.1). Este compuesto generalmente ha mostrado una estabilidad fotoquímica y un rendimiento fotocatalítico superior al que presenta el compuesto CdS. La fabricación de fotocatalizadores heteroestructurados con una base del compuesto $Cd_xZn_{1-x}S$ es ampliamente ventajosa para la separación y migración de portadores de carga, por lo tanto, mejorando la fotoactividad y la evolución de H_2 [54]. Asimismo, se ha reportado que la estructura cristalina de este compuesto tiene un impacto fundamental en sus propiedades fotocatalíticas, por lo que su método de fabricación y sus precursores son muy importantes [55]. Para este compuesto, con sus diferentes proporciones de Cd/Zn, se ha reportado tener la estructura cristalina hexagonal de wurtzita del CdS, la cual se muestra en la Figura 2.5 o la cubica zinc blenda del ZnS ilustrada en la Figura 2.6; sin embargo, el incremento de la proporción molar Cd/Zn indican una transformación gradual de la estructura cristalina de cúbica a hexagonal sugiriendo que la combinación de estos compuestos es más una solución sólida que una simple mezcla de CdS y ZnS [56]. Además, se reporta que el cambio en la proporción influye en diversas propiedades fotocatalíticas [57-59].

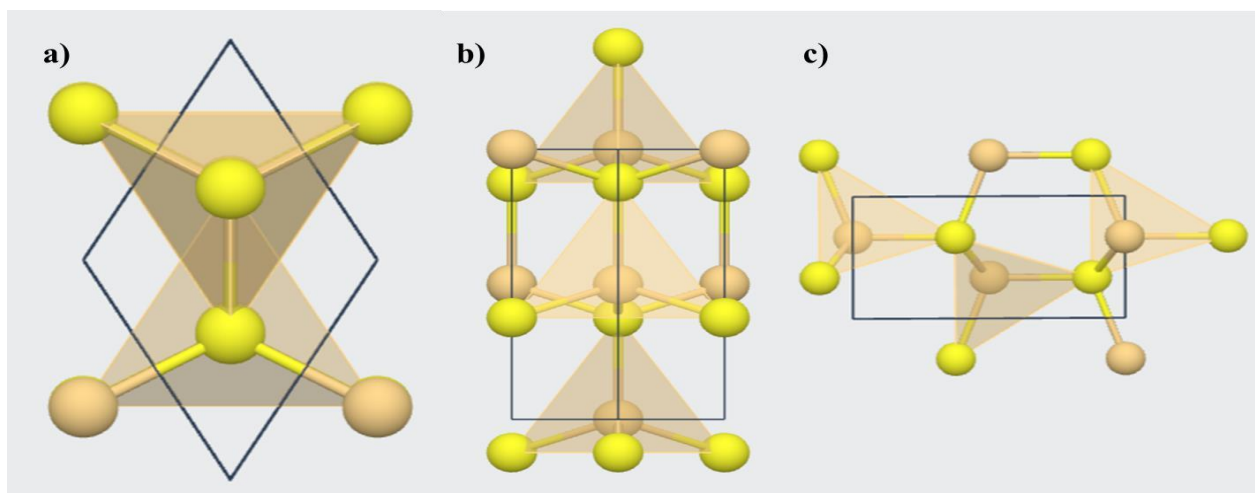


Figura 2.5. Celda unitaria tipo wurtzita del CdS donde las esferas amarillas y crema representan azufre y cadmio respectivamente: a) vista superior, b) vista frontal, c) vista lateral. [74]

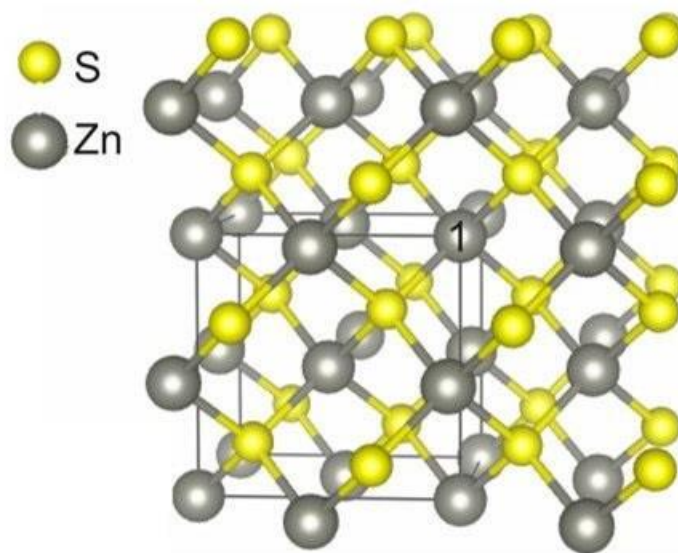


Figura 2.6. Estructura cristalina tipo zinc blenda del ZnS. [74]

Tabla 2.1. Valores reportados del promedio del tamaño de cristal, área superficial BET (S_{BET}), volumen total de poros, promedio de tamaño de poros, band gap y tasa de evolución de H_2 de las muestras de $Cd_xZn_{1-x}S$. [56]

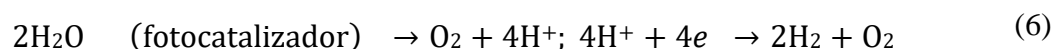
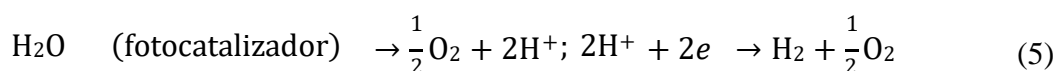
Muestras	Tamaño de cristal (nm)	$S_{BET}(m^2g^{-1})$	Volumen total de poros (cm^3g^{-1})	Tamaño de poros (nm)	Band gap(eV)	Tasa de evolución de H_2 ($\mu mol g^{-1}h^{-1}$)
$Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$	25.90	15.58	0.15	30.90	2.78	882.4
$Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$	13.91	29.42	0.25	24.81	2.46	2874.6
$Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$	13.11	28.64	0.23	25.17	2.42	12232.8
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	8.53	23.46	0.22	28.12	2.36	13539.0
$Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$	9.72	23.07	0.23	32.44	2.40	12657.6
$Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$	16.13	10.66	0.21	28.84	2.41	4764.9
$Cd_{0.9}Zn_{0.1}S$	24.38	10.28	0.11	40.83	2.33	953.9
$Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$	9.42	22.01	0.21	30.65	2.39	824

TERMODINÁMICA DE LA FOTOCATÁLISIS DEL HIDRÓGENO

Durante el proceso de fotocátalisis, la energía suministrada mediante radiación electromagnética es transformada en energía química, mientras las moléculas de agua se comienzan a disociar. Este proceso promueve la energía libre de Gibbs (G^E) (Figura 2.7.) de acuerdo a la siguiente ecuación [60].



El proceso de disociación del agua involucra dos reacciones intermedias: la oxidación del agua para formar O_2 (Ecuación 2) y la reducción de los protones para formar H_2 (Ecuación 3) [61]; mientras, la disociación total de las moléculas de agua está descrita en las Ecuaciones 4 y 5. En orden, para generar una molécula de H_2 , una molécula de agua debe recibir una cantidad de 2.458 eV, lo que representa un trabajo de 1.229 V de diferencia de potencial para el desplazamiento de dos electrones [62]. Sin embargo, para la producción de dos moléculas en la Ec. 5 se requiere 4.915 eV, para esto se puede utilizar luz UV con una longitud de onda menor a 252.3 nm o dos fotones dentro del espectro visible con longitud de onda menor a 504.5 nm o cuatro fotones infrarrojos con un potencial de 1.23 eV [63].



Sabemos que cuando un semiconductor es expuesto a luz con energía mayor a E_g se excitan electrones ubicados en la banda de valencia con energías de la banda de conducción del material. Se sabe que cuando un semiconductor está en equilibrio térmico ($\Delta H = 0$), ΔG se vuelve cero, lo que resulta en una fuerza neta cero para provocar la reacción fotocatalítica. Esto indica que el calor no es una fuerza impulsora para la generación de pares hueco-electrón. Por lo tanto, para la fotocatalisis, la energía de reacción es la energía libre de Gibbs (ΔG) suministrada por irradiaciones de luz para derivar la fotorreacción

$$F_n = E_c + k_B T \ln n / N_c^n \quad (7)$$

$$F_p = E_v + k_B T \ln n / N_v \quad (8)$$

$$\Delta G = -|F - F| = -E_g - k_B T \ln \frac{np}{N_v N_c} \quad (9)$$

donde E_C y E_V son los valores de los niveles de energía mínima de la banda de conducción BC y la energía máxima de la banda de valencia BV, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, N_C y N_V son las densidades efectivas de estados en BC y BV, n y p son la concentración o número de electrones y huecos respectivamente [64].

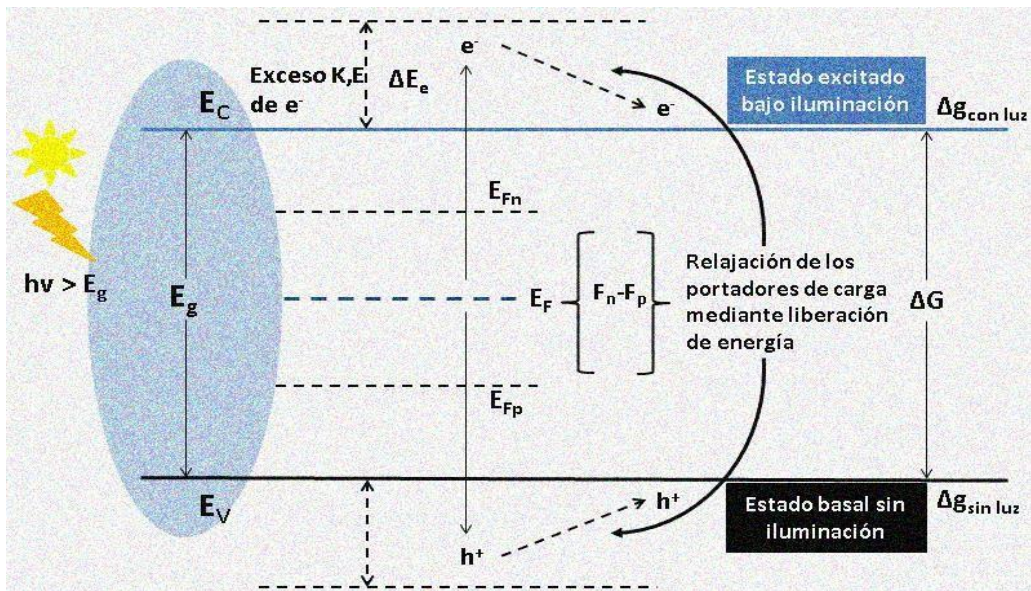


Figura 2.7. Termodinámica y energía libre de Gibbs (G) de un fotocatalizador expuesto a luz y sin exponerse a luz. [64]

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

DIFRACCION DE RAYOS-X

Para determinar la cristalinidad, tipo y calidad de cada uno de los compuestos de la heteroestructura y posteriormente la misma heteroestructura se utilizó la técnica de difracción de rayos-X (DRX o XRD por sus siglas en inglés). Este análisis se realizó mediante un difractómetro Philips X'pert MPD.

La técnica de difracción de rayos-X es empleada para analizar la estructura cristalina de un material y se basa en el fenómeno de difracción causado por la interacción de la materia con los rayos-X, dicha interacción ocurre mediante dos procesos principales:

1. Algunos de los fotones del rayo incidente son desviados sin una pérdida de energía. Estos representan la radiación dispersada con una longitud de onda idéntica a la radiación incidente. Otros fotones son también dispersados, pero con una ligera pérdida de energía; representando la radiación de Compton, con una longitud de onda ligeramente mayor que la radiación incidente.
2. Los fotones pueden ser absorbidos por los átomos del objetivo incrementando así su temperatura. Se producen discontinuidades en las curvas de absorción debido al efecto fotoeléctrico. En este caso el fotón es energía utilizada para remover un electrón de la capa interna del material y posteriormente este átomo vuelve a su estado mínimo de energía emitiendo un fotón X en el cual su longitud de onda es característico del átomo.

Los rayos-X penetran el material profundamente y los planos cristalinos dispersan los rayos, cuyas ondas causaran interferencia constructiva o destructiva si la ecuación de Bragg (Ecuación 10) se satisface o no se satisface, respectivamente. Finalmente, un conjunto de componentes electrónicos se encargan de captar las ondas reflectadas y transformarlo en información que nos sirve para determinar las características particulares del material en cuestión.

$$2d_H \sin \theta = n\lambda \quad (10)$$

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

La morfología, calidad cristalina y tamaño de las nanopartículas en el compuesto heteroestructurado fue investigado por microscopía electrónica de transmisión (TEM, del inglés transmission electron microscopy) y se llevó a cabo por medio de un microscopio JEOL JEM-2010.

Una de las ventajas de la microscopía electrónica de transmisión sobre la difracción de rayos-X (XRD) es que los electrones que impactan el espécimen o muestra puede ser controlado de forma precisa. Así, enfocando un haz de electrones se puede medir regiones microscópicas, e incluso es posible seleccionar un cristal en específico para una medición de difracción precisa. Con este método entonces podemos construir imágenes de la intensidad de electrones que emergen de la muestra. Por ejemplo, variaciones en la intensidad de la difracción de electrones a lo largo de un espécimen delgado es una de las posibilidades para producir imágenes de defectos tales como dislocaciones, interfaces, etc.

Un TEM moderno es capaz de producir imágenes de las variaciones de la muestra y del contraste de fase de la muestra (imágenes de alta resolución), obtener patrones de difracción de áreas seleccionadas de la muestra y realizando mediciones de espectroscopia EELS y EDS con un pequeño haz de electrones enfocado.

- EDS (Espectroscopia de energía dispersiva): un espectro de rayos-X es adquirido de pequeñas regiones de la muestra la cual ha sido iluminada con el haz de electrones en una zona dada, usando usualmente un detector de estado sólido. Con esto podemos determinar cualitativamente las concentraciones de los diferentes elementos en la muestra a partir de la energía de los rayos-X característicos de cada elemento.
- EELS (Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones): La pérdida de energía de los electrones es medida después de que los electrones de alta energía han atravesado la muestra con el fin de obtener información química y estructural localmente.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

La morfología general tanto de los nanocompuestos separados como la heterounión fueron investigadas por microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés scanning electron microscopy) por medio de un microscopio JEOL JIB- 4500 (SEM+FIB).

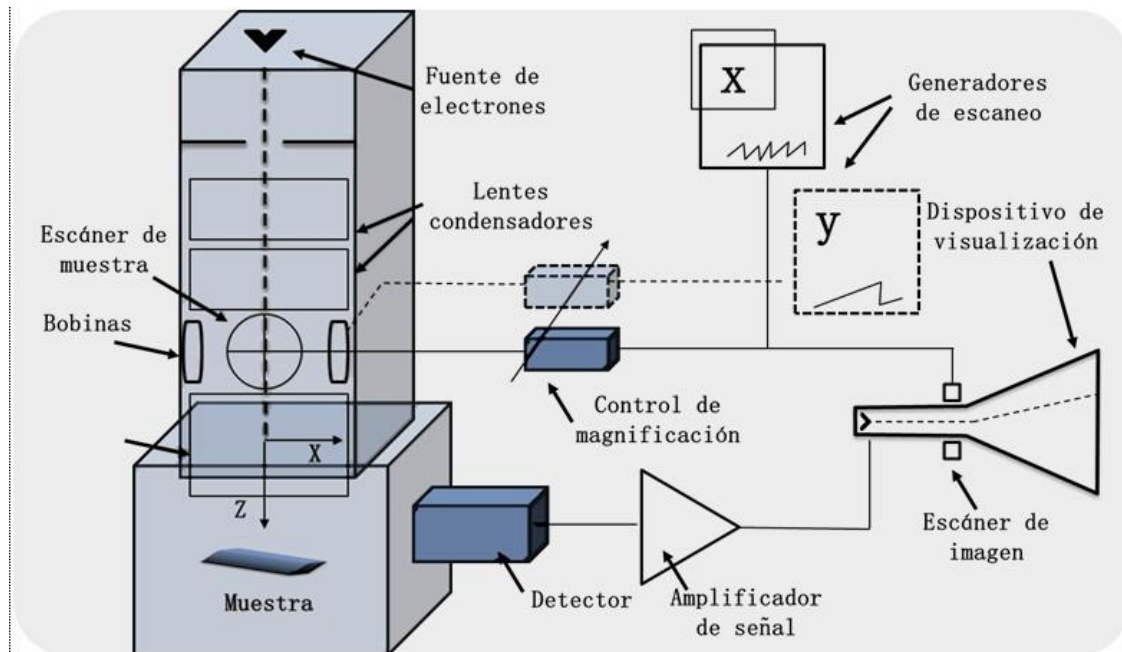


Figura 2.8. Diagrama esquemático del microscopio electrónico de barrido. [65]

Un microscopio SEM moderno provee una imagen con resolución típica de entre 10 nm y 10000 nm. La importancia de utilizar este método de caracterización radica en la apreciación de la morfología de los nanocompuestos sintetizados. En el presente trabajo se manejó una resolución de entre los 500 nm y 10000 nm.

Cuando los electrones acelerados entran en un sólido (los electrones son emitidos por la fuente de electrones como se aprecia en la Figura 2.8. y posteriormente son acelerados por los lentes condensadores), se dispersan elásticamente (por interacción electrostática con los núcleos atómicos) e inelásticamente (por la interacción con electrones atómicos). La mayoría de esta interacción es dispersión con ángulos de deflexión de menos de 90° , y una pequeña fracción de los electrones son elásticamente retrodispersados con solo una pequeña pérdida fraccionaria de energía.

La dispersión inelástica implica ángulos de dispersión relativamente pequeños, por lo que contribuye poco a la señal retrodispersada. Sin embargo, reduce la energía cinética de los electrones primarios hasta que eventualmente se detengan y sean absorbidos en el sólido; los cuales, en una muestra metálica se convertirían en electrones de conducción.

Cuando los electrones impactan la muestra con cierta energía estos penetran en ella (Figura 2.9.). Así a este fenómeno que ocurre se le denomina profundidad de penetración o el rango de electrones, dicho rango de electrones R con una energía incidente E_0 (energía que se menciona al inicio del párrafo) está dado por la ecuación de aproximación (Eq.11).

$$\rho R \approx a E_0^r \quad (11)$$

Donde ρ equivale a la densidad de la muestra y suponiendo que E_0 está dado en keV, entonces $a \approx 10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Expresando el rango (R) en forma de “espesor de masa” ρR hace al coeficiente a relativamente independiente del número atómico Z . Sin embargo, esto implica que la distancia de R por sí misma decrece con Z , mientras que las densidades de los sólidos tienden a incrementar en conjunto del número atómico. Por ejemplo, para el Carbono (C , $Z=6$), $\rho \approx 2 \text{ g}/\text{cm}^3$ y $R \approx 1 \mu\text{m}$ para un valor de $E_0 = 10 \text{ keV}$. Pero para el oro (Au , $Z = 79$) (Figura 2.10), $\rho \approx 20 \text{ g}/\text{cm}^3$ por lo tanto $R \approx 0.2 \mu\text{m}$ para un valor de $E_0 = 10 \text{ keV}$. Esta fuerte dependencia de Z surge principalmente porque la retrodispersión agota el número de electrones que se mueven hacia adelante en el sólido, la probabilidad de tal dispersión elástica es proporcional a Z^2 . Asimismo, de acuerdo con la Eq.11, el rango (R) decrece substancialmente con el decrecimiento de la energía incidente (E_0), lo cual no es de sorprender ya que al tener electrones de menor energía se requieren menores colisiones inelásticas para llevarlos al reposo, así por lo tanto la probabilidad de dispersión inelástica es inversamente proporcional a E_0 [65].

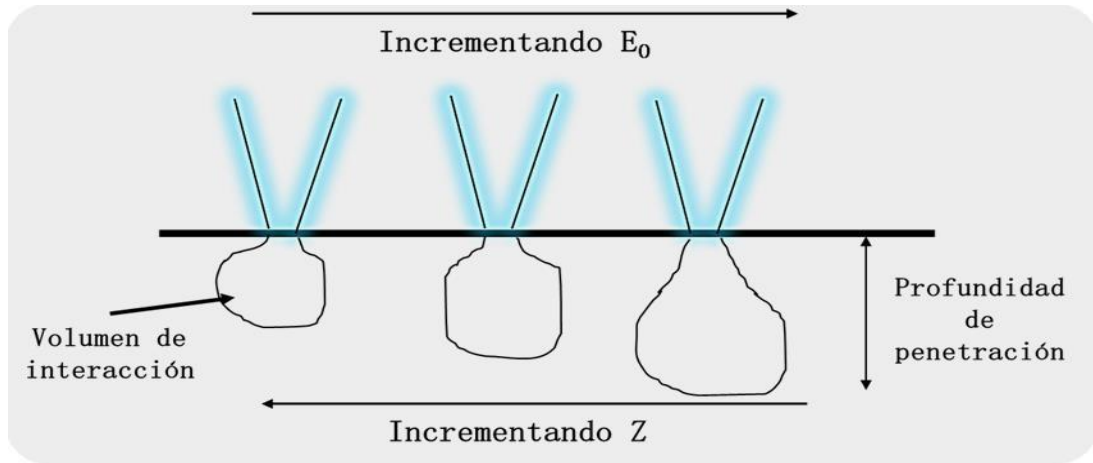


Figura 2.9. Diagrama esquemático de la dependencia de la interacción del volumen y la profundidad de penetración en función de la energía incidente E_0 y el número atómico Z de los electrones (primarios) incidentes. [65]

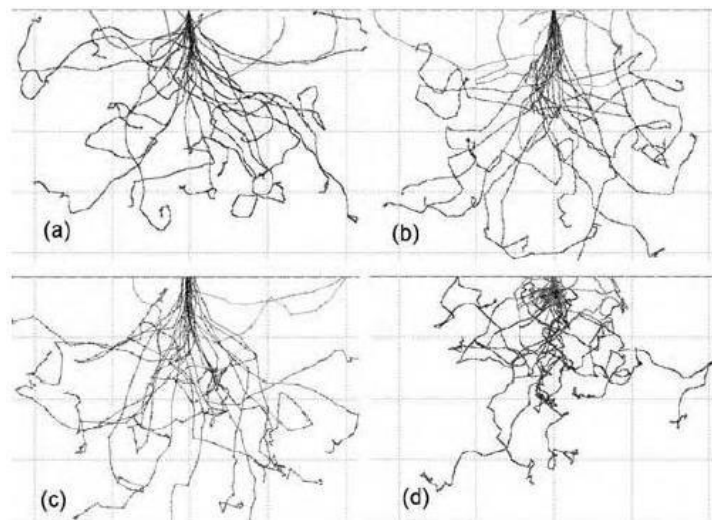


Figura 2.10. a) Penetración de 30 keV, b) 10 keV, y c) 3keV electrones en una muestra de aluminio (Al, $Z = 13$), d) 30 keV electrones en una muestra de oro (Au, $Z = 79$). Nótese que las escalas son distintas: la penetración máxima es $6.4 \mu\text{m}$, $0.8 \mu\text{m}$, y $0.12 \mu\text{m}$ para a), b) y c) respectivamente. [65]

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA-ESPECTRAL

Mediante el método de caracterización de espectrofotometría UV-VIS-NIR con un espectrofotómetro CARY-300 (para muestras solidas) se determinó el ancho de la banda prohibida de cada uno de los materiales, lo cual es de suma importancia en este tipo de aplicaciones ya que esto nos permite identificar el mínimo de energía en eV del fotón requerida para promover las transiciones electrónicas, generando así los pares electrón-hueco que participan en las reacciones REDOX.

La espectroscopia ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-VIS-NIR, del inglés Ultra violet-visible-near infrared), cubre valores de longitud de onda en el intervalo de 200 a 2500 nm. Estos intervalos de valores se dividen en las siguientes tres regiones:

UV: longitud de onda de 200 a 400 nm.

VIS: longitud de onda de 400 a 800 nm.

NIR: longitud de onda de 800 a 2500 nm.

La aplicación de la espectroscopia UV-VIS-NIR en el campo de investigación de la catálisis heterogénea está ampliamente relacionada con el estudio de iones metálicos de transición, adsorción de moléculas, radicales, entre otros [66].

La espectroscopia UV-visible explota la naturaleza ondulatoria de los electrones y sus interacciones con la radiación electromagnética. Cuando un material es irradiado con una onda electromagnética, pueden ocurrir fenómenos como la transmisión, absorción, reflexión y dispersión. La absorción ocurre cuando la energía del fotón incidente es igual o mayor a la diferencia de energía (ΔE) entre los estados fundamental y excitado de la estructura de banda del semiconductor o el dieléctrico. La excitación de un electrón del estado fundamental al estado excitado se describe como una transición electrónica como se muestra en la Figura 2.11.

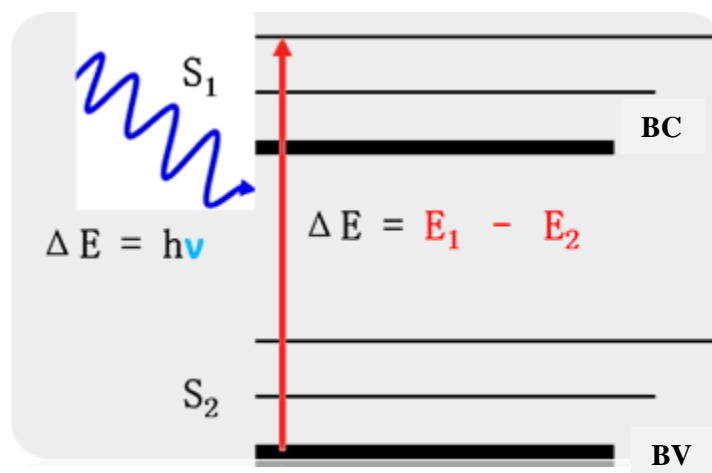


Figura 2.11. Excitación de un electrón, del estado base (S_2) en la banda de valencia (BV) al estado excitado (S_1) en la banda de conducción (BC). [66]

La relación entre el diferencial de energía y la longitud de onda esta descrita mediante la ecuación de Planck (Ec. 12):

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (12)$$

donde E es la energía del fotón requerida para promover un electrón desde su estado base a su estado excitado, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda.

La ecuación de Planck demuestra que cuanto menos energía se necesita para excitar los electrones, más larga es la longitud de onda de la banda de absorción. Las bandas de absorción son indicativas de la estructura de la muestra.

Un espectrofotómetro UV-VIS-NIR mide la transmitancia o la cantidad de luz transmitida a través de una muestra relacionando la intensidad de la luz incidente (I_0) con la intensidad de la luz transmitida (I_T).

La cantidad de luz absorbida por la muestra depende del número de átomos con los que interactúa [67]. En este trabajo se calcula la E_g de los nanocompuestos sintetizados, utilizando espectroscopia UV-VIS-NIR, a través del método de Tauc, donde un diagrama de Tauc se utiliza para determinar la banda prohibida óptica. Una gráfica de Tauc muestra la cantidad $h\nu$ (la energía del fotón) en la abscisa (coordenada x) y la cantidad $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en la ordenada (coordenada y), donde α es el coeficiente de absorción del material. Partiendo de que la absorción fundamental, que se manifiesta por un aumento rápido en la absorción, se puede utilizar para determinar la brecha de energía del semiconductor. Sin embargo, debido a que las transiciones están sujetas a ciertas reglas

de selección, la estimación de la brecha de energía desde el "borde de absorción" no es un proceso sencillo. Siendo λ la longitud de onda de la luz y de que el coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ de un foton dado con energía $h\nu$ es proporcional a la probabilidad P_{if} para la transición del estado inicial al estado final, a la densidad de electrones del estado inicial n_i , y también a la densidad disponible en el estado final, n_f , así este proceso finalmente sumado para todas las posibles transiciones entre estados separados por una diferencia de energía $h\nu$, expresado como [68]:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (12)$$

Todo estado inicial E_i está asociado al estado final E_f de tal modo que:

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (13)$$

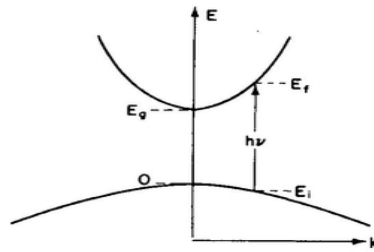


Figura 2.12. Estados de energía y brecha en bandas parabólicas.

Tomando en cuenta la figura 2.12 tenemos que:

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (13)$$

y

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (14)$$

Por lo tanto

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (13)$$

y considerando que la densidad directamente asociada a los estados está dada por:

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_r)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2 \hbar^3} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} d(h\nu) \quad (14)$$

Donde m_r es la masa reducida dada por $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$. Por lo tanto, el coeficiente de absorción está dado por:

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (15)$$

Dicha ecuación se utilizará más adelante, aprovechando los resultados obtenidos en las pruebas de absorbancia realizadas a las muestras, que mediante el uso del software origin haciendo uso de los datos con los que se cuentan como: absorción de la muestra $\propto (h\nu)$, longitud de onda asociada a dicha absorción, hace un arreglo lineal donde se muestra un valor muy preciso para el E_g del material.

CAPÍTULO 3

3.1 METODOLOGÍA DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

SÍNTESIS

El primer paso es preparar nanobarras de $Cd_xZn_{1-x}S$ mediante un método solvotermal (Figura 3.1.). Para la preparación de $Cd_{0.9}Zn_{0.1}S$ se agregaron 18 mmol de $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ y 2 mmol de $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ en un beaker de 250 ml junto con 30 ml de agua desionizada y 30 ml de etilendiamina. Dicha solución se agitó en una plancha magnética a temperatura ambiente uniformemente con un ritmo de 250 rpm durante 30 minutos; luego se agregaron 25 mmol de tioacetamida y se agitó nuevamente durante 30 minutos a un ritmo de 600 rpm. Posteriormente, la solución resultante se ingresó en una autoclave de acero inoxidable con un volumen de 300 ml, se selló y calentó en un horno a $220\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h. El producto obtenido se lavó y filtró en un kitazato de 250 ml con un papel filtro de 10 nm y una bomba de vacío. Este proceso de lavado y filtrado se realizó tres veces con agua desionizada y etanol, respectivamente. Finalmente, los precipitados se secaron en un horno a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h y se trituraron para obtener un polvo fino en un mortero de ágata. Esta metodología fue utilizada para el resto de las demás composiciones de $Cd_xZn_{1-x}S$.

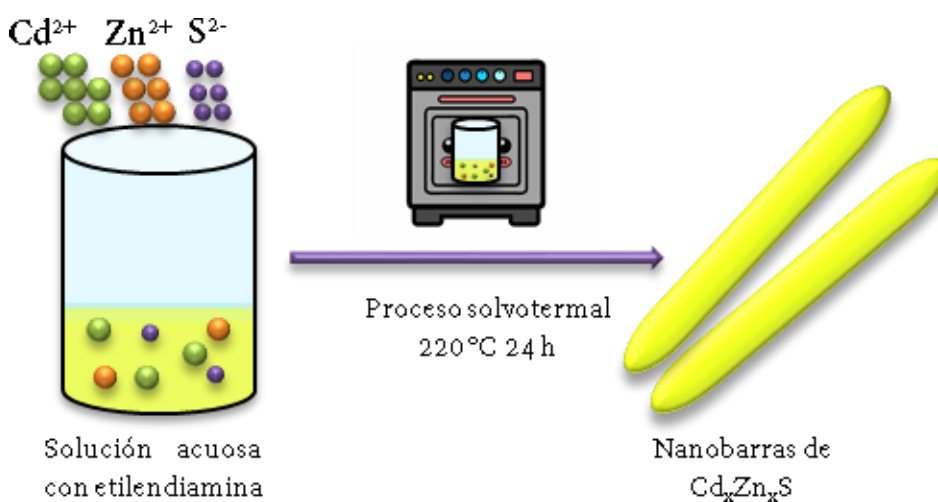


Figura 3.1. Representación esquemática del proceso de síntesis del compuesto $Cd_xZn_{1-x}S$.

Posteriormente se prepararon las nanohojas 2D de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (Tabla 4.2.) mediante el método de polimerización térmica (Figura 3.2.). Se colocaron 5 g de diciandiamida en un crisol de 50 ml, después este se tapó y se ingresó en un horno, el cual se calentó con una tasa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar una temperatura de $540\text{ }^\circ\text{C}$ la cual se mantuvo durante 4 h. El producto se enfrió en el crisol y una vez a temperatura ambiente se recolectó el producto y se trituró en el mortero de ágata hasta conseguir un polvo fino. Posteriormente, el polvo fue calcinado en el horno a una temperatura de $580\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.



Figura 3.2. Representación esquemática del proceso de síntesis del compuesto $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Para la preparación de las nanobarras envueltas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ primero se pesó cierta cantidad de nanobarras de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ y se conservaron aisladas. Posteriormente, para la exfoliación de las nanohojas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ del bulto sintetizado y la separación de estas, se añadió un 6 % en peso de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en bulto (esto es, un 6 % del peso de las nanobarras de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ apartadas) a 20 ml de metanol y se ultrasonicaron durante 1 h (Figura 3.3.).

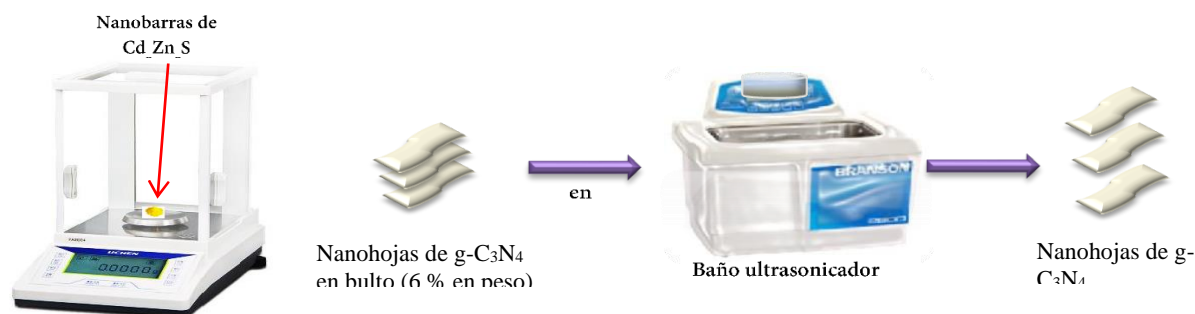


Figura 3.3. Representación esquemática del proceso de separación de las nanohojas del compuesto $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Una vez separadas las nanohojas se agregó la cantidad pesada de nanobarras de $Cd_xZn_{1-x}S$ en la solución de metanol y nanohojas de $g-C_3N_4$ y se agitaron durante 24 h a 250 rpm en una plancha magnética. Finalmente, el metanol residual fue evaporado en una plancha magnética térmica a una temperatura de 45 °C, se recolectó el producto y se ingresó a un horno a 45 °C por 5 h (Figura 3.4.).

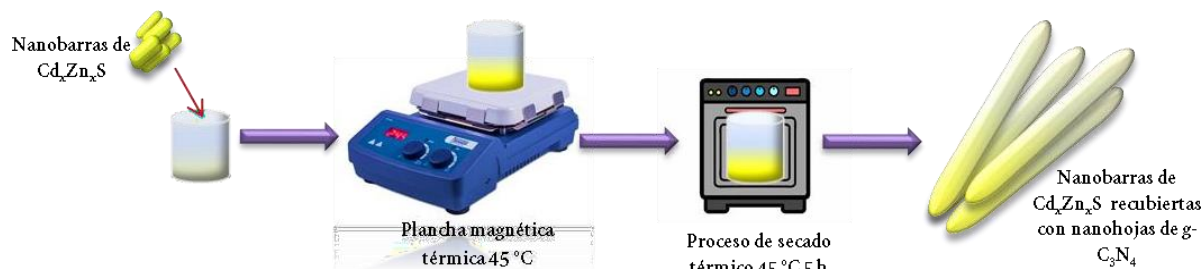


Figura 3.4. Representación esquemática del proceso de elaboración del compuesto heteroestructurado $Cd_xZn_{1-x}S/g-C_3N_4$.

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

Para determinar la cristalinidad, tipo y la calidad de los nanocompuestos se utilizó la técnica de difracción de rayos-X empleando un difractómetro Philips X'pert MPD (XRD) con un paso continuo de 0.02 y un tiempo de 1 segundo en el intervalo 2θ de 10° a 80° y una radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$). Asimismo, para determinar la morfología y la composición química de los nanocompuestos se utilizó un microscopio de barrido microscópico JEOL JIB-4500 (SEM+FIB). Para determinar la adherencia de las nanohojas en las nanobarras se utilizó un microscopio de transmisión electrónico JEOL JEM-2010 (TEM) con un voltaje acelerador de 200 kV.

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA-ESPECTRAL

Se utilizó el método de caracterización de espectrofotometría UV-VIS-NIR con el propósito de determinar el ancho de banda prohibida de cada uno de los materiales, así como determinar la región del espectro de fotoactividad, lo cual es de suma importancia en este tipo de aplicaciones debido a las fotorreacciones tipo REDOX involucradas en el proceso de fotocatalisis. Para este análisis se utilizó un espectrofotómetro CARY-300 con accesorio de reflectancia difusa, en el intervalo espectral de 200 nm a 1200 nm.

CAPÍTULO 4

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS

4.1.1 SÍNTESIS

Siguiendo la metodología descrita en la sección del capítulo 3, se sintetizaron polvos de nanocompuestos con diferentes proporciones Cd-Zn y g-C₃N₄, los cuales se listan en la Tabla 4.1 y Tabla 4.2 respectivamente.

Tabla 4.1. Parámetros de la síntesis y morfología de los compuestos Cd_xZn_{1-x}S.

Compuesto	Proporción Cd/ZN (mmol)	Precusores Cd/Zn		Morfología
		Cd(OAc) ₂ ·2H ₂ O (266.53 g/mol)	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O (219.51 g/mol)	
Cd _{0,9} Zn _{0,1} S	0.018/0.002	C2H5NS (tioacetamida) (75.13 g/mol)	4.8954	
		Cantidad utilizada (g)	0.4434	
			1.9165	
Cd _{0,8} Zn _{0,2} S	0.016/0.004		4.2644	
			0.8780	
			1.9165	
Cd _{0,7} Zn _{0,3} S	0.014/0.006		3.8075	
			1.3303	
			1.9165	
Cd _{0,1} Zn _{0,9} S	0.002/0.018		0.5439	
			3.9910	
			1.9165	

Tabla 4.2. Parámetros de la síntesis (proporción Cd/Zn y precursores utilizados) y morfología del compuesto g-C₃N₄.

Compuesto	Temperatura(°C)	Precursos Diciandiamida (C ₂ H ₄ N ₄) Urea (CH ₄ N ₂ O) Cantidad utilizada (g)	Morfología
	Tiempo (hr)		
g-C ₃ N ₄ -D	540	5	Nanohojas
	4		
	580		
g-C ₃ N ₄ -U	4	5	Nanohojas
	580		
	4		

4.1.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

La Figura 4.1 muestra del lado derecho los patrones de XRD obtenidos para las diferentes composiciones Cd_xZn_{1-x}S sintetizadas, y del lado izquierdo se muestran sus equivalentes reportados en la bibliografía [71], con el fin de hacer una comparación ilustrativa.

Si observamos detalladamente, se nota la correspondencia que hay entre los compuestos sintetizados con aquellos descritos por las tarjetas del CdS (PDF 411049) y la wurtzita-CdS (WZ-CdS, PDF 653414). Sus picos característicos alrededor de 25°, 26.5°, y 28° coinciden exactamente con las síntesis de Cd_{0.9}Zn_{0.1}S y Cd_{0.8}Zn_{0.2}S y en particular para estas dos muestras todos los picos característicos de WZ-CdS aparecen de forma clara y con alta intensidad indicando y concluyendo la alta calidad cristalina de fase de wurtzita que poseen los nanocompuestos sintetizados en este trabajo (Cd_{0.9}Zn_{0.1}S, Cd_{0.8}Zn_{0.2}S y Cd_{0.7}Zn_{0.3}S). Sin embargo, conforme se disminuye la cantidad de Cd en las síntesis los picos de 25° y 26.5° y en general aquellos característicos del WZ-CdS van desapareciendo y solo permanecen aquellos en 28°, 32°, 48°, y 56°. Tales picos son característicos del compuesto ZnS (tarjeta PDF 050566) en correspondencia con la presencia mayoritaria de Zn en la composición, indicando

que el nanocompuesto $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$ presenta una fase cristalina tipo zinc blenda. La Figura 4.1 muestra que todas las síntesis reportadas fueron exitosas.

Para el caso de las nanohojas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ la Figura 4.2 muestra del lado derecho los patrones de XRD obtenidos para los diferentes precursores utilizados en la síntesis del compuesto, y del lado izquierdo se muestran sus equivalentes reportados en la bibliografía [53] con el fin de hacer una comparación ilustrativa.

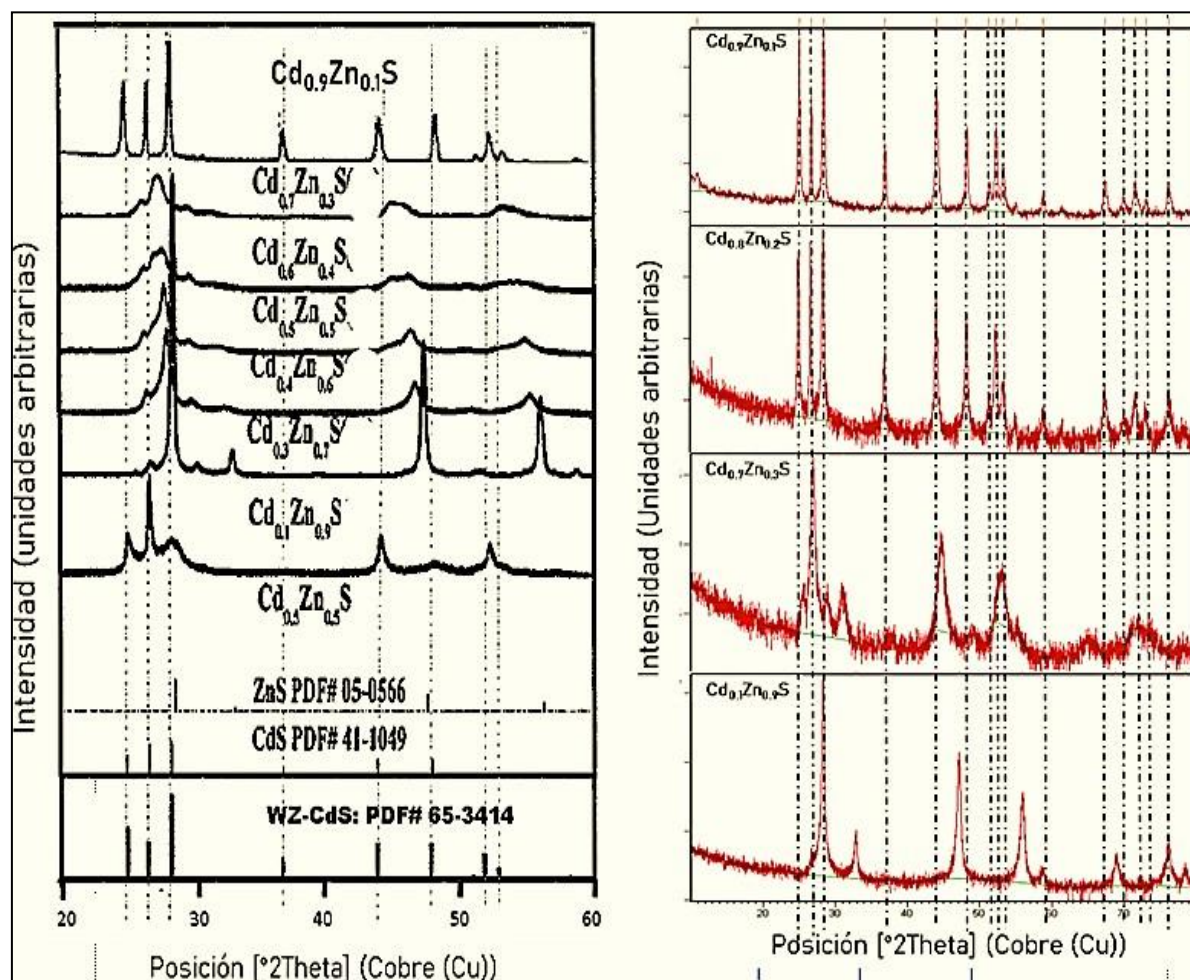


Figura 4.1. Comparación entre los patrones de XRD de compuestos de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ reportados en la bibliografía [71]. (lado izquierdo) y los sintetizados en este proyecto (lado derecho).

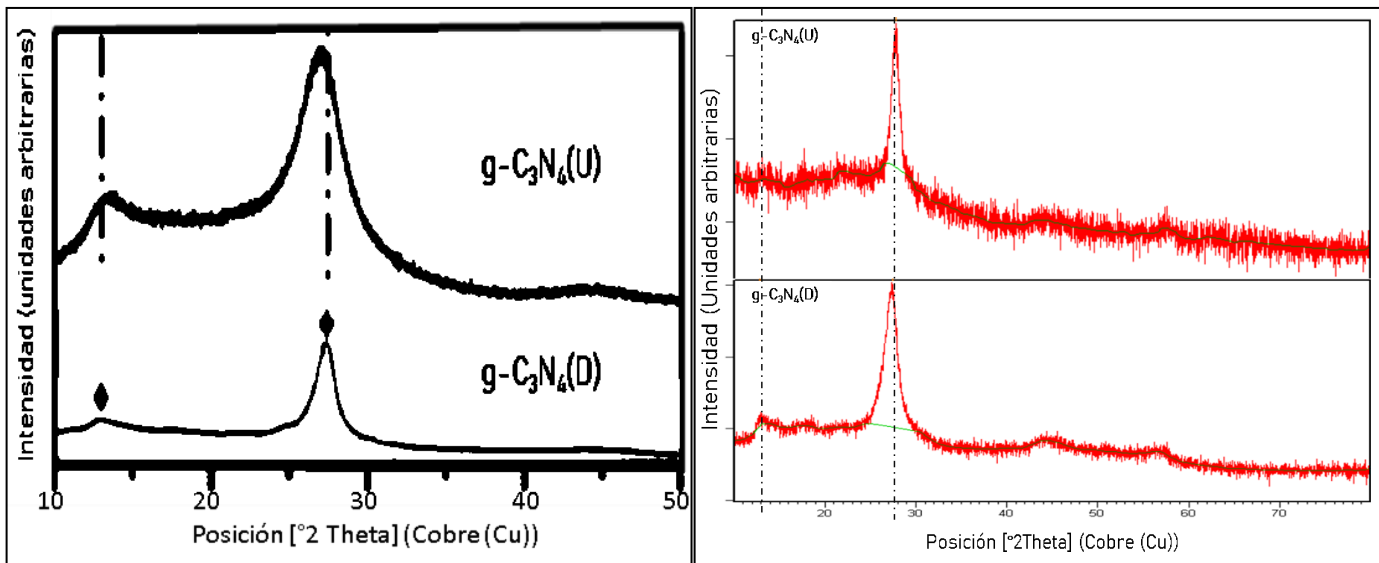


Figura 4.2. Comparación entre los patrones de XRD de compuestos de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ reportados en bibliografía (lado izquierdo) y los sintetizados en este proyecto (lado derecho), donde (U) representa los sintetizados a partir de Urea y (D) a partir de diciandiamida [53].

Observando la Figura 4.2, notamos el pico característico del compuesto $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en 27.45° para ambas muestras, sin embargo, para la muestra sintetizada a partir de urea el pico correspondiente a 12.80° no aparece claramente. Además, los productos finales son considerablemente menores en cantidad en comparación con los obtenidos utilizando diciandiamida como precursor, permitiéndonos discernir cuál de los precursores utilizar. Por estos motivos, se optó por utilizar el compuesto sintetizado a partir de diciandiamida $g\text{-C}_3\text{N}_4(\text{D})$, el cual conlleva a la alta calidad cristalina y la síntesis es más eficiente.

Uno de los propósitos de este trabajo es controlar la estructura morfológica de los nanocompuestos sintetizados ya que el producto final es un compuesto heteroestructurado, por lo tanto, es de amplia importancia controlar la morfología de cada uno de los nanocompuestos para que su adherencia y desempeño posterior sean óptimos. En el caso del compuesto $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ se ha reportado la preferencia de ciertas morfologías por parte del compuesto CdS, dependiendo del método de síntesis [69-70]. Se reportan morfologías de nanobarras, nanoesferas, forma de coliflor, nanopartículas y nanoflores, entre otras; es decir, es un compuesto con amplia gama de morfologías posibles, sin embargo, la morfología de interés para este proyecto es la de nanobarras. La Figura 4.3 muestra imágenes de SEM de la morfología del compuesto $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$ donde se aprecia el crecimiento de nanobarras altamente definidas, sin contaminación de por medio, y distinguibles entre cada una.

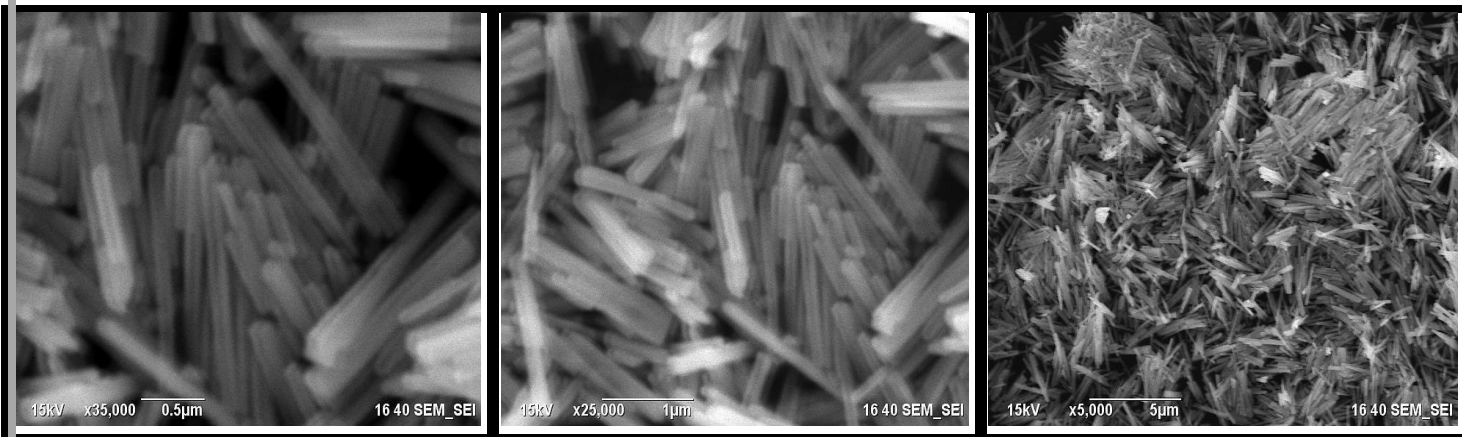


Figura 4.3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos del compuesto $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$, los cuales presentan morfología de nanobarras de alta calidad.

En el caso del compuesto $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ el análisis no fue muy preciso debido a dificultades técnicas con el microscopio de barrido electrónico; sin embargo, se alcanza apreciar la morfología del nanocompuesto (Figura 4.4). La Figura 4.4 muestra la aglomeración en cúmulos de nanobarras, aunque no se aprecie de forma precisa, sin embargo, es confirmado más abajo por el análisis de TEM.

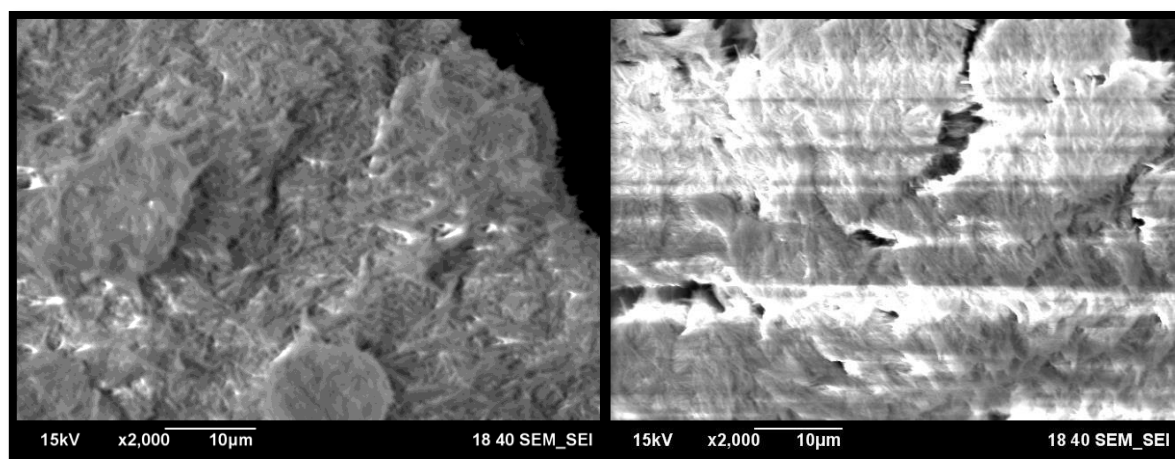


Figura 4.4. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos del compuesto $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$, los cuales presentan morfología de nanobarras de alta calidad.

Por otra parte, para el nanocompuesto $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$ la morfología cambió, y se mostró en forma de cúmulos de nanosferas como se observa en la Figura 4.5. Este cambio en la morfología se atribuye a que se aumentó la cantidad de Zn en la muestra, y aunque se ha demostrado que el compuesto ZnS puede tomar distintas morfologías, la más común reportada en síntesis sin el uso de dopantes y complejas metodologías, suele presentar esta morfología de nanoesferas [71].

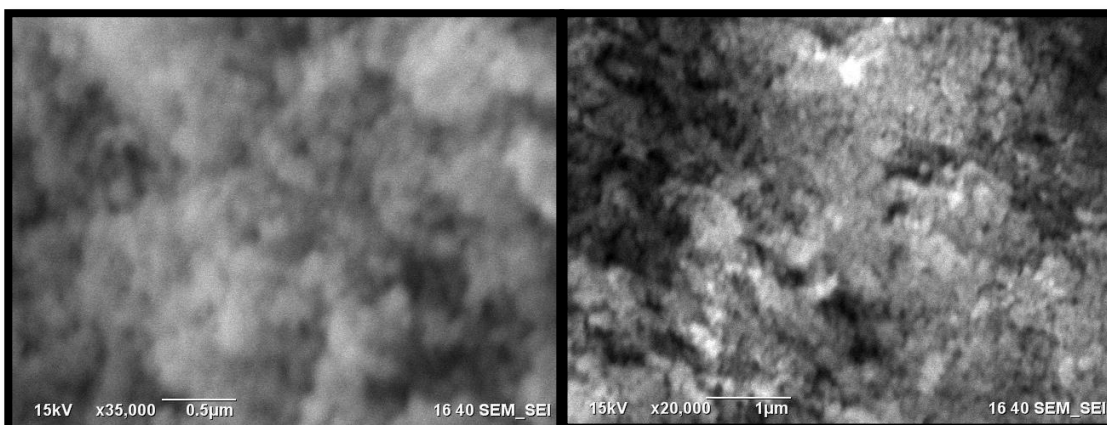


Figura 4.5. Imágenes de microscopía de electrónica de barrido de polvos del compuesto $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$, los cuales presentan morfología de cúmulos de nanoesferas.

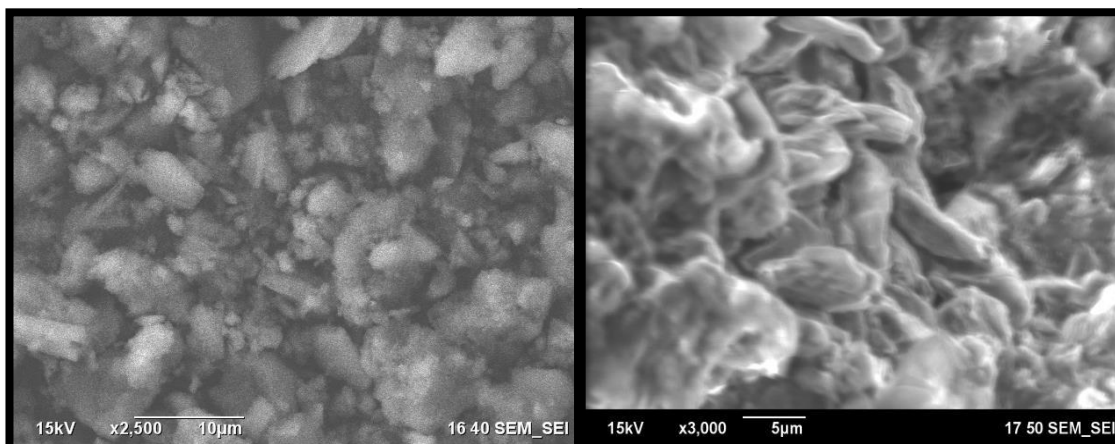


Figura 4.6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de polvos del compuesto de $\text{g-C}_3\text{N}_4$, los cuales presentan morfología de cúmulos de nanohojas.

A primera impresión, el compuesto de la Figura 4.6 aparenta la formación de cúmulos de nanoescamas (nanoflakes), lo cual puede ser debido a que las nanohojas están aglomeradas; sin embargo, presentan una morfología similar a la reportada en la bibliografía. Importante es que los análisis de XRD y EDS (que se presentan en las páginas 49-50) comprueban que el

compuesto se elaboró de forma correcta pues presenta los picos característicos y está libre de contaminación. Una vez ultrasonizadas las muestras, las nanohojas se dispersaron y se utilizaron para la formación del compuesto heteroestructurado.

Analizando el compuesto $Cd_xZn_{1-x}S$, para los compuestos $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S$, $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$, $Cd_{0.4}Zn_{0.6}S$, $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$ y $Cd_{0.6}Zn_{0.4}S$ no se obtuvo una morfología estable, y tras varios intentos fallidos por obtenerla haciendo uso de variaciones tales como la temperatura, tiempo, volumen, se decidió saltar hasta el compuesto $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$ con el fin de observar los cambios morfológicos cuando se pasaba al otro extremo (mayor cantidad de Zn). Finalmente, la morfología que presentó el compuesto $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$ fue de coliflor como se muestra en la figura 4.7.

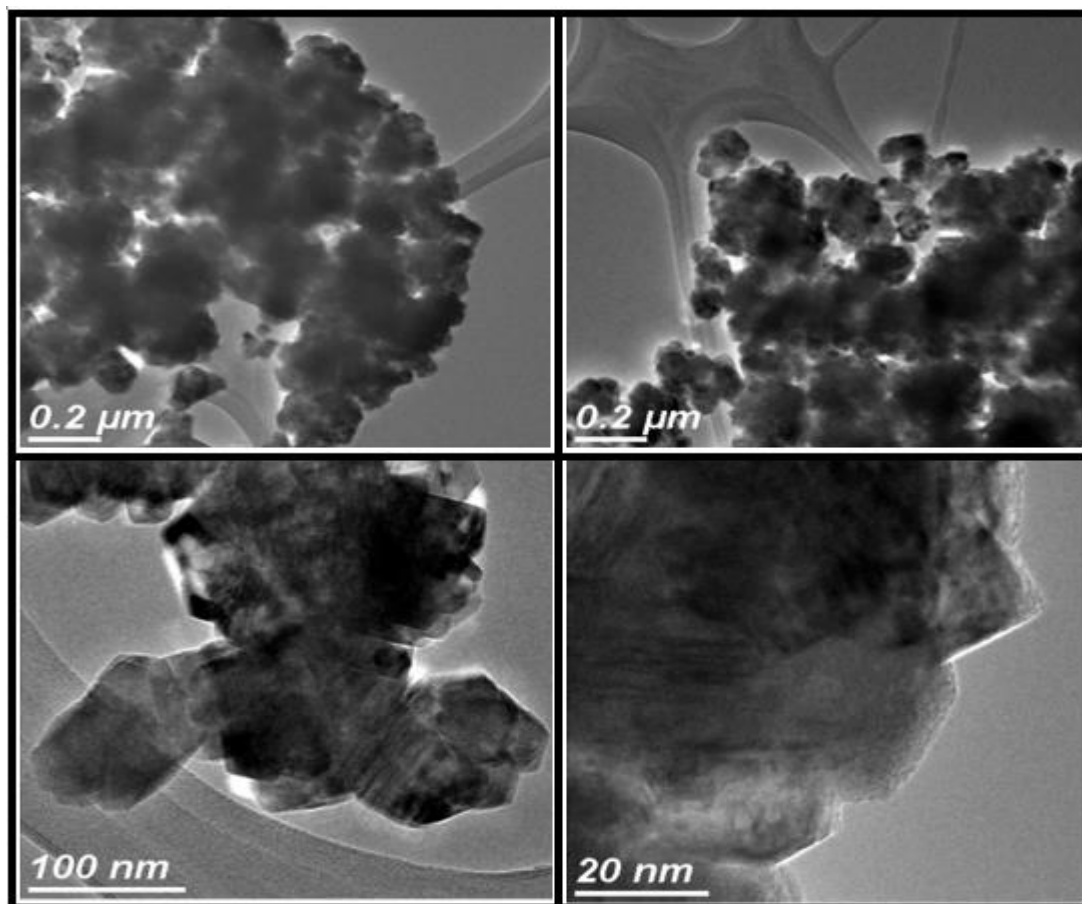


Figura 4.7. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del compuesto $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$, los cuales presentan morfología de coliflor.

Empleando el programa Digital Micrograph se pudo evaluar el tamaño de partícula a partir de varios cúmulos como se aprecia en la Figura 4.8.; lográndose un estimado de valores de longitud de partícula entre los 100 nm a 370 nm para los cúmulos más grandes. Al ser cúmulos con morfología de

coliflor, las partículas se asemejan a estructuras esféricas por lo tanto las dimensiones son del mismo rango en todas las direcciones y tras el análisis de diversas partículas se estimó un tamaño promedio de partícula de 230 nm.

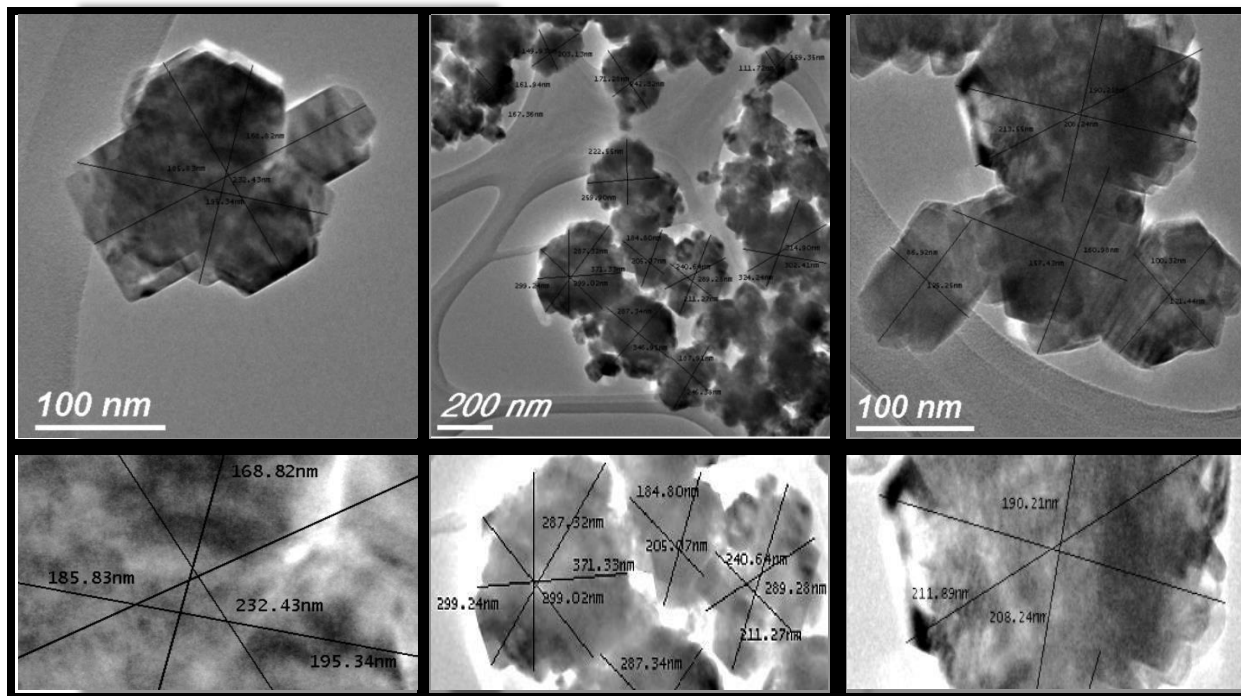


Figura 4.8. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de compuesto $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$, y determinación del tamaño de partícula.

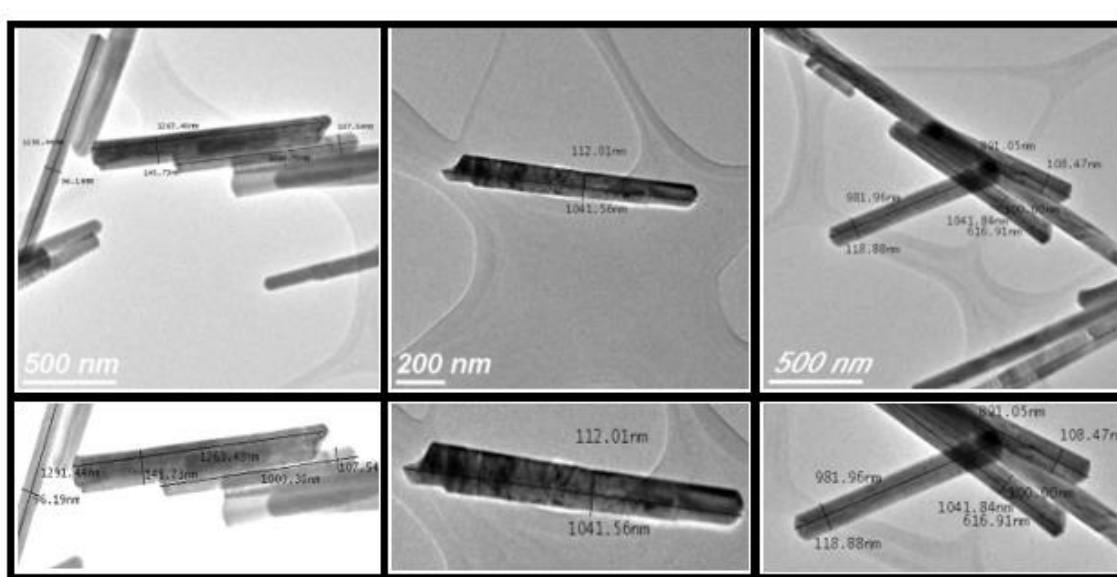


Figura 4.9. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del compuesto $Cd_{0.9}Zn_{0.1}S$, y determinación del tamaño de partícula.

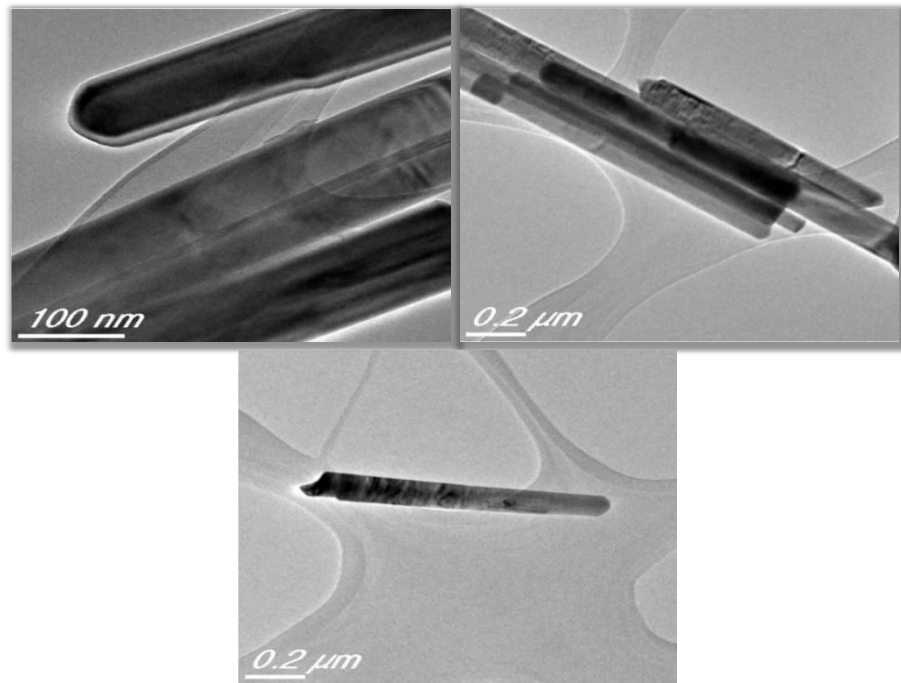


Figura 4.10. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del compuesto $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$, los cuales presentan morfología de nanobarras.

Para la muestra $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$, se estimó un tamaño de partícula a partir de varias nanobarras (Figura 4.9), estimándose que las longitudes de partícula van de los 900 nm hasta 1400 nm para las nanobarras más largas, y con un grosor de entre 90 nm y 120 nm. En las imágenes de las Figuras 4.9 y 4.10 se aprecia la alta calidad de las nanobarras y tras el análisis de diversas partículas se estimó una longitud promedio de partícula de 1050 nm y un grosor promedio de 105 nm.

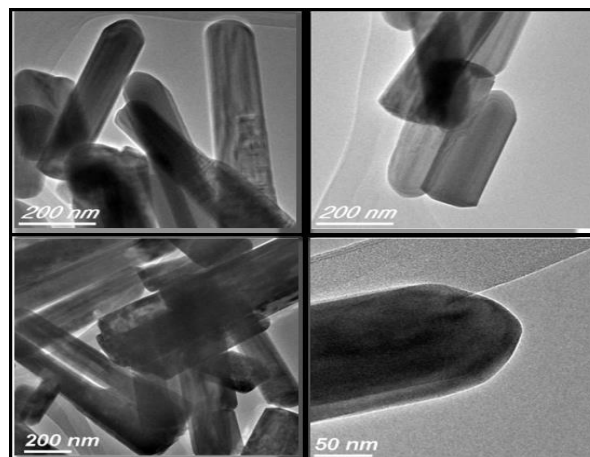


Figura 4.11. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del compuesto $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$, los cuales presentan morfología de nanobarras.

Por su parte, la Figura 4.11 ilustra la formación de nanobarras para la muestra $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ y donde se aprecia la alta calidad cristalina. Se estimó un tamaño de partícula a partir de varias nanobarras (Figura 4.12) llegando a valores de la longitud de partícula entre los 300 nm y 600 nm para las nanobarras más largas, y con un grosor de entre 100 nm a 130 nm. Se estimó una longitud promedio de partícula de 450 nm y un grosor promedio de 120 nm.

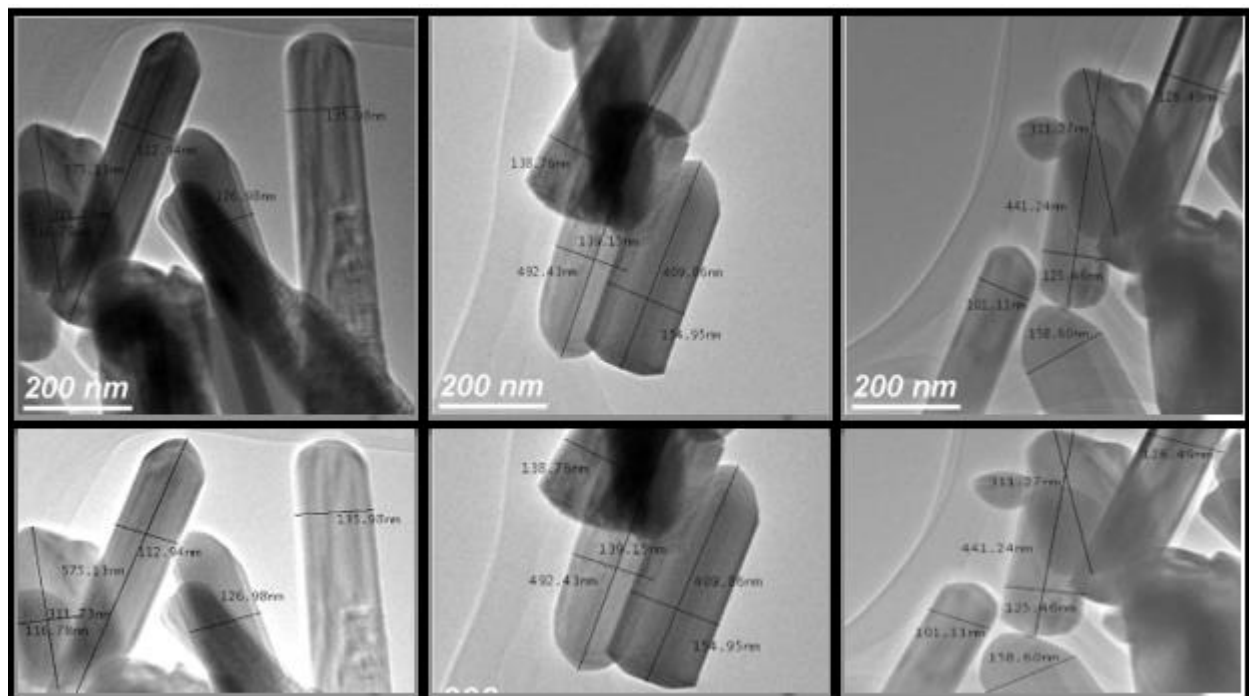


Figura 4.12. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del compuesto $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$, los cuales presentan morfología de nanobarras.

4.1.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Los nanocompuestos fueron analizados mediante la técnica SEM-EDS. La espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (EDS, también abreviada EDX o XEDS) es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales. Mediante este análisis (Figura 4.13) se determinó la calidad de las muestras en cuestión química, es decir, se descartó la presencia de contaminantes y/o productos secundarios no deseados. Asimismo, se determinó la concentración química, además el análisis químico confirma la composición en % de las nanopartículas incorporadas en los dos materiales. En este trabajo era primordial verificar la diferencia en composición de los nanocompuestos, tratando de corroborar la diferencia en % atómico entre los elementos Cd y Zn para los nanocompuestos $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S}$ y $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$. Los resultados se muestran en las Tablas 4.3, 4.4, 4.5, y 4.6 en las cuales podemos notar como la proporción de Zn y Cd varían y tienen un patrón lógico respecto a la nomenclatura del nanocompuesto. Esta diferencia es responsable de las características ópticas de cada muestra cuyos análisis se discutirán más adelante y explica el comportamiento de las nanopartículas.

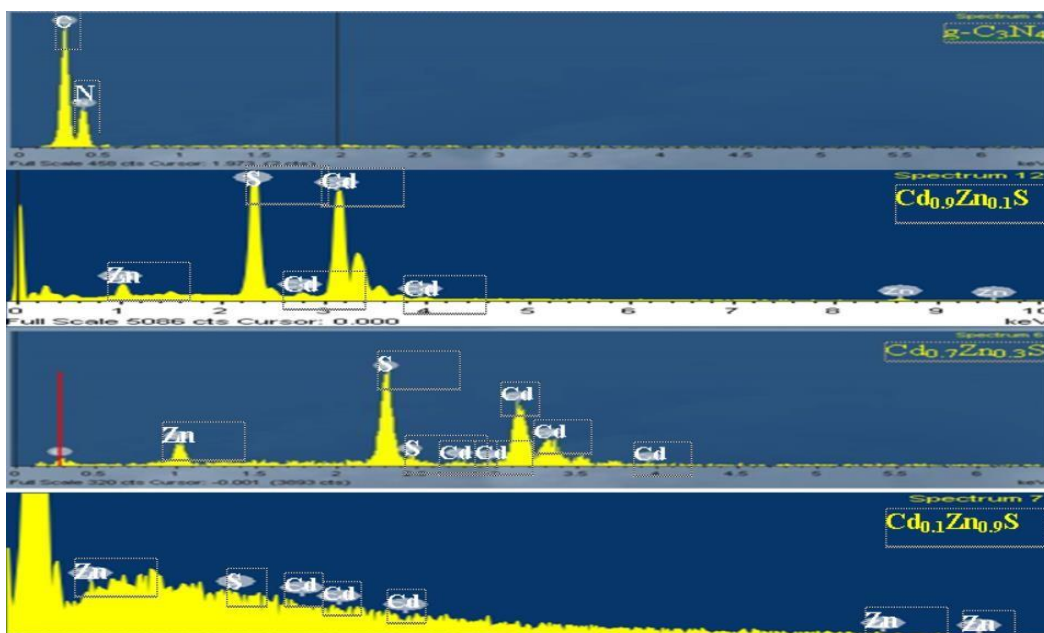


Figura 4.13. Análisis químico por espectroscopia de rayos X de energía dispersiva de varios de los compuestos sintetizados.

Tabla 4.3. Resultados del análisis químico por espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva para la muestra de g-C₃N₄.

Elemento	Peso %	Atómico %
C	57.45	61.16
N	42.55	38.84
Total	100	100

Tabla 4.4. Resultados del análisis químico por espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva para la muestra de Cd_{0.1}Zn_{0.9}S.

Elemento	Peso %	Atómico %
S	8.71	16.77
Zn	84.03	79.26
Cd	7.26	3.97
Total	100	100

Tabla 4.5. Resultados del análisis químico por espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva para la muestra de Cd_{0.7}Zn_{0.3}S.

Elemento	Peso %	Atómico %
S	24.64	49.53
Zn	17.56	17.34
Cd	57.79	33.12
Total	100	100

Tabla 4.6. Resultados del análisis químico por espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva para la muestra de Cd_{0.9}Zn_{0.1}S.

Elemento	Peso %	Atómico %
S	22.78	49.61
Zn	5.38	5.74
Cd	71.84	44.64
Total	100	100

4.1.4 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

En la Figura 4.14 se muestra el espectro de absorción de UV-Vis-NIR de los materiales ZnS y del CdS reportados en la bibliografía [69] con el fin de comparar nuestros resultados.

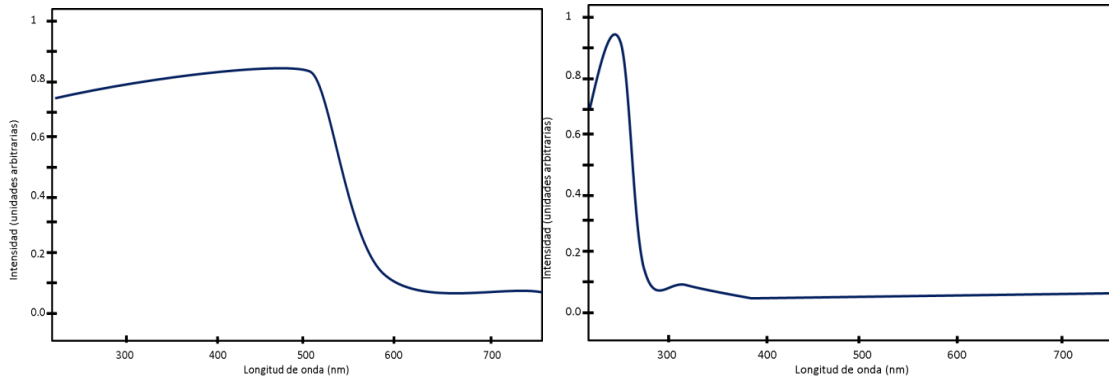


Figura 4.14. Espectro de la absorción de los compuestos CdS (izquierda) y ZnS (derecha) reportados en la bibliografía [69].

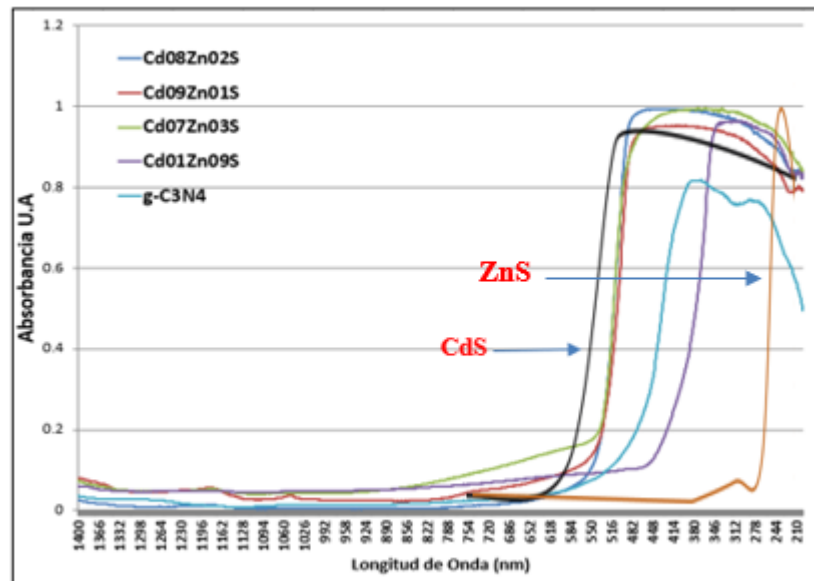


Figura 4.15. Espectro de absorción de los compuestos sintetizados.

En la Figura 4.15 se presentan los resultados del análisis UV-Vis-Nir de los nanocompuestos sintetizados. Se aprecia que el espectro de absorción de las muestras de

$Cd_xZn_{1-x}S$ en comparación con lo reportado para el compuesto CdS (Figura 4.14) son similares (se puede apreciar visualmente en la Figura 4.15) pues comienzan la absorción alrededor de los 575 nm. Sin embargo, conforme la cantidad de Zn incrementa y la de Cd disminuye, el espectro de absorción se desplaza hacia el UV (absorbiendo desde los 425 nm y acercándose más al espectro característico del ZnS) exhibiendo un espectro de absorbancia parecido al del compuesto ZnS lo cual es esperado por la mayor concentración de Zn.

Posteriormente se realizó un análisis de las brechas de banda prohibida para los nanocompuestos sintetizados utilizando el método de Tauc descrito en el capítulo 2.

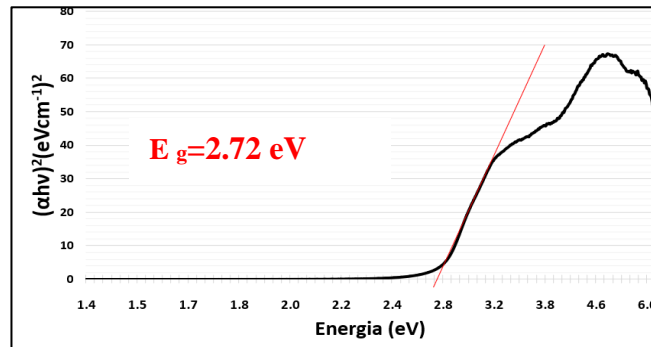


Figura 4.16. Cálculo de la banda de energía prohibida del nanocompuesto $Cd_{01}Zn_{09}S-gC_3N_4$ mediante el gráfico de Tauc.

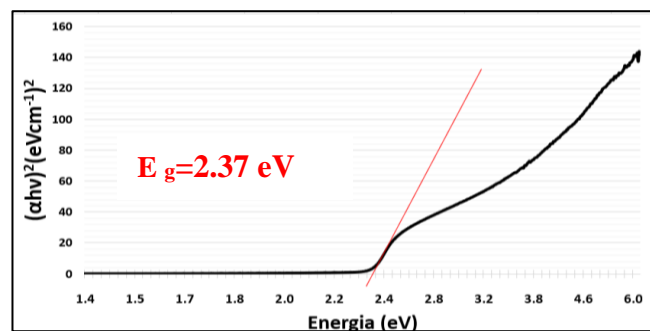


Figura 4.17. Cálculo de la banda de energía prohibida del nanocompuesto $Cd_{07}Zn_{03}S-gC_3N_4$ mediante el gráfico de Tauc.

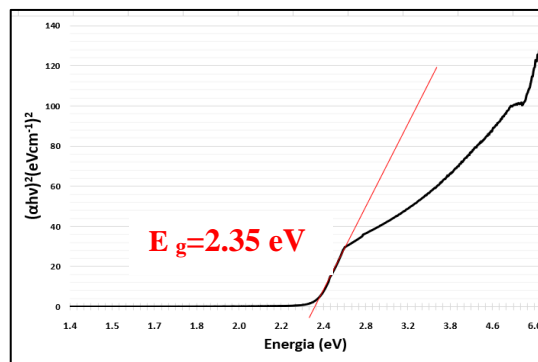


Figura 4.18. Cálculo de la banda de energía prohibida del nanocompuesto $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ mediante el grafico de Tauc.

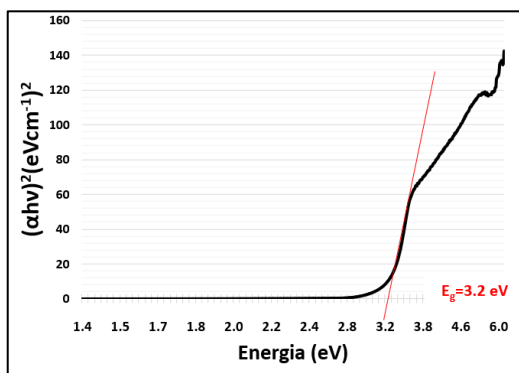


Figura 4.19. Cálculo de la banda de energía prohibida del nanocompuesto gC_3N_4 mediante el grafico de Tauc.

Analizando los datos obtenidos en los gráficos de Tauc (Figuras 4.16, 4.17, 4.18, y 4.19) para determinar el ancho de la banda prohibida de los nanocompuestos y haciendo una comparación con los valores de la Tabla 2.1 presentada en el capítulo 2, podemos ver que los valores de banda prohibida E_g son estrechamente similares, concluyendo así que los nanocompuestos de composición $\text{Cd}_x\text{Zn}_{x-1}\text{S}$ y de composición $\text{g-C}_3\text{N}_4$ son altamente compatibles por sus valores de banda prohibida. Cumpliendo con el propósito de la adición de las nano hojas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ cuya función es la de capa funcional al proporcionar un canal flexible para lograr controlar el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) y el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) afectando significativamente el rendimiento fotoelectrónico, ampliando así sumamente el rango de aplicación del nanocompuesto.

Adicionalmente al obtener estos valores, los cuales presentan tal similitud a los reportados en la Tabla 2.1, y complementando con los resultados tanto morfológicos como cristalinos, podemos concluir con que el nanocompuesto es fácilmente replicable con la metodología aplicada en el presente trabajo, demostrándose que variando la proporción en cantidad de los elementos se puede controlar el ancho de banda prohibida.

Tabla 4.7. Comparación del valor de band gap obtenido para los nanocompuestos sintetizados con los reportados en la bibliografía [56].

Muestras	Band gap(eV) (referencia)	Band gap(eV) medido
$Cd_{0.1}Zn_{0.9}S$	2.78	2.72
$Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$	2.41	2.37
$Cd_{0.9}Zn_{0.1}S$	2.33	2.35
g- C_3N_4	2-3.4 *(rango de bandsintonizable)	3.2

4.1.5 Análisis Fotocatalítico Mediante Degradación de Contaminantes

Con el propósito de evaluar el potencial fotocatalítico de cada uno de los nanocompuestos sintetizados, se realizó un experimento en el cual se utilizó el reactor presentado en la Figura 4.20. Para esto se preparó una solución con cierta cantidad (500 ppm) de contaminantes (rodamina y azul de metileno), posteriormente se añadió el fotocatalizador en la solución, se dejó asentar durante 30 minutos y finalmente se encendió una lampara UV de luz negra con vidrio de Wood (ya que los nanocompuestos sintetizados mostraron gran absorbancia en el rango de los 400-250 nm y luz negra con vidrio de wood para mantener la radiación emitida en un rango de los 280-400 nm) de 8 Watts (una lampara de presión baja tiene baja temperatura durante su uso por lo tanto se elimina este factor que pudiera causar incertidumbre al variar la condición propuesta de temperatura ambiente) durante 180 minutos con el propósito de excitar al nanocompuesto y promover así su actividad fotocatalítica.

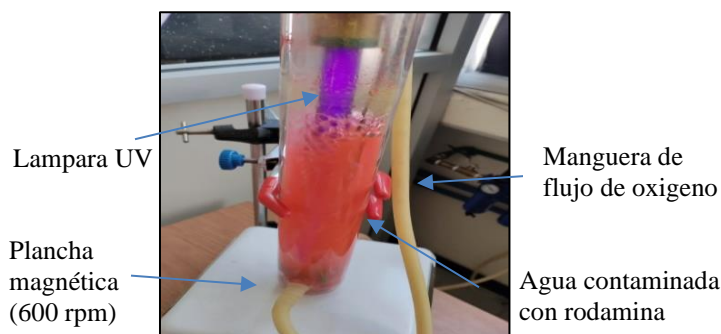


Figura 4.20. Arreglo del reactor para mediciones de limpieza de colorantes con radiación UV.

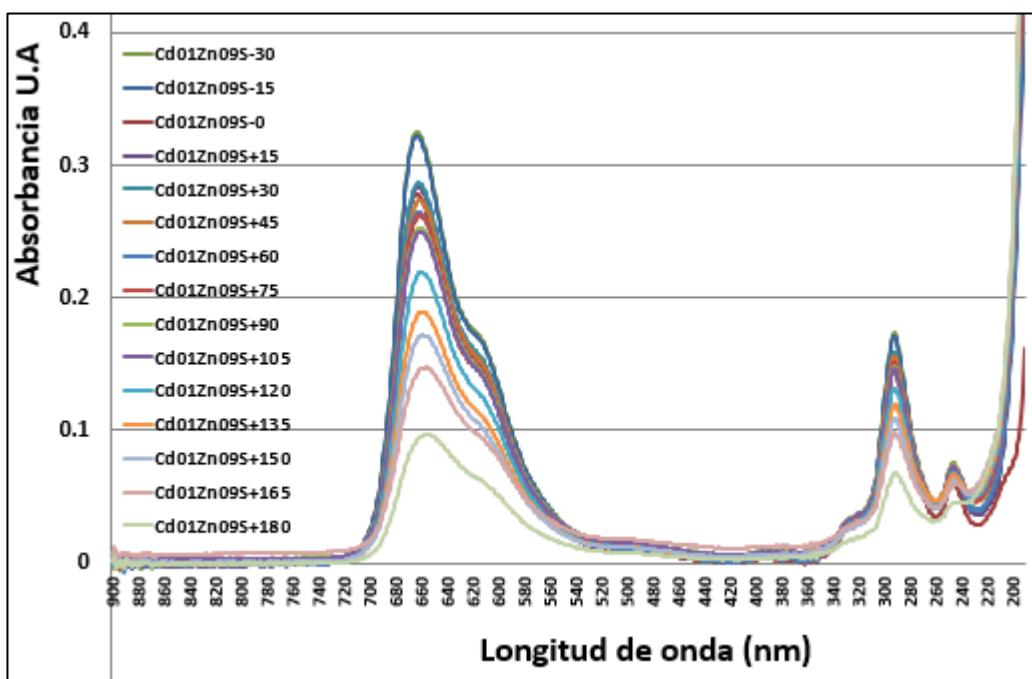


Figura 4.21. Espectro de absorción del compuesto $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S-gC_3N_4$ disuelto en agua contaminada con azul de metileno para diferentes tiempos de reacción.

Como se logra apreciar en la Figura 4.21, el nanocompuesto $Cd_{0.1}Zn_{0.9}S-gC_3N_4$ logra eliminar gran parte del contaminante conforme transcurre el tiempo. El experimento se realizó en el reactor que se muestra en la Figura 4.20., el cual fue recubierto con aluminio para evitar interferencia de la radiación solar con el experimento y que la excitación de los electrones para la generación de los pares hueco-electrón provenga de la radiación controlada emitida por la lámpara UV; por lo tanto, dicho que no hay interferencia solar en el experimento el decrecimiento de la concentración del contaminante (azul de metileno) en el lapso de tiempo de -30 min a 0 min (tiempo durante el cual se deja asentar el catalizador) se atribuyen a fenómenos de adsorción del catalizador y no fotocátalisis. Entonces, para este nanocompuesto podemos concluir que está balanceado en cuestión de degradación de contaminantes mediante fenómenos adsorción y fotocatalíticos, mostrando estabilidad y muy buen desempeño a través del tiempo al no mostrar una evidente saturación.

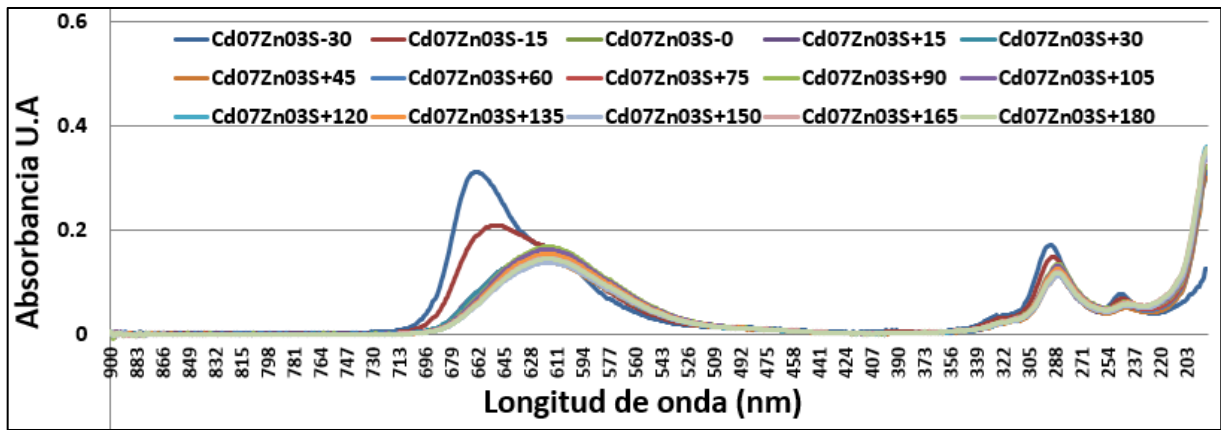


Figura 4.22 Espectro de absorbancia del compuesto $Cd_{07}Zn_{03}S-gC_3N_4$ disuelto en agua contaminada con azul de metileno para diferentes tiempos de reacción.

En el caso del nanocompuesto $Cd_{07}Zn_{03}S-gC_3N_4$, analizando los resultados obtenidos ilustrados en la Figura 4.22, podemos observar que a partir del minuto 0 en adelante la degradación del contaminante (azul de metileno) es prácticamente insignificante, es decir, podemos atribuir que la degradación del contaminante fue producida a través de fenómenos de absorción ya que esta ocurrió durante el lapso de tiempo que se dejó asentar el nanocompuesto en la solución contaminada, y posteriormente el nanocompuesto presentó una saturación a los 30 minutos, en este caso la radiación no logro generar de forma evidente sitios fotocatalíticos activos ya que no hubo un avance en la degradación de la concentración del contaminante a través del tiempo.

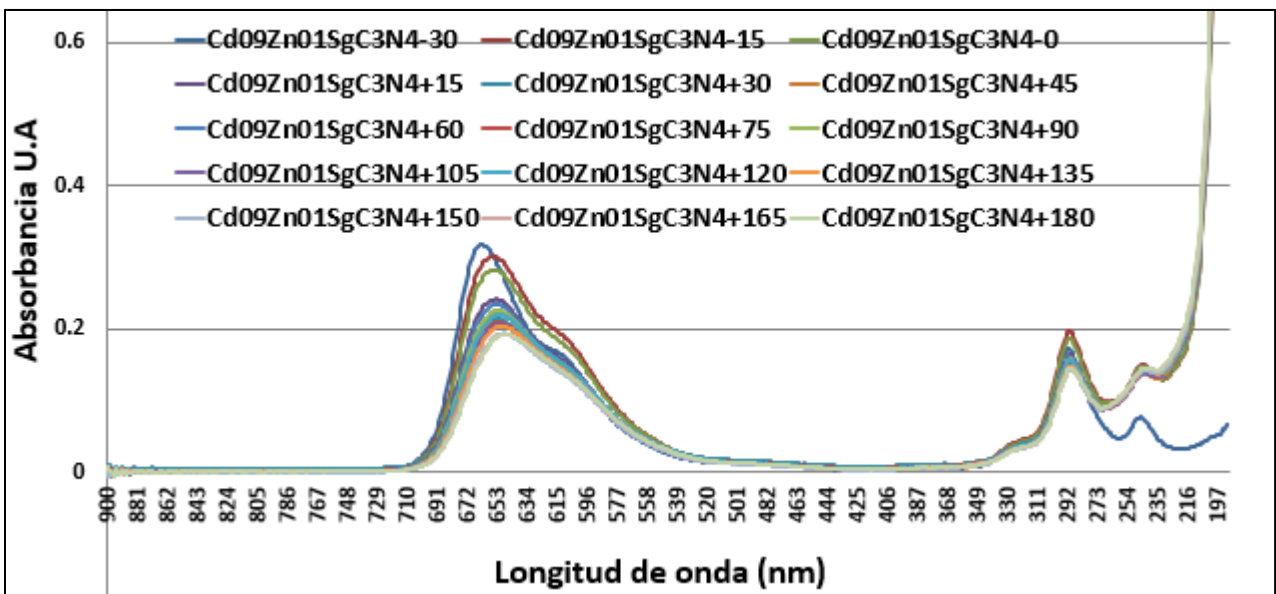


Figura 4.23. Espectro de absorbancia del compuesto $Cd_{09}Zn_{01}S-gC_3N_4$ disuelto en agua contaminada con azul de metileno para diferentes tiempos de reacción.

Para el caso del nanocompuesto $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S-g-C}_3\text{N}_4$, observamos que durante los minutos donde se asienta el nanocompuesto en la solución contaminada la degradación del contaminante azul de metileno es prácticamente nula (Figura 4.23), sugiriendo que la adsorción del nanocompuesto es baja, dato que encaja con las imágenes obtenidas a través del TEM donde no se aprecia porosidad considerable en el material. Analizando y partiendo de la idea anteriormente descrita podemos concluir que la degradación lograda con este nanocompuesto es por medio de procesos fotocatalíticos ya que este comienza a degradarse una vez que la radiación UV es activada, y si bien este compuesto si presenta actividad fotocatalítica se puede deducir que la generación de sitios activos debido a la exposición de radiación UV no es alta, y que estos sitios activos producidos se ocuparon rápidamente (90 min).

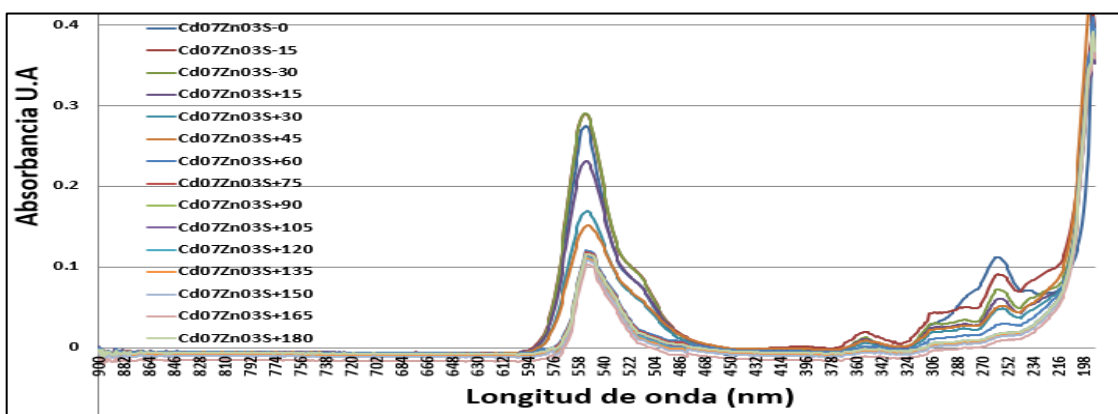


Figura 4.24. Espectro de absorción del compuesto $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S-g-C}_3\text{N}_4$ disueltos en agua contaminada con rodamina para diferentes tiempos de reacción.

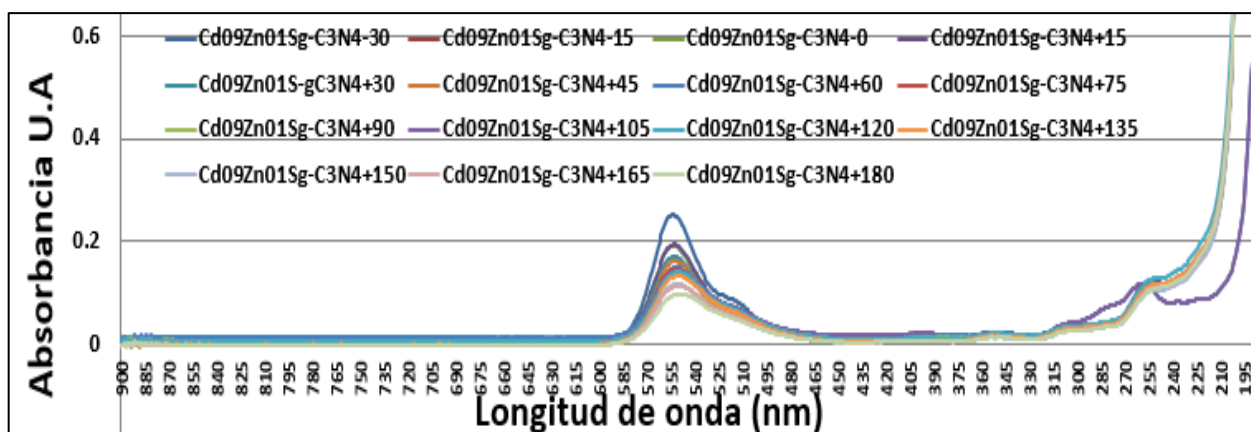


Figura 4.25. Espectro de absorción del compuesto $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S-g-C}_3\text{N}_4$ disueltos en agua contaminada con rodamina para diferentes tiempos de reacción.

En la Figura 4.24 y 4.25 podemos observar comportamientos similares a los descritos para estos nanocompuestos ($\text{Cd}_{07}\text{Zn}_{03}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ y $\text{Cd}_{09}\text{Zn}_{01}\text{S-gC}_3\text{N}_4$) en presencia del contaminante de azul de metileno, a diferencia de que ambos mostraron tener un mejor desempeño degradando el contaminante rodamina, dato que es muy útil para tomar a consideración en posteriores trabajos.

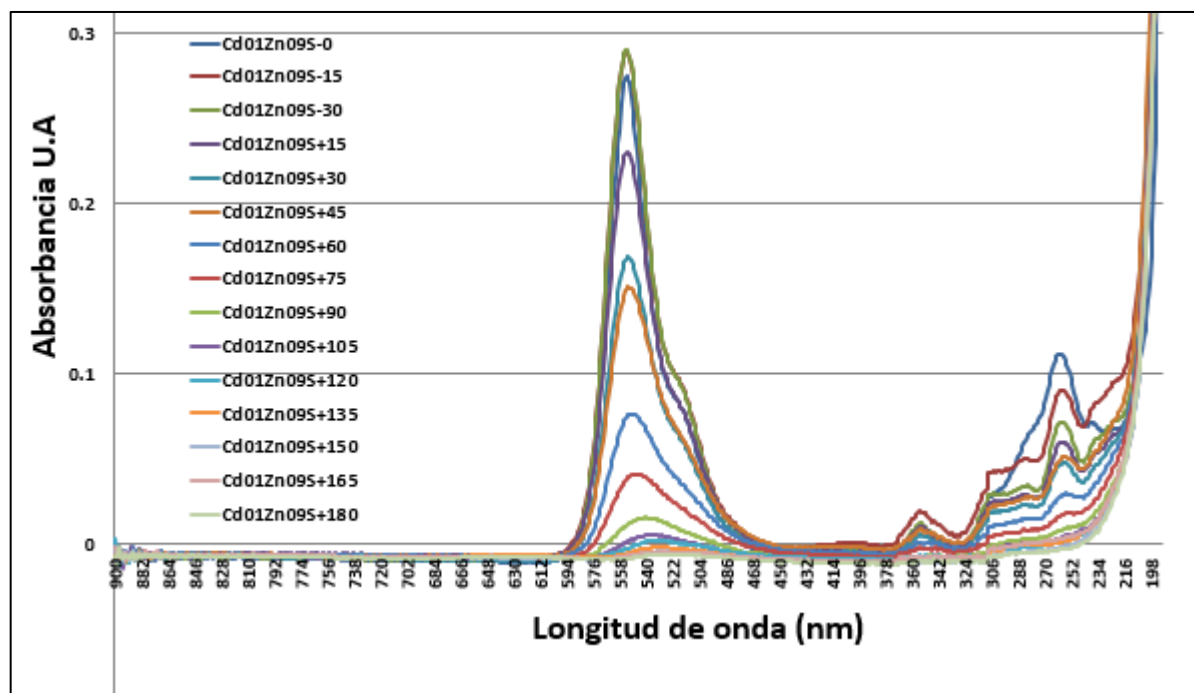


Figura 4.26. Espectro de absorbancia del compuesto $\text{Cd}_{01}\text{Zn}_{09}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ disueltos en agua contaminada con rodamina para diferentes tiempos de reacción.

Analizando la Figura 4.26, notamos que el nanocompuesto $\text{Cd}_{01}\text{Zn}_{09}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ tuvo un excelente desempeño eliminando prácticamente todo el contaminante de la solución con rodamina, reforzando así la conclusión de que en específico los nanocompuestos sintetizados en el presente trabajo son eficientes degradando la contaminante rodamina. Así también se puede concluir que, en comparación con los otros nanocompuestos sintetizados, el nanocompuesto $\text{Cd}_{01}\text{Zn}_{09}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ es el que mejor desempeño fotocatalítico muestra. Así también, analizando la Figura 4.15, observamos que el nanocompuesto $\text{Cd}_{01}\text{Zn}_{09}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ presenta especialmente absorción en el rango de los 420 -250nm, una cifra muy aproximada a la longitud de onda de 400-280 nm que emite la lámpara UV utilizada, mostrando que la radiación en este caso generó más sitios activos en el transcurso de la prueba, permitiendo así un mejor desempeño y eliminar en su totalidad el contaminante de la muestra.

Finalmente, en las Figuras 4.27, 4.28, 4.29, 4.30, 4.31 y 4.32, se muestra el desempeño en relación de la degradación del contaminante respecto al tiempo transcurrido, con el propósito de plasmar gráficamente la eficiencia de los nanocompuestos en relación a los discutido anteriormente en los análisis de absorbancia. Se puede observar como el nanocompuesto $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S-gC}_3\text{N}_4$, el cual presentó una estructura morfológica de coliflor y mayor porosidad tuvo un mejor desempeño que los demás nanocompuestos sintetizados. Por otra parte, los nanocompuestos con estructura de nanobarras mostraron una degradación continua mas no se logró eliminar por completo los contaminantes; sin embargo, este comportamiento habla de su buena capacidad fotocatalítica y su no tan buena capacidad absorbiva por lo cual este nanocompuesto no se recomienda para tratar contaminantes.

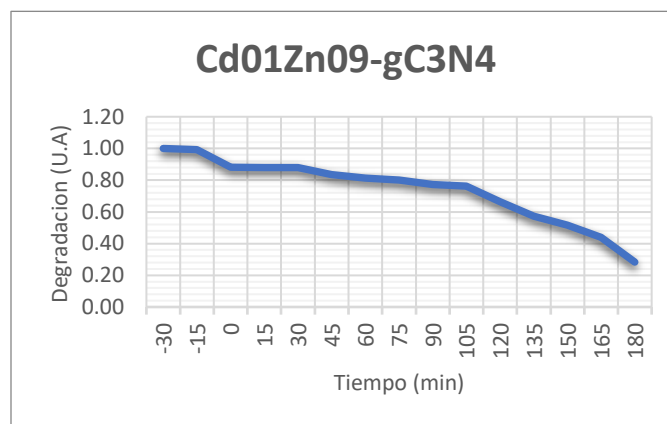


Figura 4.27. Degradación del azul de metileno en función del tiempo para el compuesto $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ disuelto en agua mezclada con azul de metileno como función del tiempo de reacción.

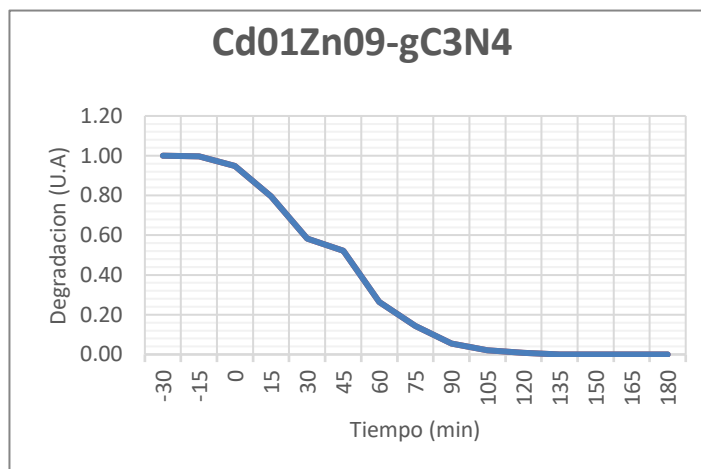


Figura 4.28. Degradación de la rodamina en función del tiempo para el compuesto $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ disuelto en agua mezclada con rodamina como función del tiempo de reacción.

En la figura 4.28 se puede apreciar el desempeño del nanocompuesto eliminando el contaminante del agua a través del tiempo, logrando una completa eliminación del mismo a partir de los 135 minutos. Concluyendo con que es un nanocompuesto sumamente viable y de acuerdo a lo mencionado anteriormente, este nanocompuesto trabaja de forma eficiente cuando se es expuesto a radiación UV.

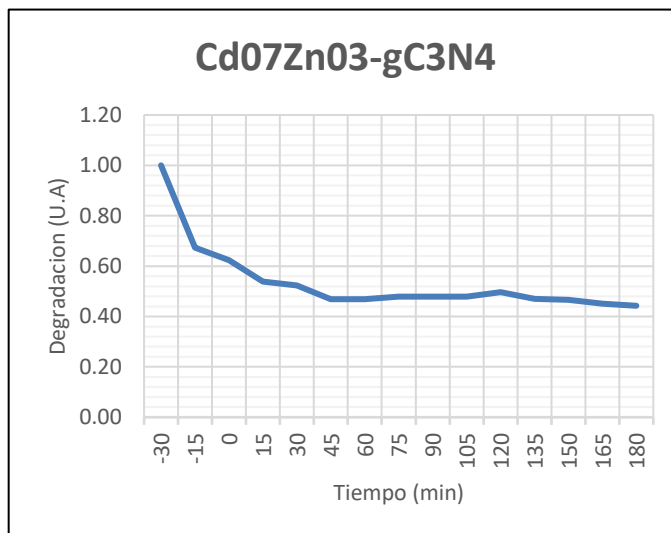


Figura 4.29. Degradación de la rodamina en función del tiempo para el compuesto $Cd_{07}Zn_{03}S-gC_3N_4$ disuelto en agua mezclada con rodamina como función del tiempo de reacción.

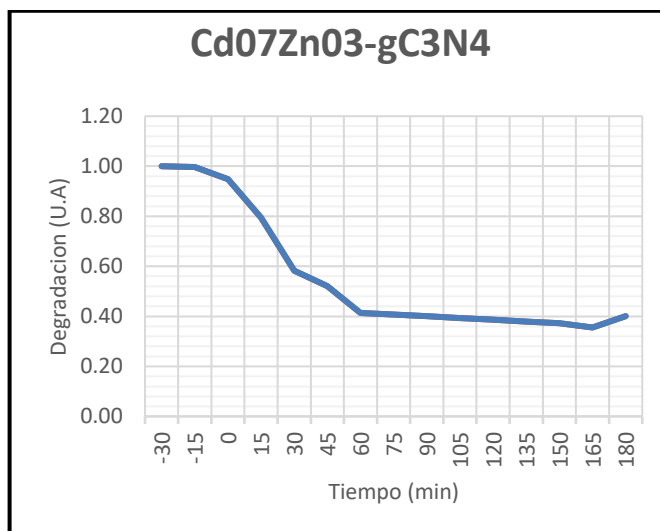


Figura 4.30. Degradación del azul de metileno en función del tiempo para el compuesto $Cd_{07}Zn_{03}S-gC_3N_4$ disuelto en agua mezclada con azul.

En el caso del nanocompuesto $Cd_{07}Zn_{03}S-gC_3N_4$ se logra comenzar a observar la compatibilidad de la que se hablo anteriormente, remarcando; la longitud de onda de absorción de los nanocompuestos sintetizados tiendes al espectro UV conforme la cantidad de peso en Zn incremente en la muestra siguiendo el típico patrón de absorción de; compuesto ZnS, entonces, al utilizar una lampara UV la generación de sitios activos es mayor y por lo tanto así la actividad fotocatalítica, resultando finalmente en una mejor degradación de contaminantes del agua mediante este tipo de procesos.

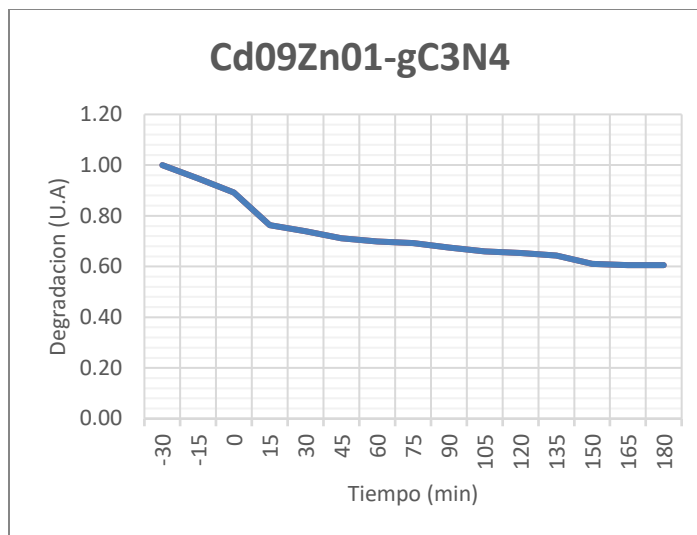


Figura 4.31. Degradación de la rodamina en función del tiempo para el compuesto $Cd_{0.09}Zn_{0.01}S-gC_3N_4$ disuelto en agua mezclada con rodamina como función del tiempo de reacción.

Por otra parte, siguiendo a mayor cantidad de Cd, la absorción del nanocompuesto se desplaza hacia el espectro visible, por lo tanto la generación de sitios activos mediante la excitación de electrones para la generación de pares hueco-electrón es menor, y sumando la morfología que presenta baja porosidad resulta en un bajo rendimiento para la eliminación de contaminantes del agua, en este caso se propone usar a futuro una lámpara con emisión en el espectro visible con el propósito de comparar y demostrar que el nanocompuesto producirá mayores sitios activos al ser expuesto a luz visible.

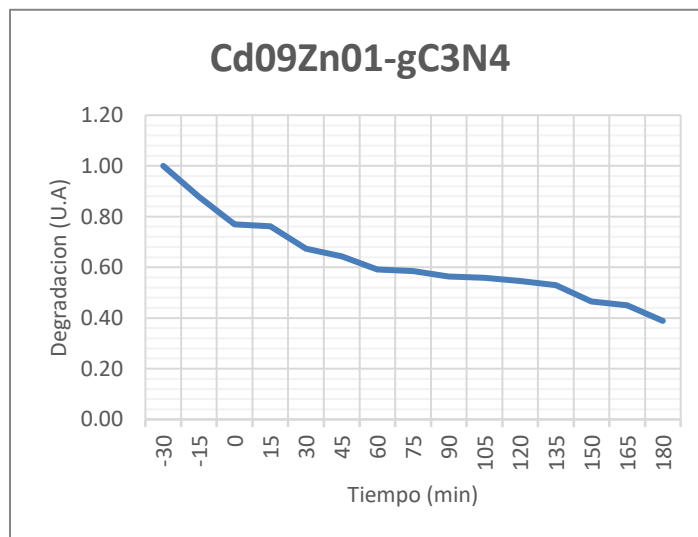


Figura 4.32. Degradación del azul de metileno en función del tiempo para el compuesto $Cd_{0.09}Zn_{0.01}S-gC_3N_4$ disuelto en agua mezclada con azul metileno como función del tiempo de reacción.

CAPÍTULO 5.

5.1. Conclusiones

- Se logró la síntesis estandarizada de nanocompuestos fotoactivos de tipo semiconductor metálico-semiconductor polimérico con diversas proporciones y estructuras morfológicas. Se ha desarrollado un método de ajuste desde el principio del proceso para controlar su estructura morfológica y así sus propiedades físico-químicas.
- La síntesis controlada de los nanocompuestos presentados al contar con diversas proporciones, morfologías, se obtuvieron distintas propiedades, por lo tanto, es apto para diversas aplicaciones.
- Como resultado de la caracterización realizada se confirmó que los diversos compuestos tienen propiedades fotocatalíticas. Todos fueron sintetizados mediante una misma metodología, sin embargo, debido a la variación de proporción en cantidad se obtuvieron diferencias morfológicas, las cuales impactaron en el desempeño fotocatalítico.
- En cuanto a la evaluación de la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos sintetizados, se utilizó un arreglo experimental para llevar a cabo la reacción estándar de la degradación de los colorantes rodamina y azul de metileno, demostrando su capacidad fotocatalítica en la eliminación de colorantes, la cual resulto ser de baja eficiencia en el caso del nanocompuesto $\text{Cd}_{09}\text{Zn}_{01}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ al no lograr degradar significativamente los contaminantes del agua, por otro lado, para el nanocompuesto $\text{Cd}_{07}\text{Zn}_{03}\text{S-gC}_3\text{N}_4$. La eficiencia es intermedia, ya que logro degradar cierta cantidad de los contaminantes.
- Los nanocompuestos sintetizados en el presente trabajo representan un fuerte candidato para el uso en diversas aplicaciones de la fotocatálisis heterogénea al tener un método relativamente sencillo de realizar y de bajo costo sumando además los buenos resultados mostrados en cuanto a la fotoactividad se refiere.
- Haciendo una comparación entre los nanocompuestos sintetizados y sus propiedades fotocatalíticas, se atribuye el mejor desempeño en cuestión de degradación de contaminantes (azul de metileno y rodamina) al nanocompuesto $\text{Cd}_{01}\text{Zn}_{09}\text{S-gC}_3\text{N}_4$, el cual logró eliminar totalidad del contaminante rodamina y alto % del contaminante azul de metileno. Se atribuye su buen desempeño de degradación de contaminantes sus

propiedades fotocatalíticas. Algo clave en los resultados obtenidos es que su espectro de absorción pertenece al rango de los 420-250 nm, espectro que es muy similar al emitido por la lámpara UV utilizada en este experimento, esto conlleva a una mayor generación de sitios activos en el nanocompuesto resultando así en mayor actividad fotocatalítica.

- En el caso del nanocompuesto $\text{Cd}_{09}\text{Zn}_{01}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ obtuvo una morfología de nanobarras con una porosidad muy baja, por lo tanto, los procesos de absorción son prácticamente nulos, es decir, toda la cantidad de degradación de contaminantes por parte de este nanocompuesto se atribuye meramente a las propiedades fotocatalíticas del nanocompuesto, sin embargo al presentar mejor absorción en el espectro visible al ser expuesto no logro generar sitios activos suficientes como para producir procesos fotocatalíticos y degradar el contaminante, finalmente se recomienda utilizar una lámpara de emisión de luz del espectro visible con el propósito de observar su comportamiento.
- Para el nanocompuesto $\text{Cd}_{07}\text{Zn}_{03}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ se concluye que es un intermedio entre los dos mencionados anteriormente. Presentó una porosidad intermedia, y su degradación de contaminantes presentes también así lo fue, lo que indica un claro patrón, el cual es, a mayor porosidad, mayor área activa y mayor absorción de contaminantes y, a mayor cantidad de peso de Zn, la absorción en espectro UV es mayor y asimismo la generación de sitios activos.
- Finalmente, podemos concluir que se lograron los objetivos establecidos en este proyecto de tesis, obteniendo como resultado 3 nanocompuestos que cumplen con su propósito de diseño y dejando como más viable en aplicaciones fotocatalíticas el nanocompuesto $\text{Cd}_{01}\text{Zn}_{09}\text{S-gC}_3\text{N}_4$ debido a los resultados obtenidos, y debido a que contiene el menor contenido de Cd es el más amigable con el medio ambiente, el menos costoso de fabricar y con una estructura morfológica óptima.
- Se recomienda ampliamente trabajar con este tipo de estructuras en trabajos posteriores debido a su alto campo de aplicación, su amplia repetibilidad, su amplia oportunidad de mejorar sus propiedades y su potencial fotoactividad. Así mismo se recomienda ampliamente el nanocompuesto g-C₃N₄ por su alta compatibilidad con otros compuestos, su fácil ajuste de banda prohibida, y bajo costo. Por último, se recomienda trabajar con la menor cantidad posible de Cd al ser este el compuesto (utilizado en el presente trabajo) menos amigable con el medio ambiente y la salud de los seres vivos.

Bibliografía

1. Schüth, C., Disser, S., Schüth, F., & Reinhard, M. (2000). Tailoring catalysts for hydrodechlorinating chlorinated hydrocarbon contaminants in groundwater. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28(3-4), 147-152. doi: 10.1016/s0926-3373(00)00171-5.
2. Li, P., Karunanidhi, D., Subramani, T., & Srinivasamoorthy, K. (2021). Sources and Consequences of Groundwater Contamination. *Archives Of Environmental Contamination And Toxicology*, 80(1), 1-10. doi: 10.1007/s00244-020-00805-z.
3. Hashim, M., Mukhopadhyay, S., Sahu, J., & Sengupta, B. (2011). Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal Of Environmental Management*, 92(10), 2355-2388. doi: 10.1016/j.jenvman.2011.06.009.
4. Sels., & (Weinheim), V. (2017). *Nanotechnology in Catalysis - Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection*. [Place of publication not identified]: John Wiley & Sons, Inc.
5. Acar, C., & Dincer, I. (2015). Impact assessment and efficiency evaluation of hydrogen production methods. *International Journal Of Energy Research*, 39(13), 1757-1768. doi: 10.1002/er.3302.
6. Eibner, A.J.C.-Z. Action of light on pigments I. *Chem-Ztg* 1911.
7. FUJISHIMA, A., & HONDA, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238(5358), 37-38. doi: 10.1038/238037a0.
8. Kumar, K., Saini, H., Pandiarajan, D., Prashanth, M., Parashuram, L., & Raghu, M. (2020). Controllable synthesis of TiO₂ chemically bonded graphene for photocatalytic hydrogen evolution and dye degradation. *Catalysis Today*, 340, 170-177. doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.042.
9. Akilimali, R., Selopal, G., Benetti, D., Mohammadnezhad, M., Zhao, H., & Wang, Z. et al. (2020). Graphene nanoribbon-TiO₂-quantum dots hybrid photoanode to boost the performance of photoelectrochemical for hydrogen generation. *Catalysis Today*, 340, 161-169. doi: 10.1016/j.cattod.2018.10.052.
10. Zhang, F., Kong, C., Li, X., Sun, X., Xie, W., & Oh, W. (2019). Synthesis and Characterization of MoS₂/Graphene-TiO₂ Ternary Photocatalysts for High-Efficiency Hydrogen Production under Visible Light. *Journal Of The Korean Ceramic Society*, 56(3), 284-290. doi: 10.4191/kcers.2019.56.3.06.

11. Zhu, C., Liu, C., Zhou, Y., Fu, Y., Guo, S., & Li, H. et al. (2017). Carbon dots enhance the stability of CdS for visible-light-driven overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, 216, 114-121. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.049.
12. Güy, N. (2020). Directional transfer of photocarriers on CdS/g-C₃N₄ heterojunction modified with Pd as a cocatalyst for synergistically enhanced photocatalytic hydrogen production. *Applied Surface Science*, 522, 146442. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146442.
13. Kumar, D., Park, H., Kim, E., Hong, S., Gopannagari, M., Reddy, D., & Kim, T. (2018). Noble metal-free metal-organic framework-derived onion slice-type hollow cobalt sulfide nanostructures: Enhanced activity of CdS for improving photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 230-238. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.10.051.
14. Zhang, X., Xiao, J., Peng, C., Xiang, Y., & Chen, H. (2019). Enhanced photocatalytic hydrogen production over conjugated polymer/black TiO₂ hybrid: The impact of constructing active defect states. *Applied Surface Science*, 465, 288-296. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.105.
15. Tentu, R., & Basu, S. (2017). Photocatalytic water splitting for hydrogen production. *Current Opinion In Electrochemistry*, 5(1), 56-62. doi: 10.1016/j.coelec.2017.10.019.
16. Ye, S., Wang, R., Wu, M., & Yuan, Y. (2015). A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction. *Applied Surface Science*, 358, 15-27. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.173.
17. Yuan, Y., Shen, Z., Wu, S., Su, Y., Pei, L., & Ji, Z. et al. (2019). Liquid exfoliation of g-C₃N₄ nanosheets to construct 2D-2D MoS₂/g-C₃N₄ photocatalyst for enhanced photocatalytic H₂ production activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 246, 120-128. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.01.043.
18. Zhao, Y., Shi, H., Yang, D., Fan, J., Hu, X., & Liu, E. (2020). Fabrication of a Sb₂MoO₆/g-C₃N₄ Photocatalyst for Enhanced RhB Degradation and H₂ Generation. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 124(25), 13771-13778. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c03209.
19. Dong, J., Shi, Y., Huang, C., Wu, Q., Zeng, T., & Yao, W. (2019). A New and stable Mo-Mo₂C modified g-C₃N₄ photocatalyst for efficient visible light photocatalytic H₂ production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 27-35. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.016.
20. Chen, P., Xing, P., Chen, Z., Hu, X., Lin, H., Zhao, L., & He, Y. (2019). In-situ synthesis of AgNbO₃/g-C₃N₄ photocatalyst via microwave heating method for efficiently photocatalytic H₂ generation. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 534, 163-171. doi: 10.1016/j.jcis.2018.09.025.

21. Hua, S., Qu, D., An, L., Jiang, W., Wen, Y., Wang, X., & Sun, Z. (2019). Highly efficient p-type Cu₃P/n-type g-C₃N₄ photocatalyst through Z-scheme charge transfer route. *Applied Catalysis B: Environmental*, 240, 253-261. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.09.010.
22. Zhang, W., Xu, C., Liu, E., Fan, J., & Hu, X. (2020). Facile strategy to construction Z-scheme ZnCo₂O₄/g-C₃N₄ photocatalyst with efficient H₂ evolution activity. *Applied Surface Science*, 515, 146039. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146039.
23. Ibadon, A., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 3(1), 189-218. doi: 10.3390/catal3010189.
24. Zheng, D., Yu, L., Liu, W., Dai, X., Niu, X., & Fu, W. et al. (2021). Structural advantages and enhancement strategies of heterostructure water-splitting electrocatalysts. *Cell Reports Physical Science*, 2(6), 100443. doi: 10.1016/j.xcrp.2021.100443.
25. Mukherjee, A., & Mitra, P. Physical Characteristics of CBD Synthesized CdZnS Thin Films. *Emergent Research On Polymeric And Composite Materials*, 186-208. doi: 10.4018/978-1-5225-3023-7.ch008.
26. Mishra, A., Mehta, A., Basu, S., Shetti, N., Reddy, K., & Aminabhavi, T. (2019). Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based metal-free photocatalysts for water splitting: A review. *Carbon*, 149, 693-721. doi: 10.1016/j.carbon.2019.04.104.
27. Patnaik, S., Sahoo, D., & Parida, K. (2021). Recent advances in anion doped g-C₃N₄ photocatalysts: A review. *Carbon*, 172, 682-711. doi: 10.1016/j.carbon.2020.10.073.
28. Topalian, P., Liyanage, D., Danforth, S., d'Aquino, A., Brock, S., & Bussell, M. (2019). Effect of Particle Size on the Deep HDS Properties of Ni₂P Catalysts. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 123(42), 25701-25711. doi: 10.1021/acs.jpcc.9b07034.
29. Asadzadeh-Khaneghah, S., & Habibi-Yangjeh, A. (2020). g-C₃N₄/carbon dot-based nanocomposites serve as efficacious photocatalysts for environmental purification and energy generation: A review. *Journal Of Cleaner Production*, 276, 124319. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124319.
30. Shi, H., Yu, Q., Liu, G., & Hu, X. (2021). Promoted electrocatalytic hydrogen evolution performance by constructing Ni₁₂P₅-Ni₂P heterointerfaces. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 46(33), 17097-17105. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.159.
31. Akyüz, D., & Koca, A. (2019). Photo-Induced Phase Transition of CdZnS Based Nanocomposite at Room Temperature Under Solar Irradiation. *Catalysis Letters*, 149(3), 876-881. doi: 10.1007/s10562-019-02661-6.
32. Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. (2010). *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH.

33. Leeuwen, P. (2004). *Homogeneous catalysis*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
34. Bligaard, T., & Nørskov, J. (2008). *Heterogeneous Catalysis. Chemical Bonding At Surfaces And Interfaces*, 255-321. doi: 10.1016/b978-044452837-7.50005-8.
35. The Nobel Prize in Chemistry 1912. (2021). Retrieved 9 December 2021, from <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1912/sabatier/lecture/>.
36. Peral, J., Domènech, X., & Ollis, D. (1997). *Heterogeneous Photocatalysis for Purification, Decontamination and Deodorization of Air*. *Journal Of Chemical Technology & Biotechnology*, 70(2), 117-140. doi: 10.1002/(sici)1097-4660(199710)70:2<117::aid-jctb746>3.0.co;2-f.
37. Håkan, W., & Sven, L. (2007). *Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2007 Chemical Processes on Solid Surfaces [Ebook]*. Sweden: The Royal Swedish Academy of Sciences.
38. (2021). Retrieved 16 July 2021, from http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CQ5_34419.pdf.
39. Laine, R. (1983). *Comments on the Mechanisms of Heterogeneous Catalysis of the Hydrodenitrogenation Reaction*. *Catalysis Reviews*, 25(3), 459-474. doi: 10.1080/01614948308078053.
40. Bond, G. (2008). *The Use of Kinetics in Evaluating Mechanisms in Heterogeneous Catalysis*. *Catalysis Reviews*, 50(4), 532-567. doi: 10.1080/01614940802480338.
41. Goldsmith, C., & West, R. (2017). *Automatic Generation of Microkinetic Mechanisms for Heterogeneous Catalysis*. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 121(18), 9970-9981. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b02133.
42. Garcia-Peiro, J., Bonet-Aleta, J., Bueno-Alejo, C., & Hueso, J. (2020). *Recent Advances in the Design and Photocatalytic Enhanced Performance of Gold Plasmonic Nanostructures Decorated with Non-Titania Based Semiconductor Hetero-Nanoarchitectures*. *Catalysts*, 10(12), 1459. doi: 10.3390/catal10121459.
43. Zhang, J., Tian, B., Wang, L., Xing, M., & Lei, J. *Photocatalysis*.
44. Lee, Y., & Oyama, S. (2006). *Comparison of Structural Properties of SiO₂, Al₂O₃, and C/Al₂O₃Supported Ni₂P catalysts. New Developments And Application In Chemical Reaction Engineering*, 357-360. doi: 10.1016/s0167-2991(06)81607-1.
45. Fujita, S., Nakajima, K., Yamasaki, J., Mizugaki, T., Jitsukawa, K., & Mitsudome, T. (2020). *Unique Catalysis of Nickel Phosphide Nanoparticles to Promote the Selective Transformation of Biofuranic Aldehydes into Diketones in Water*. *ACS Catalysis*, 10(7), 4261-4267. doi: 10.1021/acscatal.9b05120.

46. Chen, Y., & Qin, Z. (2016). General applicability of nanocrystalline Ni₂P as a noble-metal-free cocatalyst to boost photocatalytic hydrogen generation. *Catalysis Science & Technology*, 6(23), 8212-8221. doi: 10.1039/c6cy01653g.
47. Li, J., Wang, S., Sun, S., Wu, X., Zhang, B., & Feng, L. (2022). A review of hetero-structured Ni-based active catalysts for urea electrolysis. *Journal Of Materials Chemistry A*, 10(17), 9308-9326. doi: 10.1039/d2ta00120a.
48. Ambursa, M., Juan, J., Yahaya, Y., Taufiq-Yap, Y., Lin, Y., & Lee, H. (2021). A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 138, 110667. doi: 10.1016/j.rser.2020.110667.
49. Wang, X., Maeda, K., Thomas, A., Takanebe, K., Xin, G., & Carlsson, J. et al. (2008). A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nature Materials*, 8(1), 76-80. doi: 10.1038/nmat2317.
50. Wang, Y., Wang, X., & Antonietti, M. (2011). Polymeric Graphitic Carbon Nitride as a Heterogeneous Organocatalyst: From Photochemistry to Multipurpose Catalysis to Sustainable Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(1), 68-89. doi:10.1002/anie.201101182.
51. Zhu, B., Zhang, J., Jiang, C., Cheng, B., & Yu, J. (2021). First principle investigation of halogen-doped monolayer g-C₃N₄ photocatalyst. Retrieved 10 December 2021, from.
52. Zhu, B., Zhang, L., Cheng, B., & Yu, J. (2018). First-principle calculation study of tri-s-triazine-based g-C₃N₄: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 983-999. doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.025.
53. Dong, G., Zhang, Y., Pan, Q., & Qiu, J. (2014). A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. *Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 20, 33-50. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2014.04.002.
54. Silva, A., & Rojas, M. (2021). Electric and structural properties of polymeric graphite carbon nitride (g-C₃N₄): A Density Functional Theory study. Retrieved 20 July 2021, from.
55. Gao, X., Yang, J., Zeng, D., He, G., Dai, C., Bao, Y., & Wei, Y. (2021). Two-dimensional nickel nanosheets coupled with Zn_{0.5}Cd_{0.5}S nanocrystals for highly improved visible-light photocatalytic H₂ production. *Journal Of Alloys And Compounds*, 871, 159460. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.159460.
56. Chen, M., Wu, P., Zhu, Y., Yang, S., Lu, Y., & Lin, Z. (2018). Enhanced photocatalytic H₂ production activity of CdZnS with stacking faults structure assisted by ethylenediamine and

- NiS. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 43(24), 10938-10949. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.218.
57. Debnath, B., Dhingra, S., & Nagaraja, C. (2021). Recent Developments in the Design of Cd x Zn 1– x S-Based Photocatalysts for Sustainable Production of Hydrogen. *Solar RRL*, 5(7), 2100226. doi: 10.1002/solr.202100226.
58. Lv, B., Feng, X., Xi, X., Feng, X., Yuan, Z., Yang, Y., & Zhang, F. (2021). Noble-metal-free Cd_{0.3}Zn_{0.7}S-Ni(OH)₂ for high efficiency visible light photocatalytic hydrogen production. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 601, 177-185. doi: 10.1016/j.jcis.2021.05.130.
59. Kar, S., Ibrahim, S., Pal, T., & Ghosh, S. (2020). Enhance Solar-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Norfloxacin Aqueous Solution by RGO-Based Cd x Zn 1-x S Alloy Composite with Band-Gap Tuneability. *Chemistryselect*, 5(1), 54-60. doi: 10.1002/slct.201903755.
60. Abe, R. (2010). Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. *Journal Of Photochemistry And Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11(4), 179-209. doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.003.
61. Zamfirescu, C., Naterer, G., & Dincer, I. (2012). Photo-electro-chemical chlorination of cuprous chloride with hydrochloric acid for hydrogen production. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 37(12), 9529-9536. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.01.183.
62. Gupta, R. (2016). Porphyrins. doi: 10.1007/978-3-642-41556-2.
63. Zamfirescu, C., Dincer, I., & Naterer, G. (2011). Analysis of a photochemical water splitting reactor with supramolecular catalysts and a proton exchange membrane. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 36(17), 11273-11281. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.12.126
64. Fajrina, N., & Tahir, M. (2019). A critical review in strategies to improve photocatalytic water splitting towards hydrogen production. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 44(2), 540- 577. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.200.
65. EGERTON, R. (2018). *PHYSICAL PRINCIPLES OF ELECTRON MICROSCOPY* (pp. 125-154). [Place of publication not identified]: SPRINGER.
66. Schoonheydt, R. (2010). UV-VIS-NIR spectroscopy and microscopy of heterogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews*, 39(12), 5051. doi: 10.1039/c0cs00080a.
67. Theory of UV-Visible Spectroscopy. (2022). Retrieved 10 May 2022, from <https://jascoinc.com/learning-center/theory/spectroscopy/uv-vis-spectroscopy/#:~:text=Principle%20of%20UV%20VIS%20Spectroscopy,wide%20range%20of%20molecular%20compounds>
68. Pankove, J.I. (2018) *Optical processes in semiconductors*. New York: Dover Publications, Inc.

69. Malik, R., Singh, C., Garg, R., Kumar, V., & Singhal, S. (2016). Morphology Controlled CdS Nanostructures: A Proficient Visible-Light-Driven Photocatalyst. *Analytical Chemistry Letters*, 6(5), 492-507. doi: 10.1080/22297928.2016.1241718.
70. Malik, R., Singh, C., Garg, R., Kumar, V., & Singhal, S. (2016). Morphology Controlled CdS Nanostructures: A Proficient Visible-Light-Driven Photocatalyst. *Analytical Chemistry Letters*, 6(5), 492-507. doi: 10.1080/22297928.2016.1241718.
71. Chen, M., Wu, P., Zhu, Y., Yang, S., Lu, Y., & Lin, Z. (2018). Enhanced photocatalytic H₂ production activity of cdzns with stacking faults structure assisted by ethylenediamine and nis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(24), 10938–10949. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.218>
72. Hydrogen production. Available at: <https://www.scopus.com/home.uri> (Accessed: August 31, 2021).
73. Wen, J. *et al.* (2017) “A review on G-C 3 N 4 -based photocatalysts,” *Applied Surface Science*, 391, pp. 72–123. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>.
74. Rodríguez, S. *et al.* (2019) “First Principles Calculations and experimental study of the optical properties of ni-doped zns,” *Materials Research Express*, 7(1), p. 016303. Available at: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5cd2>.