

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



**SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITOS CRISTALINOS A PARTIR DE SULFURO DE ZINC
ZnS (ZnS, ZnS/ZnO, ZnS-I/ZnO) CON POTENCIAL ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

Por

LAURA ELENA PUENTES PRADO

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

2018

**SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITOS CRISTALINOS A PARTIR DE SULFURO DE ZINC
ZnS (ZnS, ZnS/ZnO, ZnS-I/ZnO) CON POTENCIAL ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA
PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO**

Aprobación de tesis:

DR. RAMON ANTONIO ZARRAGA NUÑEZ
Director de Tesis

DRA. MARÍA DEL ROSARIO GALINDO GONZALÉZ
Co-Director de Tesis

DR. CHRISTIAN GÓMEZ SOLÍS
Co-Director de Tesis

RESUMEN

Laura Elena Puentes Prado Fecha de Graduación: 2018

Universidad de Guanajuato

División de Ciencias Naturales y Exactas

Título del Estudio: SÍNTESIS DE NANOCOMPOSITOS CRISTALINOS A PARTIR DE SULFURO DE ZINC ZnS (ZnS, ZnS/ZnO, ZnS-I/ZnO) CON POTENCIAL ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Número de páginas: XXX Candidato para el grado de Maestro en Ciencias Químicas.

Propósito y Método del Estudio: El uso de hidrógeno como vector energético es una alternativa prometedora en cuanto al desarrollo de energía “limpia” se refiere. Hoy en día, la producción de hidrógeno utilizando energía del sol a través de la descomposición del agua vía fotocátalisis presenta un amplio campo de investigación. Aunque la mayoría de los trabajos en fotocátalisis para la producción de H₂ a escala laboratorio han empleado materiales en polvo, recientemente se ha incrementado el interés de trabajar con materiales en forma de película. Ello a causa de las diversas ventajas que presentan, tales como la fácil recuperación del material tras la reacción, la posible aplicación a escala industrial y en flujo continuo de agua; sin embargo, aún es un campo en exploración.

El presente trabajo se centra en la separación de la molécula de agua para producir hidrógeno utilizando SULFURO DE ZINC y OXIDO DE ZINC (ZnS) en forma de película multicapa como fotocatalizador. El ZnS fue depositado mediante *baño químico* sobre sustratos de vidrio. Se variaron diversos parámetros como el tiempo de reacción, temperaturas, etc. para observar el efecto del espesor en la eficiencia de la reacción. También se depositó una capa de partículas de yodo metálico sobre la película de ZnS para favorecer la separación de cargas e incrementar la producción de H₂.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía UV-visible, espectroscopía FTIR y diversas técnicas electroquímicas. Por otro lado, la reacción de descomposición del agua vía fotocatalisis se llevó a cabo durante 3 horas en un reactor tipo Batch, utilizando una lámpara UV de 254 nm. Se analizó la influencia del espesor de la película, su naturaleza la formación del nanocomposito (ZnS/ZnO) y la cantidad de yodo impregnado, sobre las propiedades de la película de ZnS y su desempeño fotocatalítico.

Contribuciones y Conclusiones: Se obtuvieron películas multicapa de ZnS a través del método *baño químico*, las cuales fueron reproducibles, estables y presentaron actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno. Se encontró que dichas películas pueden reemplazar efectivamente al material en polvo. Así mismo, existe un espesor adecuado para la película del nanocomposito, el cual consistió de dos capas, ya que presentó el mejor balance entre cargas fotogeneradas y su recombinación

produciendo una mayor cantidad de hidrógeno. Al impregnar una capa de co-catalizador metálico sobre la película de ZnS, la actividad fotocatalítica se vio incrementada hasta 6 veces en el caso de la muestra impregnada, ello a causa de una favorable interacción electrónica en la interfase del ZnS y la capa de yodo. Se encontró que existe una cantidad adecuada de yodo impregnado que resulta en la mayor actividad fotocatalítica, decreciendo ésta al aumentar o decrecer tal cantidad.

Dr. Ramón Antonio Zarraga Nuñez
Director de Tesis

Dra. María del Rosario Galindo González
Co-director de Tesis

Dr. Christian Gómez Solís
Co-director de Tesis

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1 Aspectos Generales	1
1.2 El hidrógeno como alternativa energética	2
1.3 Producción fotocatalítica de H ₂	10
1.4 Materiales para la producción fotocatalítica de H ₂	12
1.5 Estrategias para incrementar la producción fotocatalítica de H ₂	15
1.5.1 Combinaciones de semiconductores	16
1.5.2 Fotocatalizadores en forma de películas.....	19
1.6 Metodologías para el depósito de materiales en forma de películas multicapa (nanocomposito)	22
1.6.1 Depósito de películas por baño químico	22
1.7 Justificación	25
1.8 Hipótesis	27
1.9 Objetivo general.....	27
1.10 Objetivos particulares	27
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.....	29
2.1 Preparación de las películas de Sulfuro de Zinc	29
2.1.1 Pre-tratamiento de sustratos	29
2.1.2 Síntesis de ZnS por baño químico	30
2.2 Depósito de yodo	34
2.3 Preparación de películas de ZnO	35
Figura 2.6. Esquema de la película nanocompuesta de ZnS-I/ZnO obtenida.	38
2.3 Caracterización de las muestras.....	39
2.3.1 Caracterización estructural por difracción de rayos X.....	39
2.3.2 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica	40

2.3.3 Caracterización óptica por espectroscopía ultravioleta- visible	42
2.3.4 Caracterización superficial por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	43
2.3.5 Caracterización electroquímica	47
2.4 Pruebas fotocatalíticas.....	49
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
3.1 Caracterización de la película de ZnS, ZnO, ZnS/ZnO con y sin dopaje	51
3.1.1 Caracterización estructural	51
3.1.1.1 Película ZnS	51
3.1.1.2 Película ZnO	52
3.1.1.3 Película ZnS/ZnO	53
3.1.2 Caracterización morfológica.....	55
3.1.2.1 Película ZnS	55
3.1.2.2 Película ZnO	58
3.1.2.3 Película ZnS/ZnO	60
3.1.2.4 Película ZnS-I/ZnO	63
3.1.3 Caracterización óptica	65
3.1.3.1 Película ZnS	65
3.1.3.2 Película ZnO	67
3.1.3.3 Película ZnS/ZnO	69
3.1.3.4 Película ZnS-I/ZnO	70
3.1.3.5 Película ZnS oscura	71
3.1.4 Caracterización electroquímica	73
3.1.4.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica	73
3.1.4.2 Cronoamperometría (Pruebas on-off).....	78
3.1.4.3 Comportamiento Transitorio de Fotocorriente	82
3.1.4.4 Diagrama de bandas	84
3.2 Pruebas fotocatalíticas.....	86
3.2.1 Mecanismo de transferencia de carga	90
3.2.2 Comparación de resultados	92
3.3 Caracterización superficial	95
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.	99
4.1 Conclusiones.....	99

4.2 Recomendaciones	101
REFERENCIAS	103
ANEXOS.....	¡Error! Marcador no definido.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Aspectos Generales

Desde la época de la revolución industrial, los combustibles fósiles como el carbón comenzaron a utilizarse en gran medida. Principalmente para hacer funcionar la máquina de vapor y los ferrocarriles. Posteriormente, se emplearon para la producción de energía eléctrica.

Hoy en día, los combustibles fósiles son la principal fuente de energía eléctrica a nivel mundial. Un 58.7% de la energía eléctrica mundial, en el 2014, se produjo a partir de combustibles fósiles (1). Por otro lado, se estima que la población mundial crecerá un 0.9% por año, llegando a ser más de 9 billones de personas para el 2050. Con ello, se espera que la demanda de energía eléctrica aumente, alcanzando una tasa de 27 TW de consumo mundial de energía eléctrica en el 2050 (2).

El principal problema con los combustibles fósiles es que producen dióxido de carbono (CO₂) al combustionar, el cual es el principal gas de efecto invernadero. Además, son un recurso no renovable, es decir, se agotarán algún día. El uso

indiscriminado de combustibles fósiles para generación de energía eléctrica y en los medios de transporte, ha llevado a una concentración de CO₂ en la atmósfera sin precedentes en los últimos 800,000 años (3).

El CO₂ en la atmósfera junto a los otros gases de efecto invernadero son los causantes del calentamiento global que ha ocasionado cambios importantes en la Tierra (4). Algunos de ellos son el derretimiento de los casquetes polares, el aumento en el nivel del mar, la acidificación del océano y el cambio en los patrones del clima (3).

De lo anterior surge la necesidad de encontrar una fuente alterna de energía, que pueda satisfacer la futura demanda energética de la sociedad sin contaminar el medio ambiente. Aunque actualmente existen diversas fuentes renovables de energía eléctrica, tales como la energía eólica, la energía geotérmica y la energía hidráulica, presentan desventajas y además, ninguna ha podido desplazar a los combustibles fósiles.

1.2 El hidrógeno como alternativa energética

En este escenario, el uso de hidrógeno (H₂) como una alternativa energética limpia y eficiente ha llamado la atención. El hidrógeno como vector energético

presenta las siguientes ventajas: su combustión produce sólo vapor de agua como subproducto, puede ser almacenado y transportado y su energía de combustión es de 120 MJ/kg, mayor que la del gas natural y el petróleo. Sin embargo, casi todo el hidrógeno disponible en la Tierra está combinado con oxígeno formando agua (5).

El hidrógeno que actualmente se produce a nivel mundial proviene en su mayoría de un proceso de reformado de vapor, el cual utiliza derivados del petróleo o gas natural. Dicho proceso requiere de grandes cantidades de energía y además genera CO₂ como sub-producto, por lo que existe un interés creciente en el desarrollo de un método de generación de H₂ a partir de una fuente renovable y sostenible (6).

La energía que proviene del sol es el recurso renovable más abundante y aprovechable, ya que en una hora provee más energía de la que se consume en la Tierra en un año (2). El hidrógeno puede obtenerse utilizando energía solar a través de la descomposición de la molécula de agua vía fotocátalisis. La fotocátalisis tiene una conversión energía solar/H₂ razonable, un bajo costo de proceso, la posibilidad de obtener hidrógeno y oxígeno por separado durante la reacción y no genera subproductos contaminantes (7).

Domen *et. al* (8) plantearon un esquema hipotético para la producción de H₂ a gran escala a partir de la descomposición del agua vía fotocátalisis, el cual se muestra en la Figura 1.1. Se calculó de manera preliminar que 10,000 plantas con tal proceso

serían necesarias para proveer un tercio de la demanda energética de la humanidad proyectada para el 2050. El área total que se requeriría para la construcción de las plantas sería un 1% del área desértica del planeta. Sin embargo, en cada parte del proceso es necesario el desarrollo de la tecnología actual y la innovación con nuevas tecnologías para hacerlo posible.

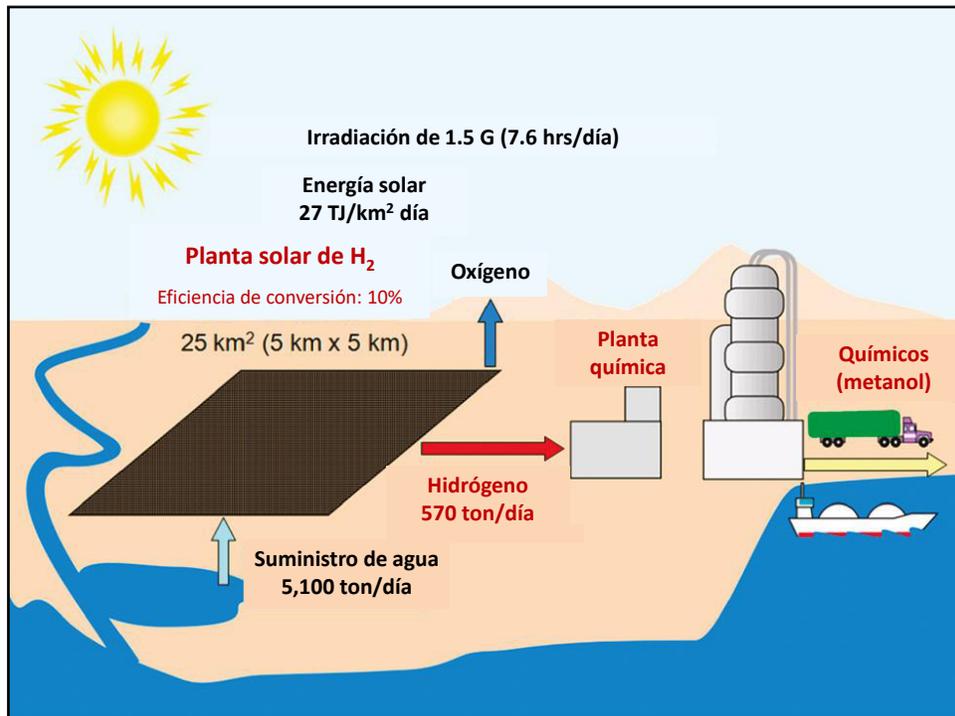


Figura 1.1. Esquema para la producción de H₂ a gran escala a través de la descomposición del agua vía fotocatalisis. Tomado de Ref. (8) con modificaciones.

El hidrógeno es un elemento muy abundante en la naturaleza, sin embargo, no se encuentra de manera aislada, por lo tanto, se requiere aplicar procesos para su obtención a partir de otras fuentes.



Figura 1.2. Ciclo de producción de hidrógeno mediante fotocatalisis heterogénea para aprovechamiento como energía eléctrica.

Desde que se obtuvo por primera vez de manera industrial mediante la electrólisis del agua en 1920 (EIA, 2006), el hidrógeno ha sido utilizado para procesos de alimentación, síntesis, etc.

Actualmente una gran cantidad de tecnologías se encuentran disponibles y pueden clasificarse de acuerdo a la fuente de procedencia como procesos no renovables y renovables. Los procesos de hidrógeno no renovables son aquellos que utilizan energías primarias como gas natural, coque, residuos pesados de refinación, productos líquidos del petróleo, carbón o materiales nucleares, cuyas reservas se encuentran limitadas (Gandía, Arzamendi, & Diéguez, 2013).

A continuación, se presentan los principales procesos para la obtención de hidrógeno a partir de fuentes no renovables, así como una breve descripción de los mismos.

●**Reformado con vapor:** Reacción de hidrocarburos ligeros (metano principalmente) con vapor de agua para producir hidrógeno y monóxido de carbono (Fleshman J., 2004).

Se requiere de un pretratamiento de purificación y calentamiento (500-900°C) de la corriente de alimentación antes de entrar al reactor tubular que se encuentra empacado con un catalizador basado en níquel. En esta etapa del proceso, el gas de síntesis es producido y posteriormente es enfriado para entrar a un reactor en donde se convierte la fracción de monóxido de carbono con vapor en dióxido de carbono e hidrógeno. Finalmente, la corriente de salida es llevada a una unidad de purificación (Blasi, Fiorenza, Freda, & Calabrò, 2014).

●**Oxidación Parcial:** Proceso térmico catalítico en el que los hidrocarburos son calentados en presencia de oxígeno en un reformador para producir hidrógeno y dióxido de carbono (Bičáková & Straka, 2012). Cuando la oxidación parcial es térmica se requieren temperaturas de proceso de 1150 a 1315°C y cuando es catalítica la reacción involucrada puede realizarse a temperaturas de 590°C con catalizadores como membranas de cerámica con nanopartículas de rutenio depositadas (Chaubey, Sahu, James, & Maity, 2013).

●**Reformado autotérmico:** El gas natural es convertido en gas de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno) en un horno catalítico y después el monóxido de carbono reacciona en presencia de agua para formar dióxido de carbono e hidrógeno por una

reacción catalítica. No necesita de suministro externo de energía debido a que el calor producido en la oxidación parcial cumple la demanda del reformado (Linares & Moratilla, 2007). El catalizador utilizado principalmente es a base de níquel ya que tiene un bajo costo y excelente actividad para el rompimiento de los enlaces de carbono (ZnO, MgO, ZrO₂, TiO₂ y Al₂O₃ son utilizados como soportes para preparar catalizadores de níquel soportados por el método de impregnación) (Chaubey et al., 2013).

●**Pirólisis: Descomposición:** de carbón o biomasa mediante su rápido calentamiento en ausencia de oxígeno. Los productos de la pirólisis pueden ser gases condensables como CO, CO₂, H₂ y CH₄, líquidos y sólidos. Inicialmente, la descomposición ocurre mediante reacciones homogéneas en fase gas y parcialmente a través de reacciones heterogéneas de sólido-gas en donde las especies del gas condensable son fragmentadas en moléculas más pequeñas como CO y CO₂ (Basu, 2010).

●**Gasificación de carbón:** La gasificación consiste en la combustión de materias primas como carbón con una cantidad de oxígeno estequiométrico limitada entre 10 a 50% a una temperatura de 700 a 1500°C. La gasificación del carbón se puede integrar en un ciclo combinado, es decir, parte del gas obtenido del proceso de gasificación (CO₂ e H₂) después de pasar en una unidad de limpieza se somete a una reacción de desplazamiento y una separación de CO₂ e H₂, entonces el hidrógeno de alta pureza tiene una combustión en el ciclo combinado generando electricidad (Linares & Moratilla, 2007).

●**Electrólisis del agua:** Involucra el rompimiento de moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno debido al paso de electricidad por dos electrodos resultando en reacciones químicas para los electrodos y la separación del material. La electrólisis puede ser considerada una tecnología renovable o no renovable según la procedencia de la fuente de energía eléctrica utilizada (Graf, Monnerie, Roeb, Schmitz, & Sattler, 2008).

●**Nuclear:** La energía nuclear se utiliza principalmente para la generación de electricidad mediante la fisión de átomos pesados; sin embargo, reactores nucleares pueden acoplarse a plantas de producción de hidrógeno que utilizan alta temperatura como electrólisis o ciclos termoquímicos reduciendo emisiones de CO₂.

Los reactores existentes que pueden utilizarse para la producción de hidrógeno por energía nuclear son refrigerados por gas a temperatura elevada, avanzado de gas, avanzado de alta temperatura o el modular de helio (Sharaf & Orhan, 2014).

Mediante el proceso de reformado de vapor con metano se satisface el 48% de la producción de hidrógeno, el 30% a partir del reformado de fracciones de petróleo y oxidación parcial, el 18% por gasificación de carbón y 4% por electrólisis del agua (Gandía et al., 2013).

La razón de que sean altamente utilizados son sus grandes eficiencias y bajos costos de producción, sin embargo, se necesitan suministros de energía externa para que ocurran las reacciones de producción de hidrógeno con altas

temperaturas de operación, purificación de las corrientes de alimentación para evitar subproductos no deseados, tratamientos térmicos previos, generación de residuos de difícil disposición (por ejemplo los procesos nucleares), sistemas complementarios para convertir CO a CO₂, además de procedimientos adicionales para la captura de gases.

Blasi et. al se considera que la producción de hidrógeno utilizando fuentes de energía no renovables convencionales tiene una emisión de 2.5 a 5 toneladas de CO₂ por tonelada de hidrógeno producido.

●**Electrólisis:** Se basa en el movimiento de electrones soportados por un circuito externo. En este proceso se utilizan electrolizadores alcalinos, membranas poliméricas o sólidos óxidos. Para incrementar la densidad de corriente de las reacciones de electrólisis se hace uso de catalizadores de platino en la superficie de los electrodos. La electrólisis como se mencionó anteriormente puede ser considerada una tecnología limpia cuando la fuente de energía externa es renovable (Chaubey et al., 2013).

●**Fotoelectrólisis:** En este proceso el fotocatalizador heterogéneo se aplica a electrodos de manera que la energía fotónica y energía eléctrica se transforman en energía química.

En este proceso se sumerge un material semiconductor en una solución electrolítica la cual es irradiada con energía solar, debido a la capacidad del semiconductor de absorber la energía solar se genera el par electrón-hueco; mientras, el flujo de

electrones desde el ánodo al cátodo genera una corriente eléctrica promoviendo la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno (Bičáková & Straka, 2012; Dincer & Acar, 2015).

•**Fotocatálisis:** La energía fotónica es convertida en energía química mediante irradiación de luz a un material semiconductor y así obtener un par electrón-hueco que se utiliza en la disociación del agua (Dincer & Acar, 2015).

Tomando en cuenta que el alrededor del 95% de la demanda mundial de hidrógeno, 50 millones de toneladas de H₂ por año (US Department of Energy, 2013), se satisface mediante estos procesos, es de gran importancia la evaluación técnica y económica de nuevas tecnologías capaces de cumplir con las funciones que han estado realizando los procesos de producción a partir de fuentes fósiles sin comprometer los recursos naturales de generaciones futuras.

1.3 Producción fotocatalítica de H₂

La separación del agua vía fotocátalisis consiste en la irradiación de un material semiconductor (fotocatalizador) con energía igual o mayor al ancho de banda prohibida (E_g) del mismo, para excitar un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia (9).

Estas cargas fotogeneradas, huecos (h^+) y electrones (e^-), migran posteriormente a la superficie de la partícula, donde se encargan de llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción, respectivamente. Sin embargo, pueden recombinarse en el trayecto o incluso una vez en la superficie, disminuyendo la eficiencia de la reacción.

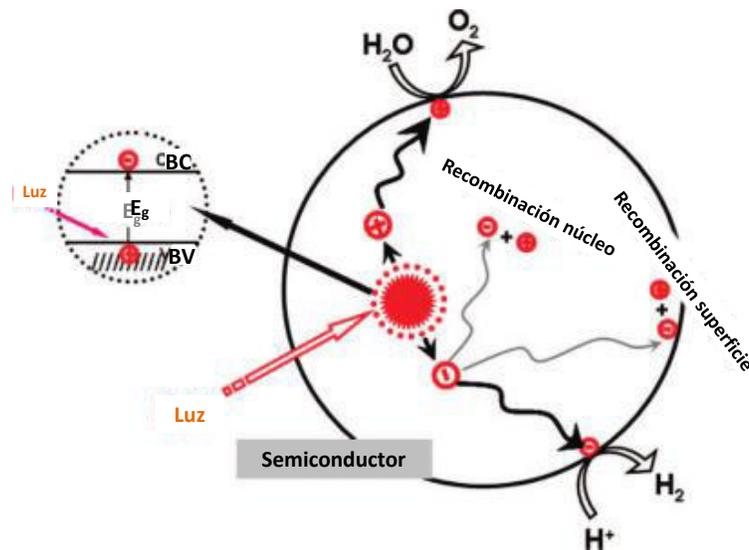


Figura 1.3. Procesos involucrados en la separación del agua vía fotocatalisis. Imagen tomada con modificaciones de Ref. (10).

En la Figura 1.3 se tiene un esquema de los procesos llevados a cabo en la descomposición del agua vía fotocatalisis (10).

Para que las cargas fotogeneradas puedan descomponer la molécula del agua es necesario que el fondo de la banda de conducción del fotocatalizador sea más negativo que el potencial de reducción de los protones (H^+) a H_2 (0 V vs. ENH a pH=0)

y la cima de la banda de valencia debe ser más positiva que el potencial de oxidación del agua (H_2O) a O_2 (1.23 V vs. ENH a pH=0) (9). Si se cumplen estos requerimientos la reacción procede como se indica en la Ecuación 1.1.



El primer trabajo desarrollado en este campo fue el de Fujishima *et. al* (11), quienes mediante una celda fotoelectroquímica y usando un fotoelectrodo de dióxido de titanio (TiO_2), lograron la descomposición de la molécula de agua. Posteriormente Bard (12) aplicó estos conceptos para lograr la separación del agua en sistemas de semiconductores particulados o en polvo.

1.4 Materiales para la producción fotocatalítica de H_2

Desde el trabajo de Fujishima *et. al*, el TiO_2 ha sido ampliamente estudiado para la producción fotocatalítica de H_2 . Es barato, estable, no tóxico, amigable con el medio ambiente y por ello se ha utilizado como fotocatalizador modelo en investigaciones (13). Sin embargo, el TiO_2 presenta una baja eficiencia de conversión energía solar- H_2 por diversas causas, entre ellas que sólo puede ser fotoexcitado con luz ultravioleta, lo que conlleva al desperdicio de la mayor parte del espectro solar (14).

Además del TiO_2 diversos fotocatalizadores que son activos en la región UV han sido desarrollados. Es posible clasificarlos con base en su configuración electrónica en 4 grupos: óxidos metálicos d^0 (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+}), óxidos metálicos d^{10} (In^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Sb^{5+}), óxidos metálicos f^0 (Ce^{4+}) y materiales no óxidos (15).

Otro de los primeros materiales que comenzó a utilizarse para la producción fotocatalítica de H_2 fue el titanato de estroncio (SrTiO_3), el cual es un óxido con un catión metálico d^0 . Fue reportado por primera vez por Domen *et. al* como un fotocatalizador eficiente para la descomposición del agua, cuando se utiliza óxido de níquel (NiO) como co-catalizador (16).

La fotocatálisis de materiales semiconductores ha sido un área de investigación intensiva desde el trabajo pionero de Fujishima y Honda (17) el cual se ocupa de la producción foto asistida de hidrógeno a partir del agua con una célula fotoelectroquímica que consiste en electrodos Pt y TiO_2 bajo un pequeño sesgo eléctrico. El sulfuro de cinc es especialmente atractivo por sus propiedades no tóxicas, limpias y seguras, así como por su estabilidad y abundancia térmica. De hecho, se han intentado muchos estudios para la producción de hidrógeno a partir de la división del agua con el uso de varios tipos de catalizadores.

Dentro de ellos las películas de ZnS han sido objeto de estudio y hoy se conoce que su amplio intervalo de banda directa y la conductividad de tipo n son algunas de

las características prometedoras de este material que promocionan ventajas obvias para superar inconvenientes relacionados con la recombinación hueco-electrón, pues permite una transmisión de fotones de alta energía hacia la región de unión aumentando la eficiencia cuántica.

Otro de los materiales que, en los últimos años a generado mayor interés por sus diversas propiedades ópticas, morfológicas, eléctricas, etc. es el ZnS.



Figura 1.4. Estructura cristalina del ZnS, tipo blenda.

La producción máxima de H₂ mediante el uso de ZnS (polvo) reportada es de 3890 μmolg⁻¹ h⁻¹, bajo irradiación solar con luz simulada a 258 nm, destacando el uso de CH₃OH como agente de sacrificio para conseguir un aumento del rendimiento en la producción de hidrógeno actuando como dadores de electrones.

La eficiencia cuántica correspondiente fue 13.9%, por encima de las características de la tecnología de evolución del hidrógeno fotocatalítico pronosticada por el Departamento de Energía de EE. UU (20, 21).

1.5 Estrategias para incrementar la producción fotocatalítica de H₂

Hoy en día la eficiencia de la descomposición del agua para la producción de hidrógeno vía fotocatálisis es muy baja para ser aplicada a nivel comercial. Ello a causa de las ineficiencias asociadas al proceso, principalmente la recombinación de los pares hueco-electrón y la recombinación de átomos de hidrógeno y oxígeno en moléculas de agua.

Diversas estrategias pueden ser utilizadas para favorecer la separación de las cargas fotogeneradas y disminuir los procesos de recombinación (10):

- Uso de un co-catalizador
- Dopado del fotocatalizador
- Modificación de la morfología del fotocatalizador
- Combinaciones de semiconductores (compositos)
- Sistemas multicapa

En particular, en el presente trabajo se emplearán la generación de nanocompositos (heteroestructuras) y el dopado del semiconductor, como estrategias a aplicar.

1.5.1 Combinaciones de semiconductores

En comparación con los semiconductores individuales, la heteroestructura semiconductor tiene tres ventajas obvias en la generación del hidrógeno fotocatalítico.

1) El escaneo de banda prohibida se puede obtener fácilmente en heteroestructuras, que no solo extiende la región de absorción de luz de los fotocatalizadores desde el ultravioleta a las regiones visibles, sino que también mejora la relación de utilización de energía solar. **2)** La transferencia rápida de los electrones y huecos en heteroestructuras aumentan el rendimiento y la vida útil de los portadores de carga, es así, que, reducen la posibilidad de recombinación del par hueco-electrón. El proceso de transporte de electrones es mucho más rápido que el proceso de recombinación, lo que conduce a una alta eficiencia fotocatalítica. **3)** Las heteroestructuras a menudo tienen una propiedad porosa debido a la conjunción de diferentes segmentos, lo que proporcionará interfaces más activas para el proceso fotocatalítico.

Sin dejar de lado que las reacciones superficiales (o de contacto) relevantes en la generación del hidrógeno fotocatalítico (8,9).

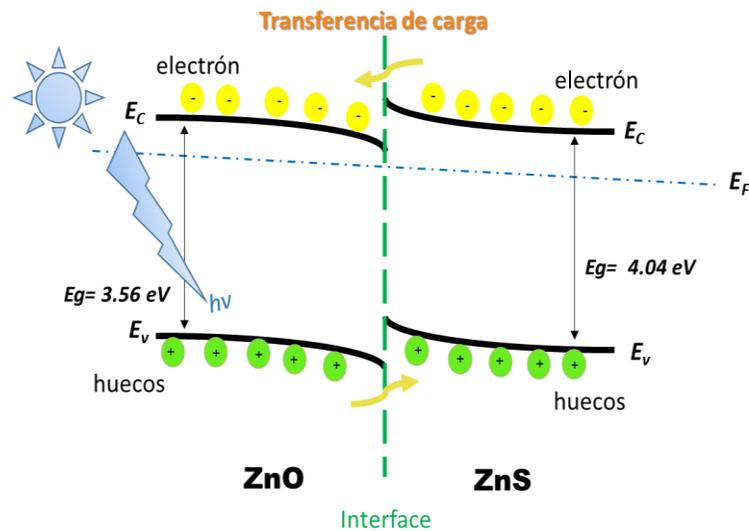


Figura 1.5. Esquema para la transferencia de electrones dentro de la heteroestructura ZnS/ZnO bajo irradiación UV.

Bao *et. al* (19) se menciona que debido a la generación de heteroestructuras unidimensionales, no solo disminuye la barrera energética, sino que también se mejorará la capacidad de separación de los portadores fotogenerados en la producción del hidrógeno fotocatalítico, comportamiento que no se ve replicado en semiconductores aislados.

Por otro lado, en un trabajo de Xingxing Gao *et. al* indica que la formación de heteroestructuras de ZnO-ZnS, inducen la flexión de bandas de ZnO y estrechan la banda efectiva en la interfaz de los híbridos ZnO-ZnS, permitiendo así la excitación con luz visible. El rendimiento fotocatalítico mejorado se atribuye a la mejora en la conductividad eléctrica y el aprovechamiento de absorción de un amplio intervalo de la luz (23).

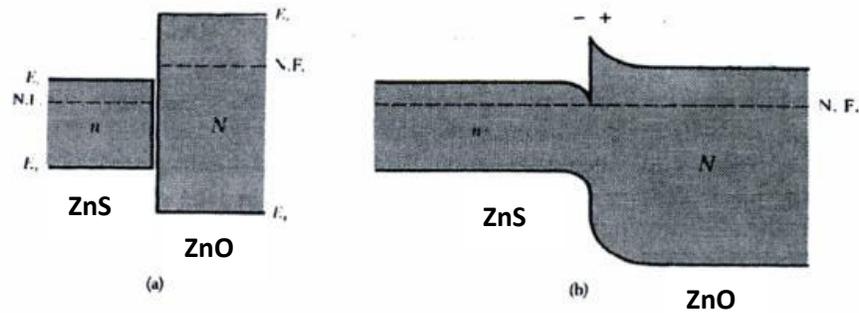


Figura 1.6. Esquema del nivel de energía del sistema ZnS-ZnO, a) antes de unirse, b) después de unirse y NF representa el nivel de Fermi. Tomado con modificaciones de Ref (23).

La unión de dos semiconductores tipo n, con una separación de las dos bandas de conducción presenta propiedades de transporte de electrones semejantes a las que tienen a través de la barrera de Schotky.

Lejos de la interfase los dos semiconductores deben ser de composición eléctricamente neutra. Sin embargo, los dos niveles de Fermi, determinado cada uno de ellos por las impurezas de dopado, deben coincidir si ha de ser nulo el trasporte neto de electrones en ausencia de una tensión de polarización exterior.

Estas dos consideraciones fijan las energías del borde de la banda de conducción alejada relativas al nivel de Fermi, como se muestra en la figura 1.6 b. Los mismos semiconductores forman una heterounión, de modo que ambas partes están en equilibrio difusivo, generando una transferencia de electrones desde el lado N al lado n de la interfase. Detrás, del lado n queda una capa de agotamiento de dadores positivamente ionizados (24).

Jayeeta Lahiri *et. al* presenta una investigación fundamental de las propiedades de interfaz de los fotocatalizadores semiconductores acoplados (ZnO-ZnS) con vistas a mejorar la actividad de la luz visible. En el que propuso que la modificación de ZnO con películas (monocapa) de ZnS, dos materiales con intervalos de banda superiores a 3,4 eV, da como resultado un intervalo de banda prohibida que se estrecha a 2.8 eV (25).

R. Sanchez-Tovar *et. al* propuso la obtención de heteroestructuras de mediante técnicas de anodización, los resultados obtenidos mostraron que las condiciones hidrodinámicas controladas promueven una morfología nanotubular ordenada que facilita la separación del par hueco-electrón y, en consecuencia, se potencia la actividad fotoelectroquímica para la división del agua (26).

1.5.2 Fotocatalizadores en forma de películas

La mayoría de los trabajos de investigación en cuanto a la separación de la molécula de agua vía fotocátalisis se han enfocado en desarrollar fotocatalizadores en polvo. Éstos presentan desventajas como la agregación de las partículas durante la reacción, la difícil recuperación del polvo luego de la misma y su imposibilidad de trabajar en sistemas de flujo continuo. Al emplear materiales en forma de película que fácilmente pueden recuperarse y reusarse, tales desventajas desaparecen (27).

En cuanto al ZnS, existen pocos reportes en donde se ha sintetizado en forma de película, ya que la mayoría se ha enfocado a métodos de síntesis en polvo. El primero de ellos se publicó en 2005 por Lee *et. al* (31), en donde se sintetizó una película de NaTaO₃ por un método hidrotermal/electroquímico logrando películas con buenas propiedades. Así mismo, se analizaron las condiciones y el mecanismo de depósito. Posteriormente, en 2008 Zhou *et. al* (32) sintetizaron películas de NaTaO₃ por un método hidrotermal más simple. Analizan el posible mecanismo de formación del NaTaO₃ sobre el sustrato de tantalio y los cambios en la morfología de la película en función de las condiciones de reacción. Sin embargo, en ninguno de estos trabajos se prueban dichas películas para producción de H₂ vía fotocátalisis.

Como se mencionó previamente, una estrategia para incrementar la actividad de los fotocatalizadores, en este caso en forma de película, es la implementación de un sistema multicapa formado por diferentes semiconductores. Esto al depositar varias capas sucesivas de uno o más materiales los cuales no tengan contacto a nivel molecular y sólo interaccionen electrónicamente. Las ventajas que se derivan de tal acción pueden ser que el sistema sea capaz de absorber la luz visible y/o disminuya la recombinación (33). Así mismo, se ha reportado que las películas multicapa presentan mejores propiedades eléctricas que aquellas que constan de una sola capa (34).

Sin embargo, el espesor de las capas de la película es un factor muy importante, así como el orden, y tamaño de partícula depositada sobre el sustrato, estas y otras

características son parámetros a considerar, ya que se ha reportado que existe un espesor óptimo del material absorbente en una película multicapa (35)(36). Ello debido a que los portadores de carga tienen que viajar dentro del material una cierta distancia antes de llegar a la interfase con el medio. Por lo que si la película es muy gruesa, la probabilidad de recombinación de cargas aumenta (37). Así mismo, si la película es muy delgada, es decir, por debajo del espesor óptimo, su actividad disminuye (38).

Se tiene, por ejemplo, el trabajo de Dholam *et. al* (39), donde se prepara una película multicapa de $\text{TiO}_2:\text{V}$ y óxido de estaño dopado con indio (ITO), variando el número de bi-capas depositadas. Se mantuvo constante el espesor de la película multicapa, variando el espesor de las bi-capas depositadas. Los autores encuentran la máxima fotocorriente y mayor producción de H_2 con 6 bi-capas. Lo atribuyen a que la estructura multicapa genera una serie de interfases entre ambos materiales, las cuales funcionan como canales de transporte para los electrones, logrando una separación eficiente de las cargas fotogeneradas.

1.6 Metodologías para el depósito de materiales en forma de películas multicapa (nanocomposito)

Existen diversas metodologías para la preparación de películas multicapa, donde la técnica de depósito de los materiales es muy importante. En el presente trabajo se utilizará el depósito por *Baño químico* para las capas de ZnS y técnicas de sping coating para el depósito de la película de ZnO, esto de acuerdo a las características del nanocomposito a formar y las propiedades deseadas.

1.6.1 Depósito de películas por baño químico

El método CBD es una técnica que permite la formación de una película delgada sólida homogénea sobre un sustrato por inmersión en una solución que contiene las especies precursoras. La formación y propiedades de la película delgada dependen de parámetros experimentales tales como pH, concentración de reactivos precursores, temperatura de la solución y uso de acomplejantes. En el proceso de formación de la película ocurren procesos tales como, transporte de masa de los reactivos, adsorción, difusión en la superficie, reacción, deposición, nucleación y crecimiento del cristal. La técnica CBD permite la obtención de películas principalmente de calcogenuros tipo M_2X_m donde $X=O, OH, S, Se, Te$ sobre el sustrato sumergido en una solución que contiene iones metálicos y una fuente de iones que permitan la formación del respectivo óxido, hidróxido, sulfuro, selenuro o telurio (40).

El baño químico involucra diferentes reacciones químicas que se llevan a cabo en una solución alcalina contenida en un vaso de precipitado. Dicha solución se forma de diferentes soluciones acuosas: una fuente de iones metálicos (comúnmente una sal), una de iones no-metálicos o calcogenuros (S, Se, principalmente), un agente acomplejante (el más usado es NH_3) y una fuente de iones hidroxilo (OH^-). La película se formará en uno o varios sustratos que se encuentren sumergidos en la solución. Los parámetros de depósito y el método de depósito utilizado para obtener las películas están involucrados con la calidad y propiedades que presentan las mismas. Los parámetros que se pueden controlar en baño químico son:

- La química del baño, incluyéndose: o La naturaleza de la sal: la fuente de ión metálico debe tener una alta solubilidad en agua.
- Tipo de agente acomplejante: debe ser estable bajo ciertas condiciones de depósito para que permita la liberación lenta y gradual del ión metálico.
- pH: actualmente se encuentran algunos estudios donde se muestra como el depósito es muy afectado por pequeñas variaciones de este parámetro.
- Temperatura: su efecto se encuentra en la velocidad de reacción de la solución y también en la adhesión de la película.
- Tiempo: se relaciona con el espesor de las películas, por lo general hay un intervalo de tiempo óptimo para el crecimiento.
- Naturaleza del sustrato: para este parámetro existen varias características que pueden o no afectar el depósito, por ejemplo, la adhesión del material, su limpieza, rugosidad, etc. Este último es uno de los parámetros de depósito que hacen que

aumente el interés por el DBQ, ya que, por ejemplo, se pueden depositar películas en un área de gran tamaño lo que haría viable el poder implementar este método a nivel industrial (41).

En 1835 Liebig reportó la formación de películas de plata usando el método CBD (41). Mientras que el primer reporte de la formación de compuestos semiconductores por el método CBD corresponde a los compuestos PbS, SbS y CuS crecidos sobre sustratos metálicos usando una solución de Tiosulfato, acetato de plomo, sulfato de cobre y tartrato de antimonio. Esta técnica tomó importancia en el desarrollo de celdas solares de película delgada, ya que la síntesis del CdS por este método ofrece mejores eficiencias que con el método tradicional de evaporación (42).

1.7 Justificación

Es de conocimiento general en la comunidad científica y para el público en general, la necesidad que actualmente enfrenta la humanidad de desarrollar energías alternas para satisfacer la demanda energética mundial y evitar la contaminación generada por los combustibles fósiles. El uso de hidrógeno como vector energético es una alternativa prometedora en cuanto al desarrollo de energía “limpia” se refiere. Lo anterior a causa de su alta capacidad calorífica, superior a la gasolina, y a que genera sólo vapor de agua como producto de combustión. Además, hoy en día la producción de hidrógeno utilizando la energía del sol presenta un amplio campo de investigación. De ahí destaca la importancia de realizar una investigación en este campo, que contribuya al estudio global para el desarrollo de energía “verde”, que en el futuro reemplace efectivamente a los combustibles fósiles.

La producción de H_2 empleando luz solar puede lograrse mediante fotocátalisis, técnica en la cual se obtiene hidrógeno a partir del agua sin emitir ningún contaminante al ambiente. La mayoría de los trabajos en fotocátalisis para la producción de H_2 a escala laboratorio se han enfocado en el desarrollo de fotocatalizadores en polvo. Recientemente se ha incrementado el interés de trabajar con materiales soportados a causa de las diversas ventajas que presentan, tales como la fácil recuperación del material tras la reacción, la posible aplicación a escala

industrial y en flujo continuo de agua, entre otras; sin embargo, aún es un campo en exploración.

La producción de hidrógeno vía fotocátalisis no es aún lo suficientemente eficiente como para ser comercializada, por lo que se han desarrollado estrategias tales como el empleo de películas multicapa, para incrementar la eficiencia. Se ha demostrado que las películas que constan de varias capas de distintos materiales, semiconductores o metales, tienen un mejor desempeño fotocatalítico que aquellas que constan de un solo material, presentando además la posibilidad de absorber la luz visible, aprovechando mejor la luz solar.

Es por lo antes expuesto que el presente trabajo se centra en la separación de la molécula de agua para producir hidrógeno, utilizando sulfuro de zinc y óxido de zinc (ZnS/ZnO) en forma de película nanocompositos como fotocatalizador. El ZnS fue depositado mediante *baño químico* sobre sustratos de vidrio, variando parámetros de reacción. Igualmente, se depositaron capas de ZnO por sping coating sobre la película de ZnS para favorecer la separación de cargas e incrementar la producción de H₂.

1.8 Hipótesis

El uso de películas heteroestructuradas de materiales semiconductores será una vía más eficiente para la obtención de hidrógeno a partir de la descomposición de la molécula de agua, debido a la sinergia que los materiales tendrán entre sí.

1.9 Objetivo general

Producir hidrógeno a partir de la descomposición de la molécula de agua vía fotocátalisis mediante el uso de películas heteroestructuradas (nanocompositos), compuestas de distintos materiales semiconductores, depositadas sobre sustratos vítreos.

1.10 Objetivos particulares

- ❖ Obtención de las películas de ZnS mediante la técnica *deposito por baño químico*.
- ❖ Obtención de las películas nanocompuestas de ZnO depositadas mediante la técnica de *sping coating* sobre la película de ZnS ya depositada.

- ❖ Incremento de la actividad de la película de ZnS/ZnO a través de la incorporación de partículas de Yodo como dopante sobre la superficie de la película, variando la cantidad depositada.
- ❖ Caracterización de las películas nanocompuestas con y sin dopante a través de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de UV-visible, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y técnicas electroquímicas.
- ❖ Evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas nanocompuestas con y sin dopaje de yodo en un reactor para producción de hidrógeno.
- ❖ Determinación de la influencia que ejercen diversos factores como son: el espesor de la película, la naturaleza y cantidad yodo (dopante) empleado, sobre las propiedades de la película nanocompuesta de ZnS/ZnO y su desempeño fotocatalítico.
- ❖ Propuesta de un mecanismo de transferencia de carga entre la heteroestructura formada de la película de ZnS/ZnO empleada para la reacción fotocatalítica de producción de hidrógeno.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1 Preparación de las películas de Sulfuro de Zinc

2.1.1 Pre-tratamiento de sustratos

Los sustratos empleados en el presente trabajo se detallan en la Tabla 2.1 de acuerdo a su aplicación. Previo al depósito los sustratos fueron limpiados con solventes distintos, etanol (70%, Fermont), ácido clorhídrico (37% Sigma-Aldrich), ácido fluorhídrico (99% Sigma-Aldrich) y alcohol isopropílico (99%, Fermont), mediante ultrasonido por 30 minutos en cada uno y 40 s en el caso del ácido fluorhídrico. Lo anterior con el fin de remover la materia orgánica adherida a la superficie. Posteriormente fueron enjuagados con agua destilada nuevamente a través de ultrasonido por 10 minutos y se dejaron secar al ambiente. Cabe mencionar que los sustratos fueron pesados en una balanza analítica antes y después del depósito para determinar la cantidad de ZnS depositado.

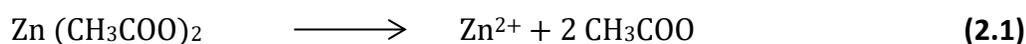
Tabla 2. 1. Sustratos empleados de acuerdo a su aplicación.

Sustrato	Código empleado	Aplicación	Medidas (ancho x largo)
Vidrio porta-objetos (El Crisol S.A. de C.V.)	Vidrio	<i>Producción fotocatalítica de hidrógeno</i>	2 cm x 5 cm
Vidrio recubierto con óxido de estaño e indio (Sigma Aldrich ®)	Vidrio-ITO	<i>Pruebas electroquímicas</i>	1 cm x 1.5 cm

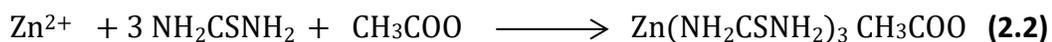
2.1.2 Síntesis de ZnS por baño químico

Para este trabajo de tesis se seguirá la ruta de formación del ZnS, de modo que se preparará por la vía de descomposición de la Tiourea [NH₂CSNH₂] 0.065M en solución alcalina en presencia de iones Zn²⁺ provenientes de la sal de acetato de zinc [Zn (CH₃COO)₂·7H₂O] 0.045M y un adecuado agente acomplejante como el citrato de sodio [Na₃C₆H₅O₇] 0.133M, el cual permitirá la obtención de una especie soluble del Zn²⁺ en el medio de reacción. El proceso sencillamente comprende la adición de una cantidad preestablecida de sulfato de zinc en agua desionizada y etanol.

Dándose en esta etapa la disociación de los iones Zn²⁺ y (CH₃COO)₂ como lo muestra la reacción 2.1.



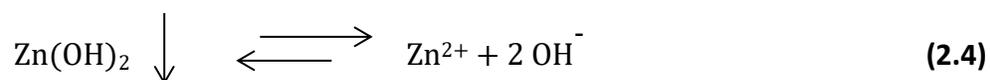
Una vez disociada la sal de Zinc, la Tiourea es adicionada bajo agitación, dando paso a la formación del complejo acetato de Zinc tris-Tiourea con estructura $Zn(NH_2CSNH_2)_3SO_4$, ver reacción 2.2:



En este momento los iones de Zn^{2+} reaccionan con la Tiourea para formar el complejo acetato de Zinc tris-Tiourea. Posteriormente es adicionado el citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$) en la solución, permitiendo que los iones remanentes de Zn^{2+} formen el complejo Zinc- citrato. Ver reacción 3.

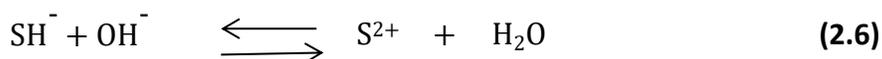
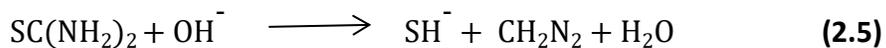


Un pH alcalino es requerido para descomponer la Tiourea a sulfuro, por ello se adiciona hidróxido de amonio (pH 10) luego un agente acomplejante es requerido para prevenir la precipitación del $Zn(OH)_2$. El citrato de sodio se usa para acomplejar el Zn^{2+} previniendo la formación y precipitación del $Zn(OH)_2$.



Este hidróxido es rápidamente redissuelto con la suficiente presencia del hidróxido de amonio, donde la reacción en equilibrio puede ser desplazada a la derecha para reemplazar el Zn^{2+} que ha sido acomplejado con citrato de sodio según la reacción 2.3.

Después de que el citrato de sodio ha sido adicionado, las muestras del sistema (sustrato) son sumergidas en la solución. El tiempo inicial de inducción es determinado por la velocidad de descomposición de la Tiourea y la formación de partículas de ZnS en la solución. Durante la primera etapa en el proceso CBD, la concentración de citrato de sodio es suficientemente alta para prevenir la formación del Zn(OH)₂ y así, un mecanismo ion a ion es favorecido. En este mecanismo se da la descomposición del complejo sulfato de Zinc tris-Tiourea (ZTS) liberando iones Zn²⁺ que reaccionan con el ion S²⁻ originado por la descomposición de la Tiourea o por la descomposición del complejo vía ion a ion, ver la figura 2.5.



La anterior es la reacción del complejo Zn-Tiourea con iones hidróxido que permiten la formación del ZnS de acuerdo con las ecuaciones siguientes:



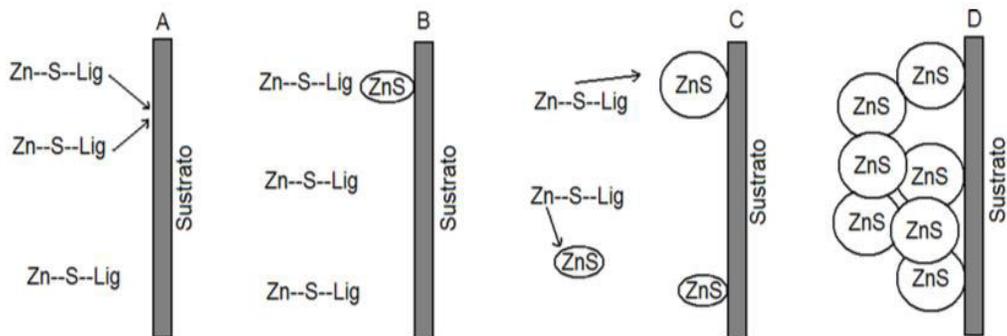


Figura 2.1. Posibles etapas envueltas en el mecanismo de descomposición del complejo para el caso del ZnS. El complejo ZnS----S---Lig, donde Lig es el ligante (o parte de las especies formadas de Azufre) que se descompone para formar ZnS en la superficie homogenizando la solución (A,B). Núcleo formado por adsorción del ZnS y descomposición de más especies complejas (C) hasta que se forma una película de cristales agregados (D).

La especie descrita como -----Zn(OH)₂ significa que el Zn esta enlazado o adsorbido en la superficie del sustrato.



Rompiéndose el enlace S---C de la Tiourea, permitiendo la formación del ZnS.

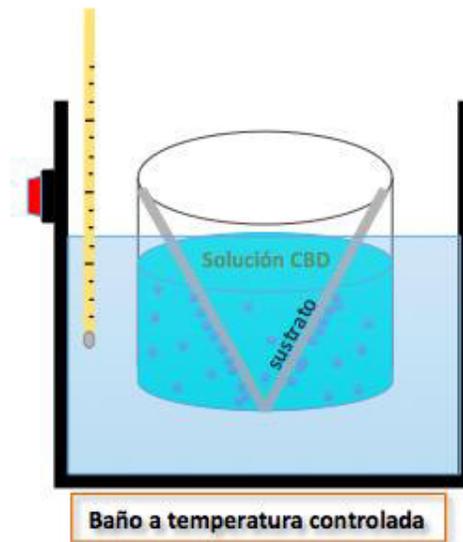


Figura 2.2 Montaje experimental para el crecimiento de la película de ZnS, dentro de un equipo para baño químico con temperatura controlada.

La mezcla de las distintas soluciones mencionadas antes se coloca en un equipo para baño químico, a una temperatura de 90 °C por un periodo de 3 horas (condiciones estandarizadas después de realizar diversas pruebas para estandarizar condiciones de reacción).

2.2 Depósito de yodo

Una vez realizado el depósito del semiconductor (ZnS), se procede al depósito de yodo metálico. Se pesan 0.1% de yodo metálico por el peso de la película de ZnS y se coloca en un vaso de precipitado, este a su vez será cubierto por un vidrio de reloj en el que esta adherida la película de ZnS (previamente pesada) de forma

horizontal para permitir la adherencia (dopaje) del yodo sobre la película, se cubre el vaso y vidrio de reloj (con papel aluminio) y hielo en la parte superior y se somete a una temperatura de 185 °C en una parrilla de calentamiento, permitiendo la sublimación del yodo por un periodo de aproximadamente 20 minutos. Una vez consumido el yodo se desmonta el sistema y se procede al secado de la película al aire y pesaje posterior.



Figura 2.3. Proceso esquemático del depósito de yodo.

2.3 Preparación de películas de ZnO

2.3.1 Síntesis de nanopartículas de ZnO por *método sol-gel*

Para la fabricación de las nanopartículas de ZnO (semillas) mediante el método sol gel, se tomó acetato de zinc dihidratado, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como precursor, hidróxido de sodio NaOH, como catalizador y metanol CH_3OH como solvente. Los sustratos para el depósito de las partículas de ZnO fueron las películas de ZnS depositadas previamente. Se preparó una solución de 40mL al 0.06M de acetato de

zinc dihidratado en metanol y otra solución de 10mL al 0.5M de hidróxido de sodio en metanol (Figura 2.3). La solución de NaOH se fue agregando gota a gota en la solución de acetato de zinc bajo agitación magnética (Figura 2.4a) hasta lograr un pH 11 de la solución final. Después de transferir esta solución en un matraz se colocó en un baño de aceite de temperatura 60°C (Figura 2.4b) por una hora en agitación. Una vez terminó el tiempo, el matraz de reacción se sometió a un baño frío para detener el crecimiento.

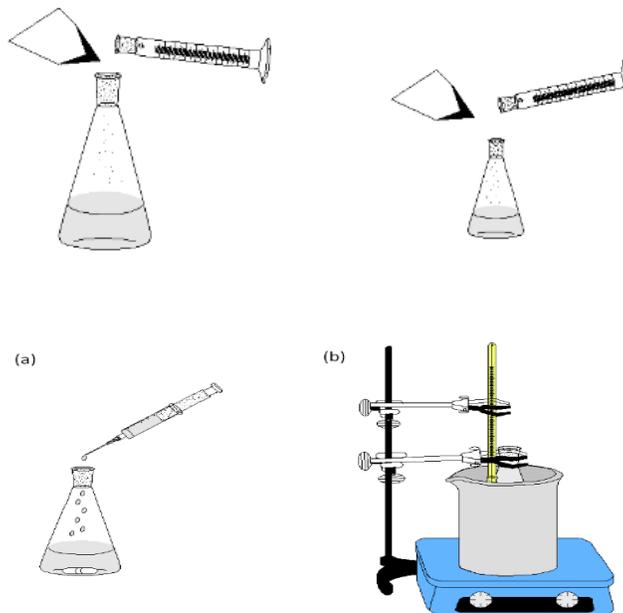
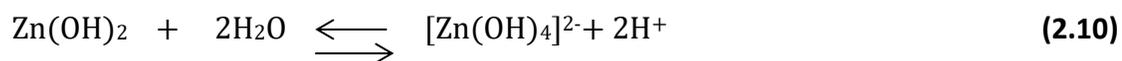
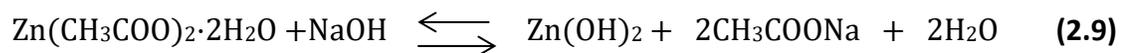


Figura 2.4. Presentación esquemática del proceso de fabricación de nanopartículas de ZnO: Preparación de soluciones (a) Adición de la solución de NaOH en la de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, (b) calentamiento de la solución en baño de aceite.

El mecanismo de reacción de precursores fue de la siguiente forma:



Por medio de centrifugación se separaron las nanopartículas de ZnO, se lavaron una vez con etanol y las nanopartículas se redispersaron en 25mL de metanol. Se volvieron a fabricar nanopartículas siguiendo el procedimiento anterior, solo que esta vez se redispersaron en 50mL de metanol. Se obtuvieron soluciones de color blanco.

2.3.2 Depósito de películas de ZnO por sping coating

Los substratos fueron cubiertos por una capa de semillas de ZnO mediante la técnica de spin-coating (Figura 2.5) a 1000rpm durante 1 minuto. Después de colocar la capa de nanopartículas, los sustratos fueron colocados a secar en una estufa a 80°C al aire por 30 minutos.



Figura 2.5. Recubrimiento de los substratos con nanopartículas de ZnO mediante spin-coating.

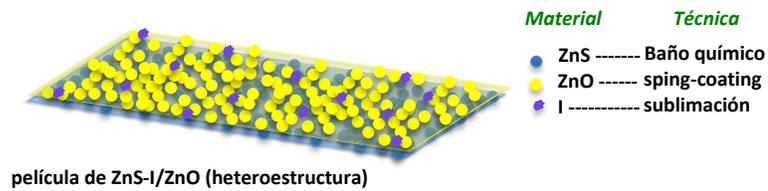


Figura 2.6. Esquema de la película nanocompuesta de ZnS-I/ZnO obtenida.

Concluido el depósito de los diversos materiales son sometidos a técnicas de caracterización novedosas con el fin de conocer propiedades químicas, morfológicas, ópticas, electrónicas, etc.

2.3 Caracterización de las muestras

2.3.1 Caracterización estructural por difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica que permite la caracterización estructural de un material cristalino a través de la identificación de su composición, estructura cristalina, parámetros de red y orientación preferencial, entre otras.

La determinación de la estructura cristalina de la película de NaTaO_3 con y sin co-catalizadores se realizó a través de un difractómetro de rayos X D-8 Advance (Bruker AXS). Se utilizó radiación de $\text{Cu K}\alpha$ con una longitud de onda de 1.5406 \AA , en un intervalo de 10° a 70° . La identificación de las fases se realizó comparando el difractograma obtenido con los estándares de difracción en la base de datos Powder Diffraction File (PDF).

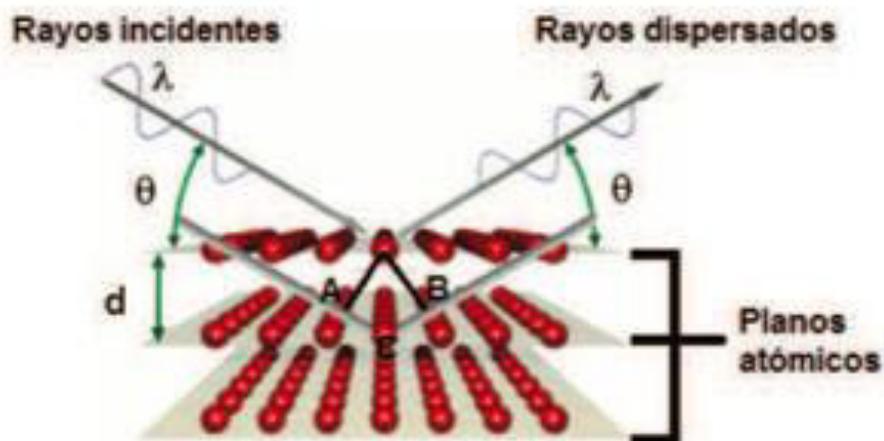


Figura 2.7. Difracción de Rayos X en planos cristalinos sucesivos.

$$\text{Ley de Bragg: } 2d \sin\theta = n\lambda \quad (2.12)$$

2.3.2 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que permite la caracterización superficial de un material a través de imágenes altamente magnificadas, con las que es posible apreciar la morfología y el tamaño de las partículas que lo componen. Así mismo, a través de un sistema acoplado de espectroscopía por dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) es posible la identificación y cuantificación de los elementos que componen la muestra.

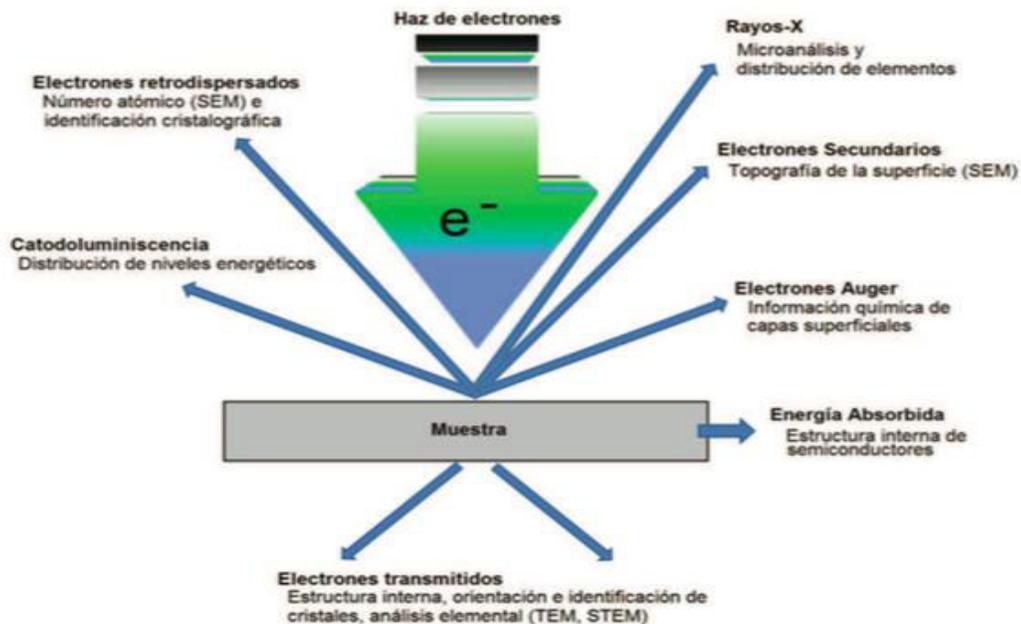


Figura 2.8. Radiaciones resultantes de la interacción de un haz de electrones con un sólido y posibles usos en diferentes técnicas de análisis.

El análisis morfológico de las diversas películas de depositadas se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6490LV equipado con un detector de energía dispersiva (EDS) Oxford, a una distancia electrodo-muestra de 10 mm y un spot size de 50. Así mismo, se determinó el espesor de las películas colocando la muestra de manera transversal sobre el porta-muestras de aluminio. El análisis por EDS se llevó a cabo a un spot size de 30 y permitió las características elementales del material depósito.

Las propiedades morfológicas de interés de las películas delgadas sintetizadas en este trabajo fueron también estudiadas usando un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), operado en el modo de no contacto. Mediante esta técnica la superficie de la muestra es barrida por una punta aguda "tip" ($<100 \text{ \AA}$ de diámetro), ensamblada sobre una viga elástica denominada "cantilever". La fuerza entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie de la muestra dan lugar a una deflexión del cantilever. Las fuerzas que contribuyen típicamente a la deflexión del cantilever están comúnmente asociadas con fuerzas de interacción interatómica llamadas Fuerzas de Van der Waals. La deflexión del cantilever es medida haciendo incidir un haz de luz proveniente de un láser, el cual es enfocado en el cantilever que la refleja hacia un fotodetector. De esta forma es posible genera una imagen de la topografía de la superficie del material. Esta imagen puede ser analizada con un software especializado proporcionado por el fabricante (PSI ProScan Image Processing), y de esta forma tener información de la morfología de la superficie y de los parámetros morfológicos (tamaño de grano, rugosidad, fronteras de grano).

2.3.3 Caracterización óptica por espectroscopía ultravioleta- visible

La interacción de la radiación electromagnética con un material brinda información importante sobre éste, en el caso de un semiconductor, puede indicar la magnitud del ancho de banda prohibida (E_g) del mismo. El valor de E_g puede ser obtenido a través de espectros de reflectancia difusa, los cuales se relacionan con el E_g mediante la ecuación Kubelka-Munk (60).

Los espectros de absorción de las muestras fueron obtenidos a través de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 equipado con una esfera de integración, en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm. Se obtuvo, además, la gráfica de la función Kubelka-Munk, de la cual fue posible determinar el valor de E_g al extrapolar la pendiente más pronunciada de la curva de absorción al eje de las abscisas. Con el valor de longitud de onda resultante se utilizó la ecuación de la energía (Ecuación 2.13).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.13)$$

Donde h representa a la constante de Planck (6.626×10^{-24} Joules/s), ν a la frecuencia de la radiación, λ a su longitud de onda y c a la velocidad de la luz (2.99×10^8 m/s).

2.3.4 Caracterización superficial por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy) también conocida como ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es una de las técnicas de análisis químico superficial más poderosas que existen en la actualidad, ya que de ella se puede extraer un alto contenido de información acerca de las especies atómicas y su naturaleza química, específicamente la diferenciación de estados de oxidación, además proporciona:

- Información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes en una superficie, excluyendo H y He.
- Resolución de 10 nm, identificando elementos en concentraciones del 0.1%, con errores menores al 10%.
- Información sobre estructuras insaturadas y estructuras aromáticas a partir de las transiciones $\pi^*-\pi$.
- Información de estados de oxidación, orbitales moleculares y átomos enlazantes.
- Estudios de cinética de oxidación y descomposición (cambios de fase en función de la temperatura).
- Información de estructuras orgánicas complejas y tipos de enlace formados por medio de reacciones de derivatización.
- Perfiles de concentración atómica en función de la profundidad del material. Identificación de materiales en gradiente y compositos.

Cuando un fotón con energía $h\nu$ interacciona con un átomo puede dar lugar a

los siguientes fenómenos: a) transmisión del fotón a través de la materia sin tener ninguna interacción, b) dispersión del fotón por un electrón de un orbital atómico causando una pérdida de energía (Compton scattering) y c) absorción del fotón y transferencia total de su energía a un electrón de un orbital atómico, dando lugar a la fotoemisión del electrón. Este último es el proceso básico de la espectroscopía XPS.

Cuando la energía del fotón es menor que la energía de enlace del electrón con el átomo no se produce fotoemisión; sin embargo, al ir aumentando de forma gradual la energía del fotón se da paso al proceso de fotoemisión. Entonces, una vez superada la energía umbral, el número de electrones emitidos es directamente proporcional a la intensidad de la iluminación.

La energía cinética de los electrones emitidos es directamente proporcional a la frecuencia de los fotones causantes de la excitación. Los procesos de fotoemisión electrónica se encuentran en el orden de 10^{-16} s y es un fenómeno que se describe por la ecuación de Einstein (ecuación 2.14):

$$E_B = h\nu - K_E \quad (2.14)$$

Donde E_B corresponde a la energía de enlace del electrón dentro del átomo, $h\nu$ es la energía de la fuente de rayos X, y K_E es la energía cinética del electrón fotoemitido. La energía de enlace que es medida por la técnica de XPS es asociada siempre a enlaces del tipo iónico o covalente. Adicionalmente las interacciones de carácter débil entre átomos, como fuerzas de cristalización o enlaces de hidrógeno,

no alteran de forma significativa la distribución electrónica como para que se pueda observar un cambio en la energía característica de enlace.

Cuando un sólido es sometido a irradiación por rayos X, también puede llevarse a cabo la emisión de electrones Auger. Dichos electrones se diferencian de los fotoelectrones ya que se caracterizan porque su energía cinética es independiente de la energía de irradiación.

En ocasiones los valores reales de la energía de enlace presentan desplazamientos causados por la aparición de picos satélite o el desdoblamiento en multipletes. El primero surge cuando el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado (transición $\pi-\pi^*$), el segundo se origina por la interacción del hueco electrónico con electrones desapareados de orbitales más externos. La técnica XPS da información superficial debido a que los electrones poseen menos habilidad para atravesar sólidos que los rayos X. Por ejemplo, una radiación de rayos X de 1KeV puede penetrar más de 1000 nm en un sólido, mientras que electrones de esta energía sólo pueden penetrar unos 10 nm. Así los electrones que son emitidos por excitación con rayos X que han penetrado más de 10 nm, no pueden escapar de la muestra y llegar hasta el detector.

El equipo empleado en el análisis XPS de muestras de ZnS y nanocompuestos, fue un Thermo ScientificTM K-AlphaTM X-ray Photoelectron Spectrometer (XPS) con sistema monocromador para análisis integrado de pequeñas áreas, con cámara de

pre- vacío a 5×10^{-7} mbar y cámara de ultra alto vacío UHV de 10^{-12} mbar. La fuente de excitación de rayos X empleada fue una de Al $K\alpha$, en el rango de energías de 0 a 1200 eV, calibrado con un estándar de Au. Antes de cada análisis se realiza una limpieza superficial con iones de argón manteniendo las condiciones de ultra alto vacío, aun así, en la mayoría de los casos se evidencia la presencia de señales correspondientes a carbono, nitrógeno y oxígeno debido a la adsorción de gases en la superficie. Adicionalmente, el spot o ancho de focalización se puede variar entre 1 cm y 100 μ m de diámetro.

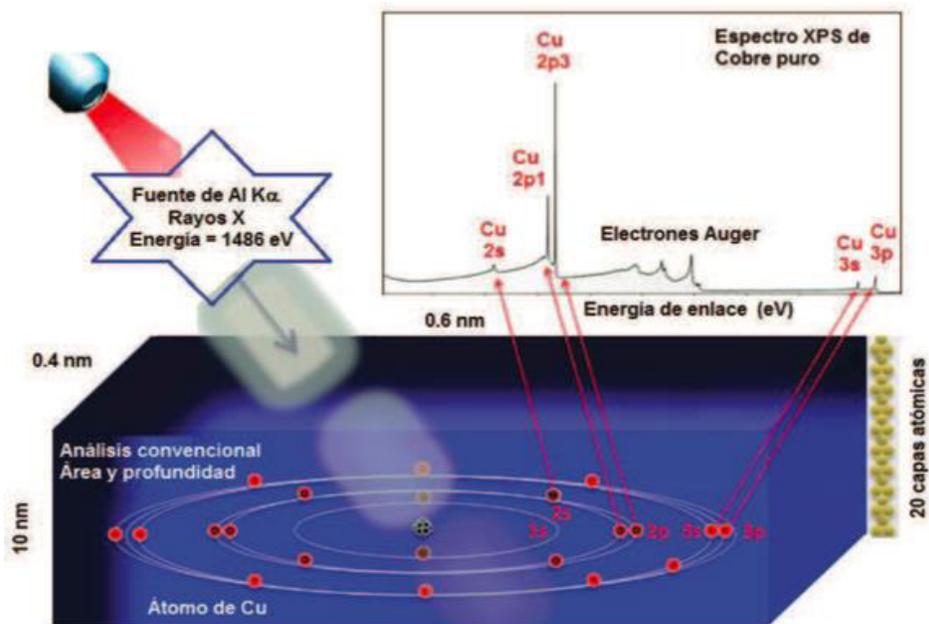


Figura 2.9. Esquema general del fenómeno de fotoemisión electrónica de rayos X para una muestra de cobre metálico y sus principales características espectrales.

2.3.5 Caracterización electroquímica

Las técnicas electroanalíticas son ampliamente utilizadas con el fin de dilucidar propiedades importantes de los materiales semiconductores, tales como la tasa de recombinación del par hueco-electrón, el valor del potencial de banda plana, la transferencia de carga interfacial y la evaluación del potencial de reducción para la evolución de H₂. La cronoamperometría es un método potenciométrico en donde se mide la variación de corriente con respecto al tiempo. Por medio de ella es posible realizar pruebas on-off en donde se irradia la muestra con luz por un periodo de tiempo y después la irradiación se detiene el mismo intervalo de tiempo hasta completar varios ciclos sucesivos. Tal prueba proporciona información acerca de la estabilidad del material fotocatalizador, así como de la tasa de recombinación del par hueco-electrón. Otro método comúnmente utilizado es la voltamperometría, en la cual se realiza un barrido lineal o cíclico de potenciales y se registra la corriente generada. A través de esta técnica es posible evaluar el potencial reductor del material, lo que se conoce como reacción de evolución de H₂ (HER por sus siglas en inglés). Por otro lado, la espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica que se ha empleado ampliamente en la determinación de las propiedades eléctricas y del potencial de banda plana de un semiconductor (61, 62). Esta última consiste en la medición de la capacitancia aparente del sistema en función del potencial y se basa en la ecuación de Mott-Schottky (Ecuación 2.14). La capacitancia aparente se calcula

a través del componente imaginario de la impedancia (Z'') del sistema y para ello es necesario considerar un circuito equivalente formado por una combinación en serie de un resistor y una capacitancia (63). Cabe mencionar que en un semiconductor tipo n, el potencial de banda plana puede considerarse como el valor de la banda de conducción ya que entre ellos la diferencia es despreciable. Así mismo, para un semiconductor tipo p, el potencial de banda plana se considera el nivel de la banda de valencia (64).

$$\frac{1}{C_{Sc}^2} = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0N} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2.15)$$

Donde:

C_{Sc} = capacitancia de la región de carga espacial, ϵ = constante dieléctrica del semiconductor, ϵ_0 = constante dieléctrica del vacío, N = densidad de portadores de carga, E = potencial aplicado y E_{FB} = potencial de banda plana.

La caracterización electroquímica se realizó empleando un potenciostato-galvanostato y la celda de tres electrodos descrita previamente. Se utilizó la película a evaluar como electrodo de trabajo y una solución de NaSO_4 0.5M como electrólito soporte. Así mismo el sistema fue desoxigenado con N_2 por 10 min. Se llevaron a cabo cronoamperometrías por 600s, a potencial de circuito abierto, para obtener las curvas on-off, usando una lámpara ultravioleta (UV) de 254 nm y $4400 \mu\text{W cm}^{-2}$. Además, se evaluó el potencial de reducción para la reacción de H_2 a través de voltamperometrías

lineales en el rango de 0 a -1.0 V. Finalmente se realizaron pruebas de impedancia para obtener las gráficas Nyquist y Mott-Schottky y determinar la posición de la banda de conducción de cada una de las muestras a través de la extrapolación de los valores de capacitancia a 0 V.

2.4 Pruebas fotocatalíticas

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las muestras en un reactor de vidrio tipo Batch, en el cual se llevó a cabo la reacción de descomposición del agua a lo largo de 3 horas, usando una lámpara tipo pluma PenRay® de luz UV de 254 nm y $4400 \mu\text{W cm}^{-2}$. Se colocaron en el reactor las películas a evaluar y 200 ml de agua desionizada. Antes de iniciar la reacción se desoxigenó al sistema con nitrógeno por aproximadamente 15 min.

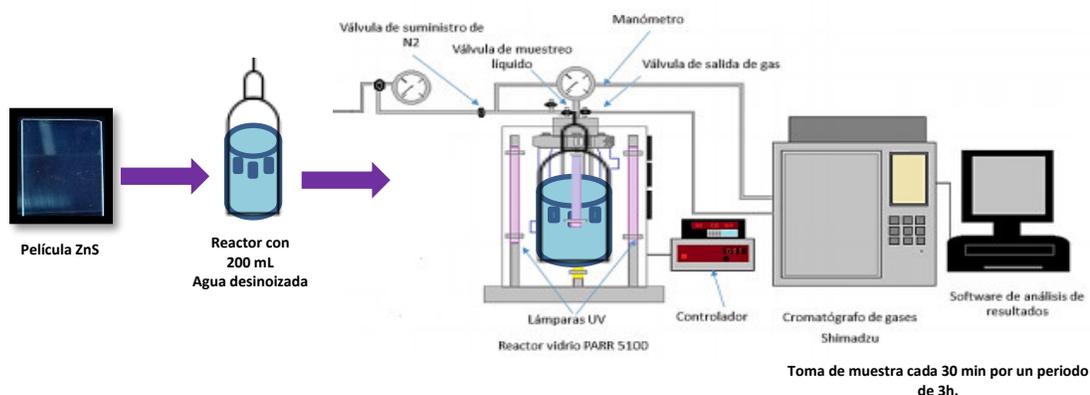


Figura 2.10. Diagrama del sistema para evolución de H_2 vía fotocatalisis.

Se tomó muestra del gas generado, a través de un cromatógrafo de gases Thermo Scientific con detector TCD, cada 30 min. Finalmente, la cantidad de H₂ producido en μmoles se calculó dividiendo el valor del área bajo la curva de la señal asociada al H₂ entre el factor de conversión. Dicho factor se obtuvo de la curva de calibración del equipo. El diagrama de flujo del sistema se presenta en la Figura 2.8.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos en este trabajo. Se detallan los resultados de la caracterización de la película de ZnS, ZnO, ZnS/ZnO y ZnS-I/ZnO estudiadas, así como los resultados de la producción de hidrógeno vía fotocátalisis.

3.1 Caracterización de la película de ZnS, ZnO, ZnS/ZnO con y sin dopaje

3.1.1 Caracterización estructural

3.1.1.1 Película ZnS

Mediante el análisis por difracción de rayos X se determinaron las fases presentes en las diferentes películas de ZnS. En la Figura 3.1 se muestran los difractogramas de las películas de ZnS sobre vidrio.

De acuerdo con la bibliografía, estas películas lograron presentar picos de conteo para la orientación de los planos cristalinos en los ángulos correspondientes de ZnS (JCPDF 80-0020), de modo que el estado de oxidación de zinc se mantiene en Zn^{2+} .

Figura 3.1. Patrón de difracción de la película de ZnS depositadas.

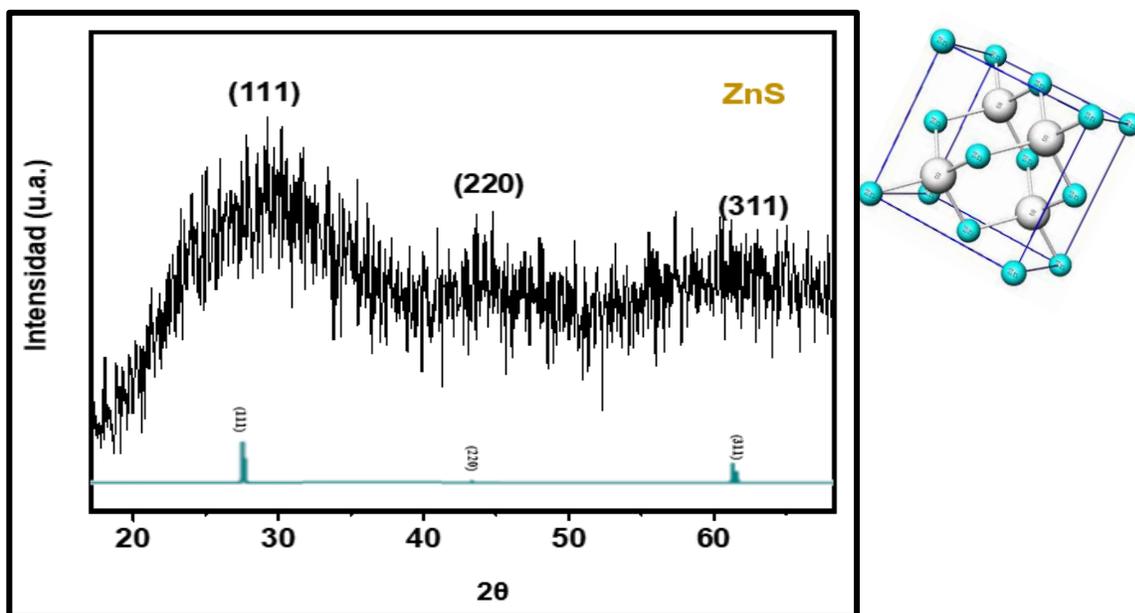


Figura 3.1. Patrón de difracción de la película de ZnS depositadas.

Se observó durante pruebas preliminares que al aumentar la temperatura de reacción por encima de los 90 °C la intensidad de las reflexiones disminuye, debido a disminución del espesor; este comportamiento es causado por la participación de procesos competitivos entre la condensación del compuesto sobre el sustrato y la re-evaporación del mismo al aumentar la temperatura de sustrato.

3.1.1.2 Película ZnO

Los patrones de difracción DRX se muestran en la Figura 3.4, éstos resultaron policristalinos y los planos de los picos de difracción resultaron: (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (112) y (201) de un sistema cristalino hexagonal del

ZnO(JCPD 36-1451); los parámetros de la celda resultaron, $a = b = 3.2494 \text{ \AA}$ y $c = 5.2038 \text{ \AA}$.

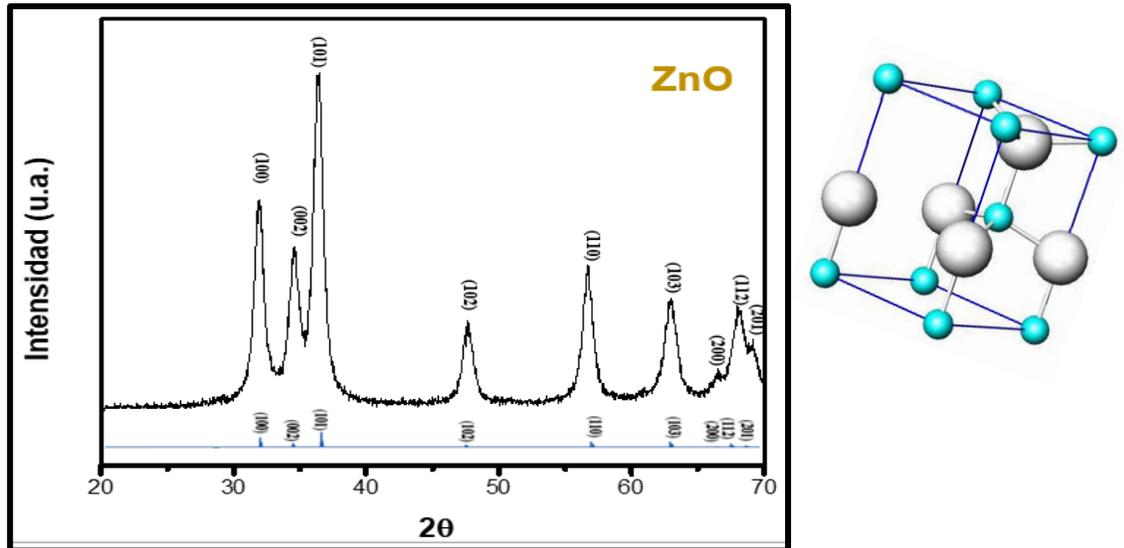


Figura 3.4. Patrón de difracción de la película de ZnO depositadas.

3.1.1.3 Película ZnS/ZnO

El pico de una mayor intensidad (002) se puede ver claramente como resultado de la orientación vertical de ZnO. En el mismo patrón, algunos picos débiles se pueden asociar a la estructura cúbica centrada en las caras (tipo blenda) típica del ZnS (JCPDF 80-0020) y la fase hexagonal de Zn (JCPDF 04-0831).

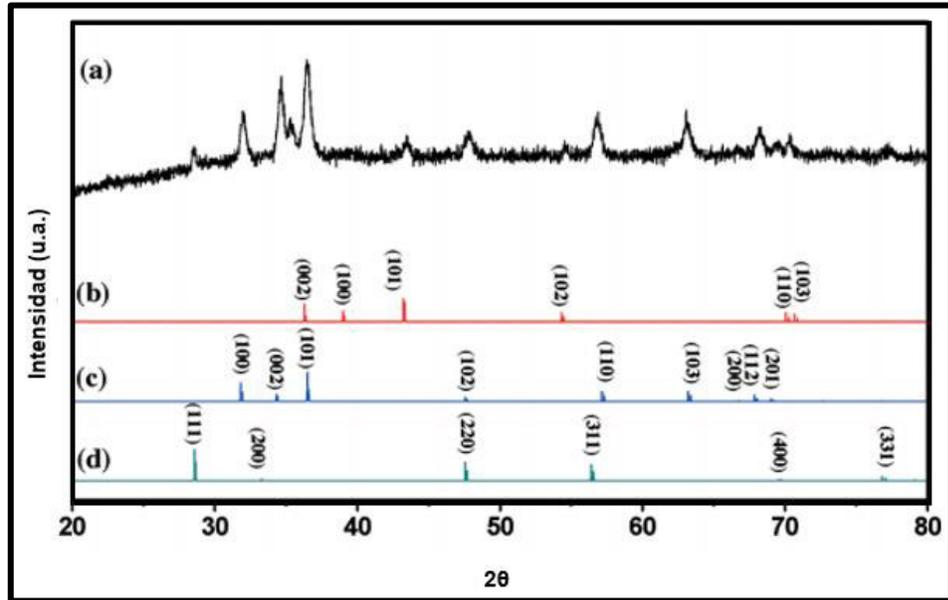


Figura 3.5. (a) Patrón de difracción de heteroestructuras de ZnO-ZnS formados; (b-d) patrones de difracción estándar de Zn (4-0831), ZnO (80-0075) y ZnS (80-0020) se muestran como referencias.

Debido a que los picos de difracción del plano de cristalino de ZnO (102) están muy cerca de los picos del plano de cristalino de ZnS (220), ambos picos sufren una superposición. Vale la pena señalar que, en comparación con el patrón estándar de fase hexagonal de ZnO, la intensidad relativa de los picos correspondientes al plano (002) se mejora significativamente en el patrón de XRD obtenido (Fig.3.5), lo que sugiere que el plano ZnO (002) está orientado paralelo al plano basal del zinc. Además, se ampliaron varios picos.

Debido a la discordancia del arreglo cristalino (estructura cristalina) entre ZnO y ZnS, la distancia atómica de ZnO y ZnS cambiaría al generar la formación de las heteroestructuras ZnO-ZnS, lo que dio lugar a la distorsión de los planos cristalinos y

los cambios en los picos del difractograma. Se destaca al final que aparentemente los diversos depósitos de yodo no afectan la cristalinidad de los patrones de las heteroestructuras de ZnS/ZnO.

3.1.2 Caracterización morfológica

3.1.2.1 Película ZnS

Para evaluar la calidad de las películas se analizaron las mismas mediante microscopías electrónica de barrido (MEB) y Microscopía de fuerza atómica (AFM). En el análisis de las imágenes de las películas de ZnS observadas mediante MEB se aprecian núcleos de material dispersos, apareciendo en gran cantidad, aunque muy diminutos dando paso a la formación de aglomerados de aproximadamente 20 nm, formados por nanopartículas de 5 a 10 nm. Durante pruebas preliminares se determinó que el tiempo de reacción óptimo es de 3h, puesto que un tiempo menor durante el baño no permitía una la formación de las partículas de ZnS y una buena adherencia al sustrato, y un tiempo mayor a este periodo general un crecimiento poco homogéneo de la película.

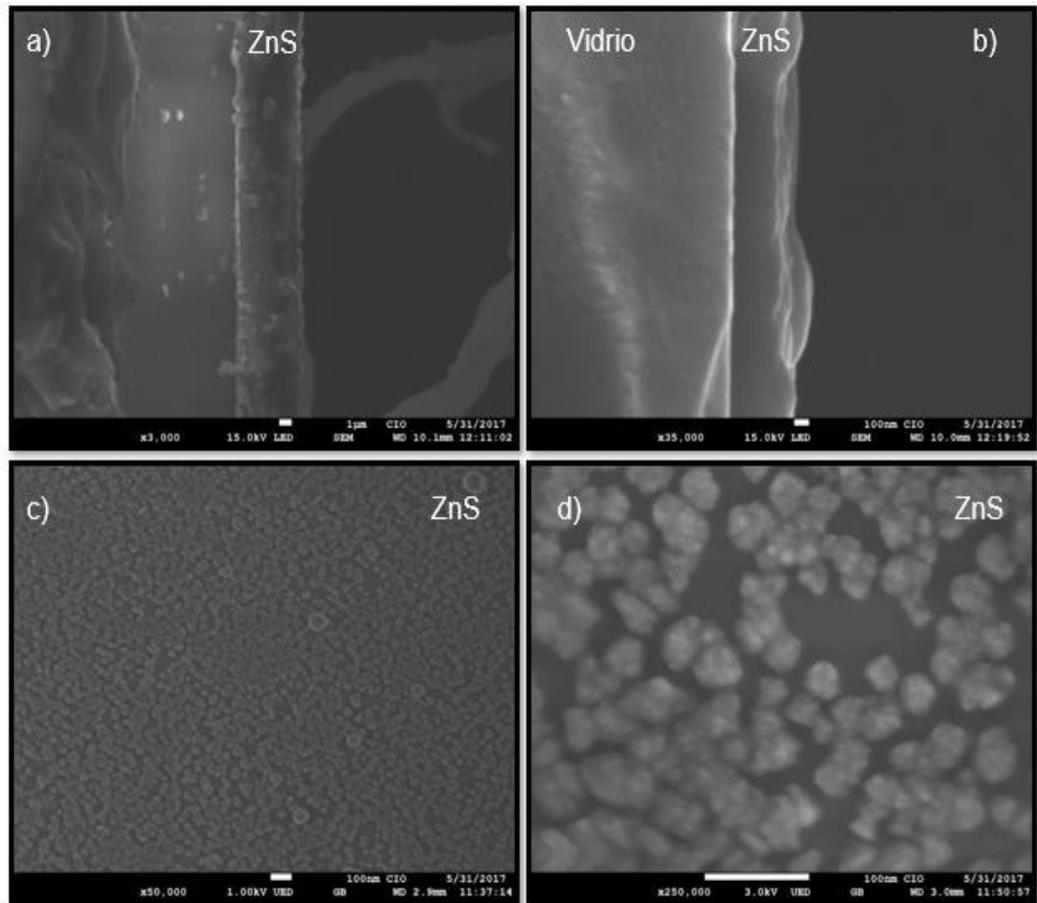


Figura 3.6. Imágenes MEB de película delgada de ZnS obtenida por Baño químico durante 3h, sección transversal: (a) espesor en μm , (b) espesor en nm (c) y (d) sección superficial.

Mediante la técnica de MEB en la figura 3.6 (b) se observa la sección transversal de las películas de ZnS depositadas por la técnica de baño químico sobre el sustrato de vidrio.

Se realizó el estudio topográfico mediante la técnica de AFM (interferometría), de las películas depositadas con el fin de observar la dispersión de los núcleos

depositados en el sustrato, así como, precisar el valor de espesor de la película depositada.

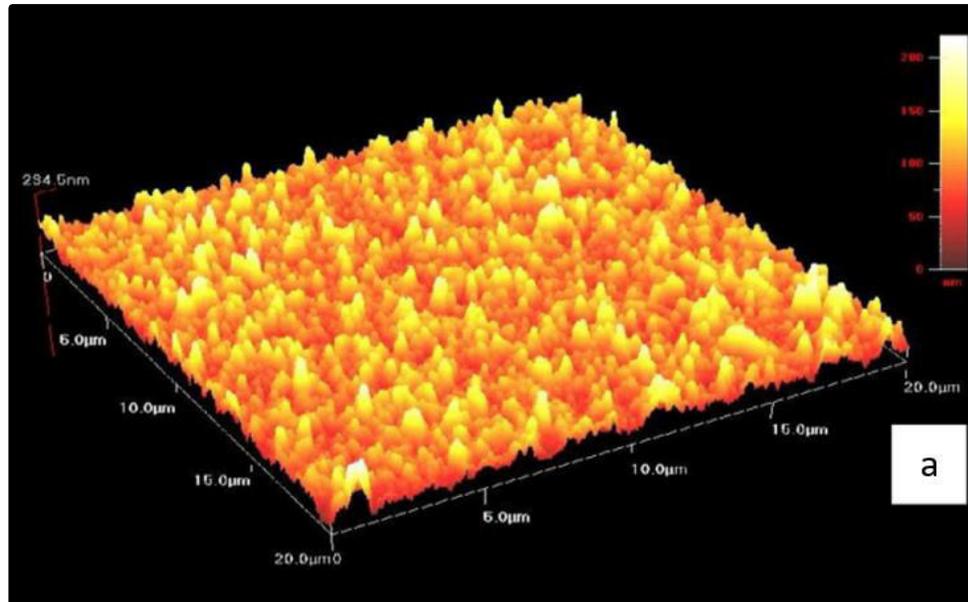


Figura 3.7. Imagen del análisis topográfico de las películas de ZnS, obtenidas mediante interferometría.

Para las películas depositadas con la metodología con mejores características morfológicas (depósito por 3h) se aprecian núcleos cortos y poco anchos; esto puede asociarse a un depósito uniforme de la película después del crecimiento de los núcleos. De la misma forma se determina el espesor estimado de aproximadamente 254 nm, que es bastante aproximado al obtenido por MEB.

3.1.2.2 Película ZnO

Antes de realizar la conformación de la heteroestructura (ZnS/ZnO) se realizaron pruebas de depósito únicamente de ZnO por la técnica de spin coating sobre sustratos de vidrio, con la finalidad de identificar los parámetros de depósito más convenientes, que permitan una buena adherencia, homogeneidad, espesor ideal y la generación de una película ideal para la interacción entre ambos semiconductores del nanocomposito potencializando el transporte de cargas (hueco-electrón) dentro de la interfase, sin saturar por completo el material (heteroestructura de (ZnS/ZnO).

Es así, una vez establecidos los parámetros para el depósito se genera la película de ZnO (por duplicado) donde se observan algunos aglomerados de partículas de aproximadamente 30-50 nm, sobre la superficie de sustrato.

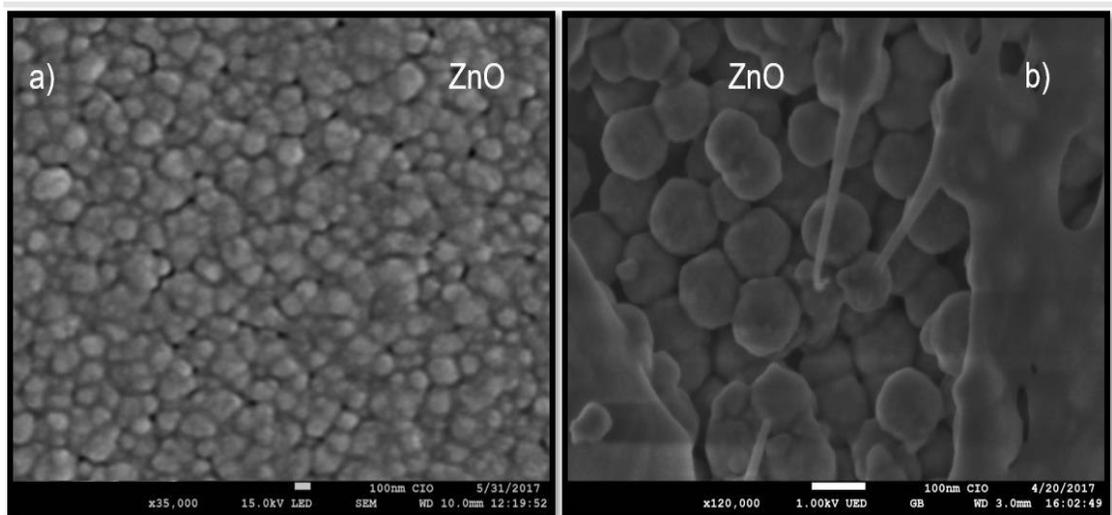


Figura 3.8. Imágenes MEB de las nanopartículas de ZnO mediante la técnica de spin coating.

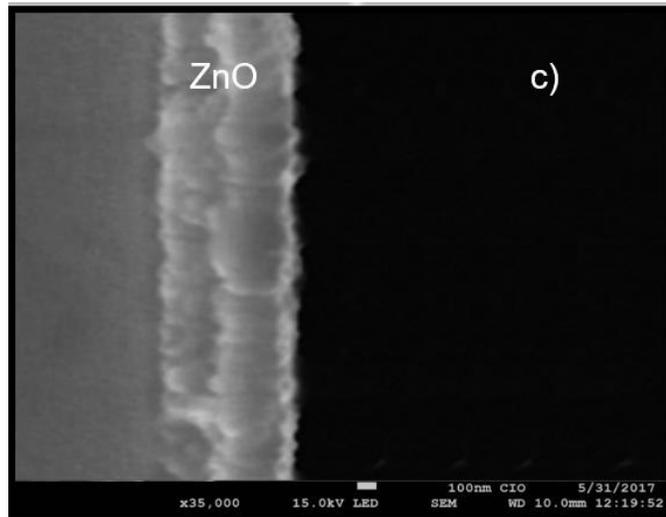


Figura 3.9. Imagen transversal MEB de las nanopartículas de ZnO mediante la técnica de spin coating.

Se observa el depósito de las partículas de ZnO sintetizadas (método sol-gel) de manera uniforme sobre la superficie del sustrato (figura 3.8), formando aglomerados dispersos sobre toda el área.

Para evitar defectos morfológicos en la conformación de la película se procede a realizar el método de depósito por duplicado como se observa en la figura 3.9, obteniendo un espesor óptimo y homogéneo.

Al igual que la película de ZnS, posterior al depósito del ZnO sobre el sustrato se procedió a realizar un estudio topográfico por la técnica de AFM (interferometría), con el fin de corroborar las características morfológicas de la película depositada.

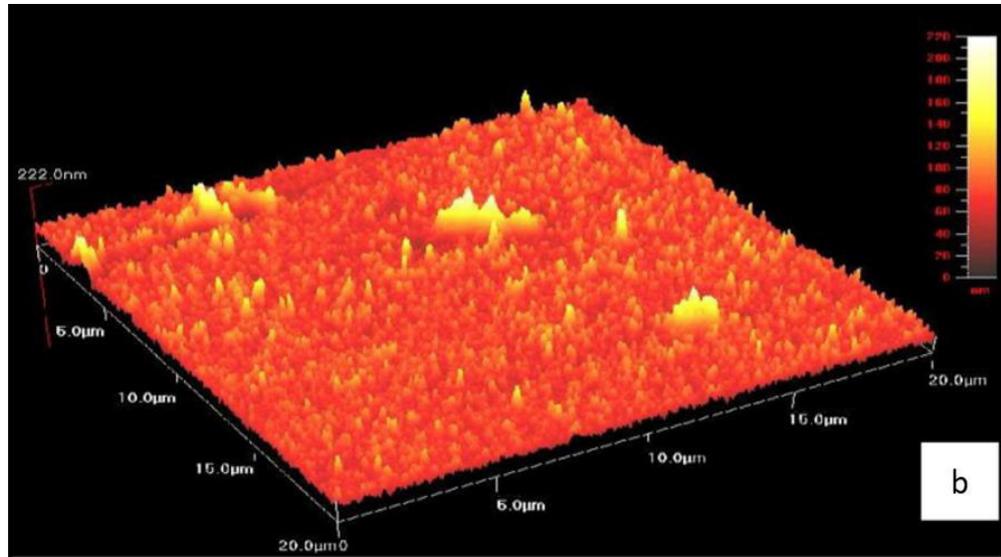


Figura 3.10. Imagen del análisis topográfico de las películas de ZnO, obtenidas mediante interferometría.

Se obtuvieron las imágenes mediante AFM en las cuales se aprecian núcleos dispersos en la superficie de la película con un tamaño máximo de 222 nm para la película con dos capas depositadas de ZnO sobre el sustrato de vidrio.

3.1.2.3 Película ZnS/ZnO

Una vez obtenido cada uno de los semiconductores que conformaran la heteroestructura, se realizó la conformación de la misma, partiendo del depósito de la película de ZnS por baño químico y posteriormente el depósito del ZnO mediante la técnica de spin coating.

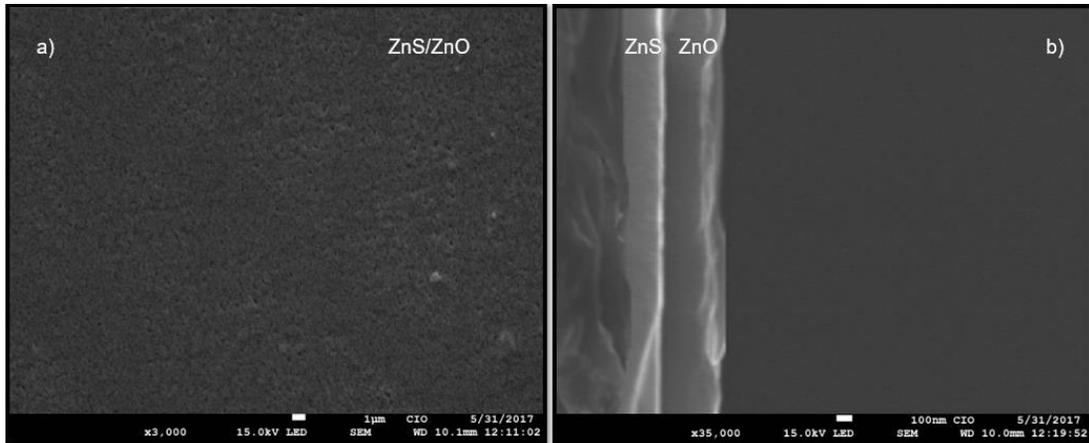


Figura 3.11. Imágenes MEB del nanocomposito ZnS/ZnO a) imagen superficial; b) imagen transversal de las películas depositadas.

Al realizar el depósito de ambos semiconductores por distintas técnicas para la formación de la heteroestructura (película nanocompuesta) se observó un depósito bastante homogéneo, con la aparición de escasos aglomerados diminutos (figura 3.11 a) y la buena adherencia de ambas películas sobre el sustrato de vidrio (figura 3.11 b).

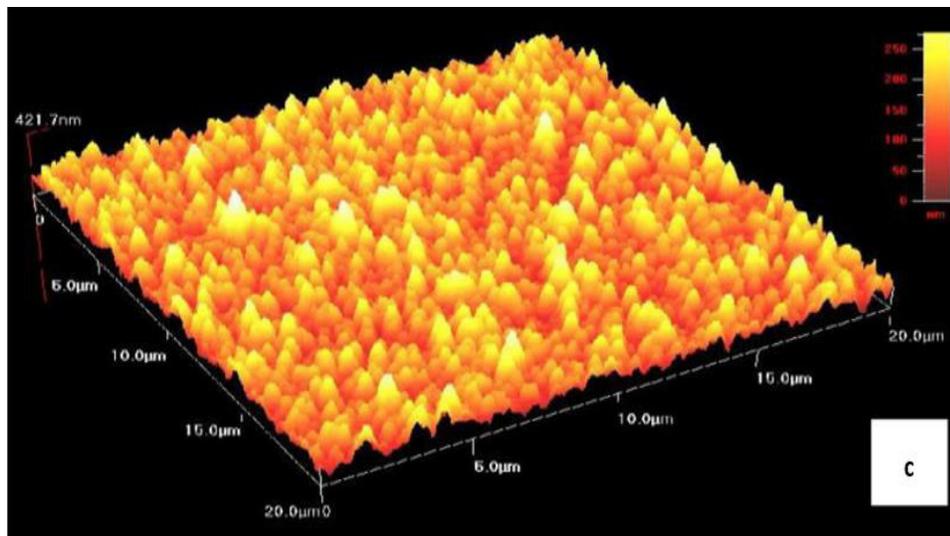


Figura 3.12. Imagen del análisis topográfico de las películas de ZnS/ZnO, obtenidas mediante interferometría.

En general, en el depósito de ZnS/ZnO sobre sustrato de vidrio es considerable la uniformidad del depósito y la disminución en cantidad y tamaño de aglomerados dispersos en la superficie del material, con un espesor de aproximadamente 421 nm del nanocomposito.

Así mismo, en la Tabla 3.1 se detalla el espesor promedio (τ) obtenido. El incremento de espesor ($\Delta\tau$) entre cada capa fue de 230 nm en promedio, con una desviación estándar de 13 nm, lo que indica que con cada capa depositada el espesor aumenta aproximadamente en la misma medida es reproducible. Es importante mencionar que durante el depósito de la película de ZnO sobre el ZnS-I se pierde un porcentaje del espesor de dicha película, esto debido a que la película es sometida a un tratamiento térmico posterior al depósito de la película de ZnO, lo que puede generar la re-evaporación del material al ser sometido nuevamente a una temperatura elevada.

Tabla 3.1. Espesor de la película de ZnS, ZnO y ZnS/ZnO obtenido mediante AFM.

Muestra	Espesor (nm)
ZnS	254
ZnO	222
ZnS/ZnO	421

3.1.2.4 Película ZnS-I/ZnO

La Figura 3.9 muestra la película heteroestructurada ZnS-I/ZnO. En las micrografías es posible observar que la morfología de la película no cambia al ser impregnado el yodo en la superficie del material, independientemente del tiempo de depósito de éstas.

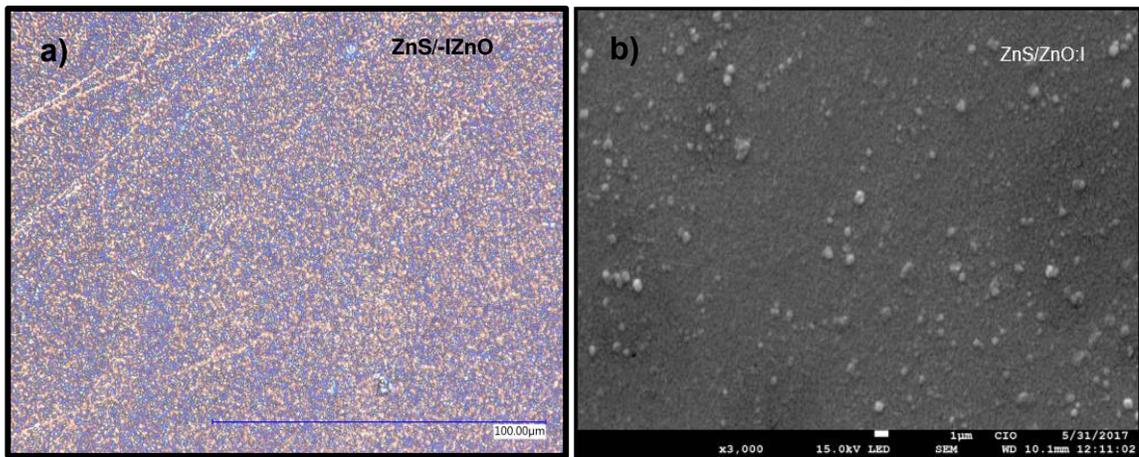


Figura 3.12. Película de ZnS/ZnO impregnada con yodo a) microscopio electrónico y b) MEB.

Mediante el análisis por EDS fue posible detectar la presencia del yodo impregnado, tal como se observa en el espectro de la Figura 3.13. En el espectro se tienen las señales de los átomos de yodo metálico además de aquellas de la película de ZnS y el sustrato de vidrio. Por EDS también fue posible obtener el porcentaje en peso de yodo impregnado. Se analizaron 3 zonas diferentes en cada muestra y se calculó el porcentaje promedio. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.

Se observa que, al aumentar el peso de yodo a sublimar, la cantidad impregnada se incrementa de manera constante, por lo que se podría decir que la técnica empleada es reproducible. Por otra parte, la desviación estándar calculada no es significativa, con lo que se infiere que la dispersión de las nanopartículas sobre la película de ZnS/ZnO es uniforme.

Por otra parte, mediante el análisis por EDS se detectaron las señales de los átomos de I en la muestra, como se observa en la Figura 3.13. Se calculó la cantidad de I impregnado al analizar por EDS tres zonas distintas de las muestras. El porcentaje en peso obtenido en promedio se indica en la Tabla 3.2, al igual que la desviación estándar.

Se observa que los porcentajes reales no coinciden con los cálculos teóricos previos al depósito, esto se debe a cuestiones asociadas con el método empleado. Para llevar a cabo la descomposición térmica generalmente se realiza una funcionalización de la superficie del material soporte; sin embargo, en este caso no se realizó, por lo que se infiere que sí sería necesario realizar un pre-tratamiento si se quisiera aumentar la tasa de depósito de I.

Tabla 3.2. Porcentaje en peso de yodo metálico impregnado sobre la película de ZnS.

Muestra	I % peso promedio	Desviación estándar
Yodo-0.1%	0.64	0.48

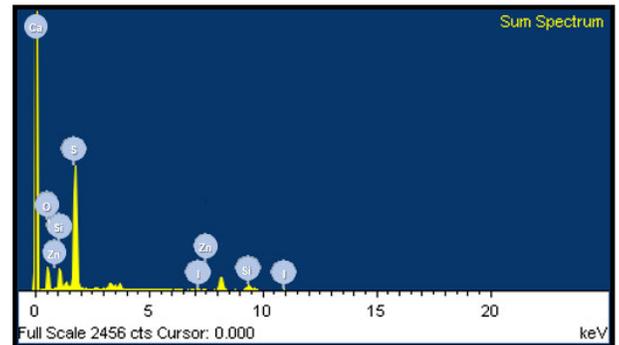


Figura 3.13. Espectro de energía dispersiva de la muestra I-1%.

3.1.3 Caracterización óptica

3.1.3.1 Película ZnS

En la Figura 3.14 se presentan los espectros de reflectancia óptica de todas las películas de ZnS (distintas metodologías) es mayor al 80 % en toda la región del espectro visible. Algunas de las películas alcanzan porcentaje de transmisión óptica casi de 90%. La reflectancia de las películas se reduce al aumentar el tiempo de depósito debido al aumento gradual en el espesor de la película. La caída abrupta observada en los espectros alrededor de los 350 nm se produce por la absorción óptica del sustrato de vidrio.

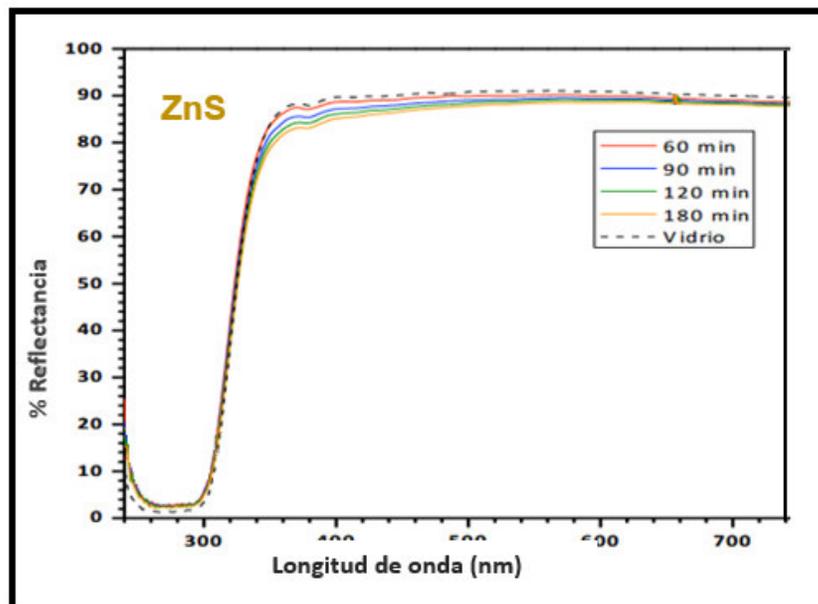


Figura 3.14. Espectros de Reflectancia de la película de ZnS.

Por ello y con la información proporcionada en la caracterización morfológica, se corrobora que el tiempo para el depósito de la película fue de 3h de reacción, como parámetro ideal.

Se procedió a realizar la estimación de valor de E_g (banda prohibida) obtenido utilizando la función Kubelka-Munk y resultó ser de 3.53 ± 0.04 eV para todas las muestras. Este resultado indica que el valor de E_g no depende del espesor de la película.

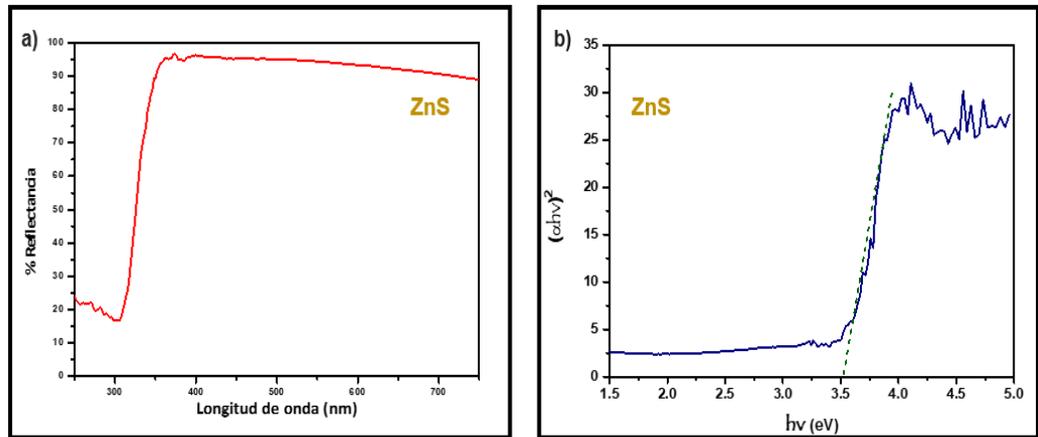


Figura 3.14. Espectro de reflectancia UV-visible registrado en la región de longitud de onda de 250 nm a 750 nm (a) y el gráfico de $(\alpha hv)^2$ frente a la energía de fotones (b) de películas delgadas de ZnS.

Para fines comparativos, el valor reportado por P. Roy *et al.* (66) fue de 3.69 eV, para el ZnS obtenido por la técnica de baño químico. En el trabajo realizado por Aiping Wu *et al.* (67) se tuvo un valor de 3.6 eV, para el ZnS sólido (polvo) sintetizado vía solvotermal a 180°C.

3.1.3.2 Película ZnO

En la figura 3.15. se puede observar que el E_g es de 3.69 eV (brecha prohibida) estimada para las nanopartículas de ZnO, cabe mencionar que las nanopartículas de ZnO no son sometidas a ningún tratamiento térmico elevado después de la síntesis, lo que al parecer no afecta de forma considerable en el ensanchamiento de su banda prohibida para el caso de la síntesis estudiada, pues de acuerdo a la literatura un cambio en el valor de E_g puede ser atribuido al tamaño de partícula, ya que, la brecha prohibida de las nanopartículas de ZnO generalmente incrementa con la

reducción de su tamaño debido al confinamiento cuántico. El efecto de confinamiento cuántico en nanopartículas semiconductoras es notable cuando su diámetro es igual o menor que dos veces su radio excitónico de Bohr, que para el ZnO tiene un valor de $\sim 4.0\text{nm}$ (58). Por lo tanto, el valor E_g de las partículas sin tratamiento es asociado probablemente a las partículas más pequeñas que constituyen a los cúmulos grandes. Aunque las vacancias de oxígeno en las partículas o los cúmulos pueden afectar a sus E_g hasta cierto grado. Por lo tanto, es posible que las pequeñas nanopartículas primarias que forman los cúmulos, colisionaran para formar partículas más grandes.

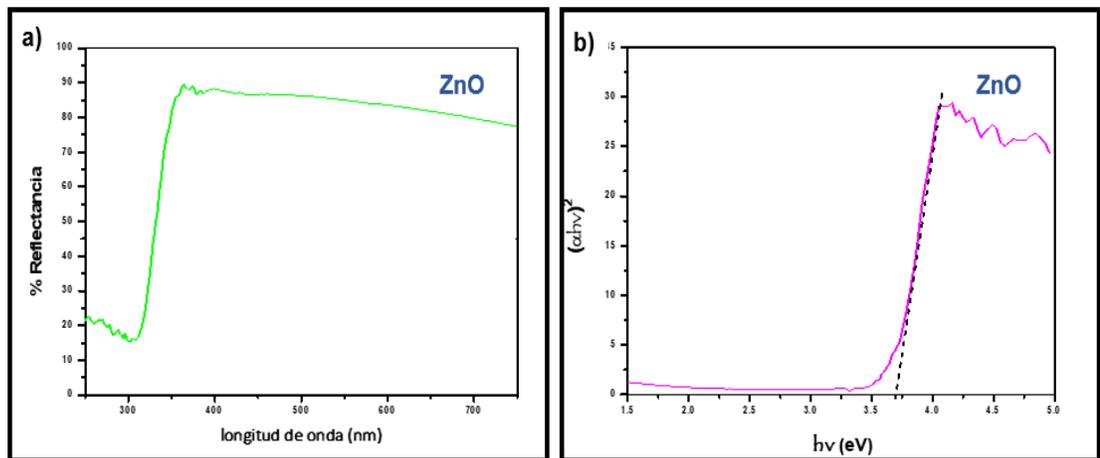


Figura 3.15. Espectro de reflectancia UV-visible registrado en la región de longitud de onda de 250 nm a 750 nm (a) y el gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ frente a la energía de fotones: (b) de películas delgadas de ZnO.

3.1.3.3 Película ZnS/ZnO

En la Figura 3.16 se muestran los espectros de reflectancia de las películas nanocompuestas. En el inciso a) se presentan los espectros de las muestras ZnS/ZnO.

Al realizar la conformación de la película híbrida (ZnS/ZnO) un efecto observado durante el análisis óptico, es el corrimiento del borde de reflexión de las películas de ZnS/ZnO hacia longitudes de onda mayor. Como se analizará posteriormente con el cálculo del valor de E_g , este corrimiento está relacionado con la disminución del ancho de banda de energía prohibida de ambos semiconductores que componen la película de ZnS/ZnO.

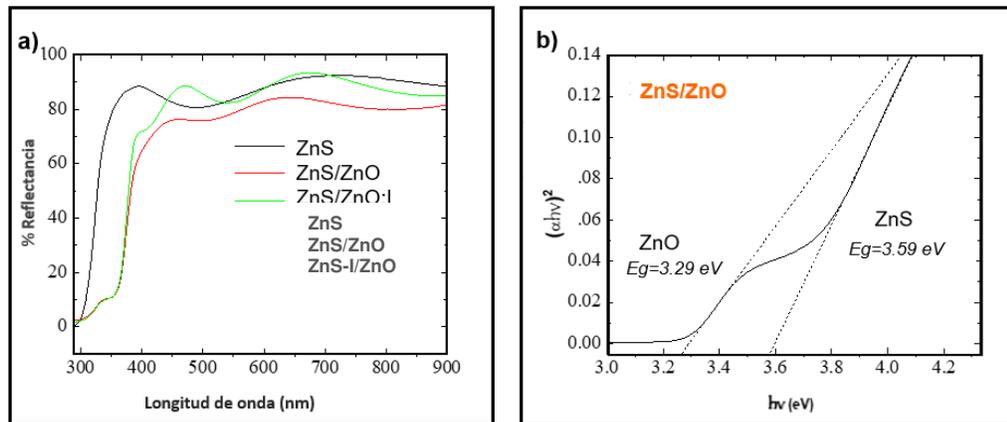


Figura 3.16. Espectro de reflectancia UV-visible registrado en la región de longitud de onda de 250 nm a 900 nm (a) y el gráfico de $(\alpha hv)^2$ frente a la energía de fotones: (b) de películas delgadas de ZnS/ZnO.

En comparación con los valores de banda prohibida de cada uno de los semiconductores (ZnS y ZnO), estos se ven reducidos en ambos casos, $E_g = 3.29$ eV para el ZnS y $E_g = 3.59$ eV para el ZnO. La reducción de la intensidad de la reflectancia y el valor de E_g podría estar asociada a la formación de centros de absorción dentro del gap, generados probablemente por defectos o por vacancias de Zn u O. El corrimiento de la curva de reflectancia hacia mayores valores de longitud de onda se debe a una disminución del gap de energía de las muestras de ZnS/ZnO causado posiblemente por la presencia de fases secundarias.

3.1.3.4 Película ZnS-I/ZnO

Para las muestras impregnadas con nanopartículas de yodo procedentes de la sublimación de yodo metálico, los espectros de absorción se indican en la Figura 3.17. Los espectros de las muestras obtenidas se indican en el inciso a) donde se aprecia que el borde de la banda de absorción de las muestras con yodo se mueve hacia longitudes de onda mayores, en comparación con la muestra (ZnS/ZnO) sin dopante.

Lo anterior coincide con lo reportado por Zuliang Zhuo 2011 *et. al* (59) donde al impregnar yodo sobre el diversos polímeros se observa la misma desviación hacia la región visible.

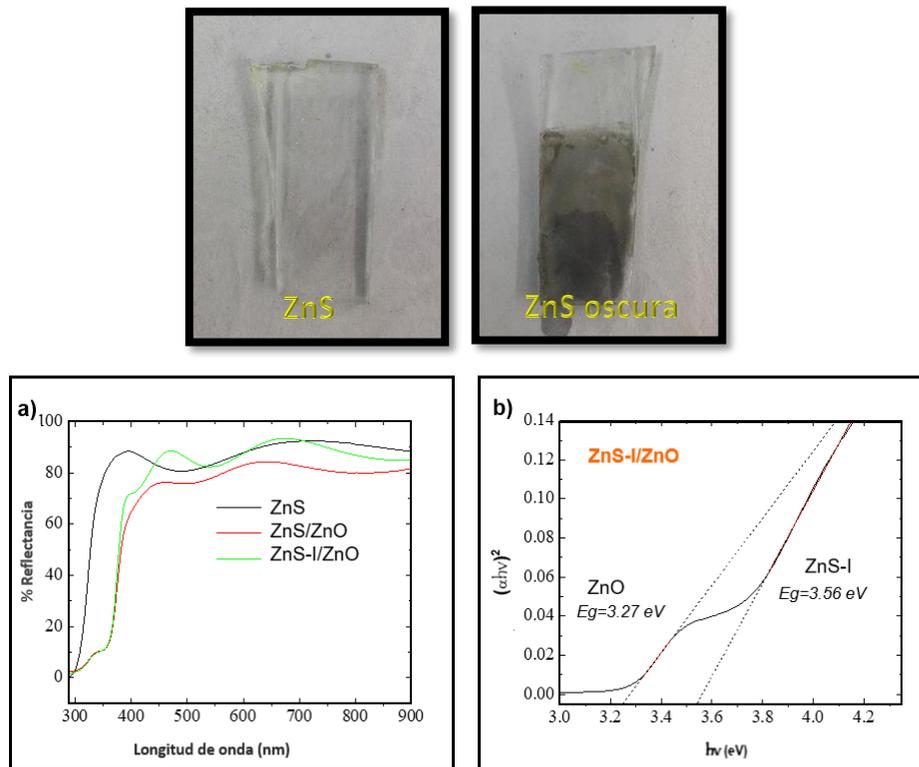


Figura 3.17. Espectro de reflectancia UV-visible registrado en la región de longitud de onda de 250 nm a 900 nm (a) y el gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ frente a la energía de fotones (b) de películas delgadas de ZnS-I/ZnO.

3.1.3.5 Película ZnS oscura

Durante la caracterización electroquímica se realizaron pruebas bajo radiación de luz Uv (254 nm), que origino un cambio evidente en el color de las películas de ZnS (iridiscentes) al estar en contacto con el agua, dicho cambio solo se manifiesta de forma física en el oscurecimiento de la película durante un periodo de tiempo, cuando esta es retirada de la radiación se observa que recupera sus características de originales (película iridiscente) sin presentar cambio en la morfología de las partículas de ZnS depositadas durante el baño. Por ello, se presenta a continuación el análisis óptico del material que sufre dicha transformación.

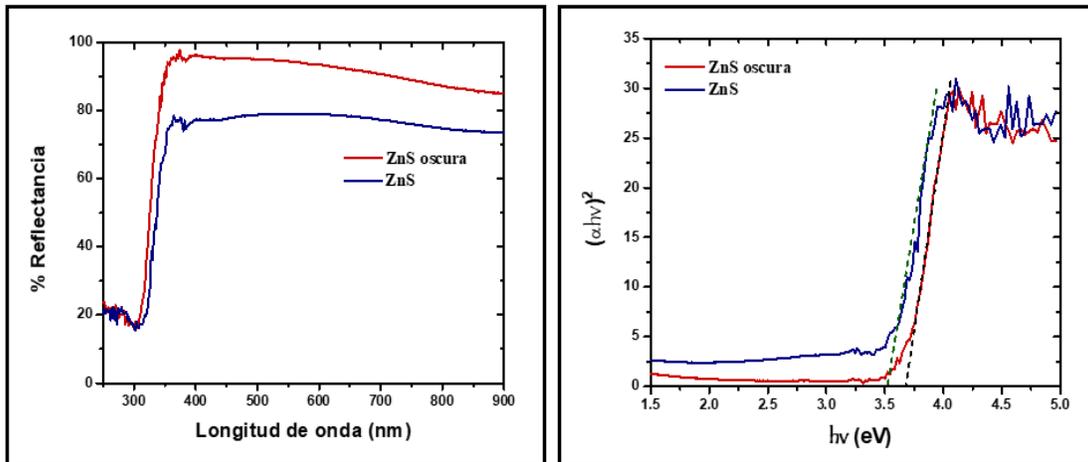


Figura 3.18. Espectro de reflectancia UV-visible registrado en la región de longitud de onda de 250 nm a 900 nm (a) y el gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ frente a la energía de fotones (b) de películas delgadas de ZnS y ZnS oscura.

En la figura 3.18 (a) se observa un incremento en la reflectancia óptica en la región de la película oscura de aproximadamente 98% en comparación con la película iridiscente, manteniendo en ambos casos el borde de absorción alrededor de los 360 nm como también puede observarse en los espectros. Lo anterior nos permite afirmar que no existe una modificación estructural de la película de ZnS, pues no se observa un corrimiento de del borde de absorción.

Por otro lado, en la figura 3.18 (b) se determina los valores de E_g para las películas de ZnS y ZnS oscurecida siendo de 3.53 eV y 3.74 eV respectivamente. Esto refiere que no existe cambio significativo en el valor de banda prohibida, solo se observa un cambio de color evidente.

Por ello, es importante analizar cuál es la posible causa que genera el cambio en la superficie del material depositado.

3.1.4 Caracterización electroquímica

3.1.4.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Se realizaron pruebas de espectroscopía de impedancia con el fin de obtener las gráficas Nyquist, las cuales dan información acerca de las propiedades interfaciales de un electrodo (57). Se realizaron las mediciones de las distintas películas en solución acuosa 0.5M de Na_2SO_3 , a un potencial fijo de 20 mV para fines comparativos. En la Figura 3.19 se presentan las gráficas Nyquist de la película ZnS, ZnO, ZnS/ZnO y ZnS-I/ZnO, donde se aprecia que la muestra ZnS/ZnO presenta menor radio de los semicírculos obtenidos para el caso de ZnS y ZnO aislados.

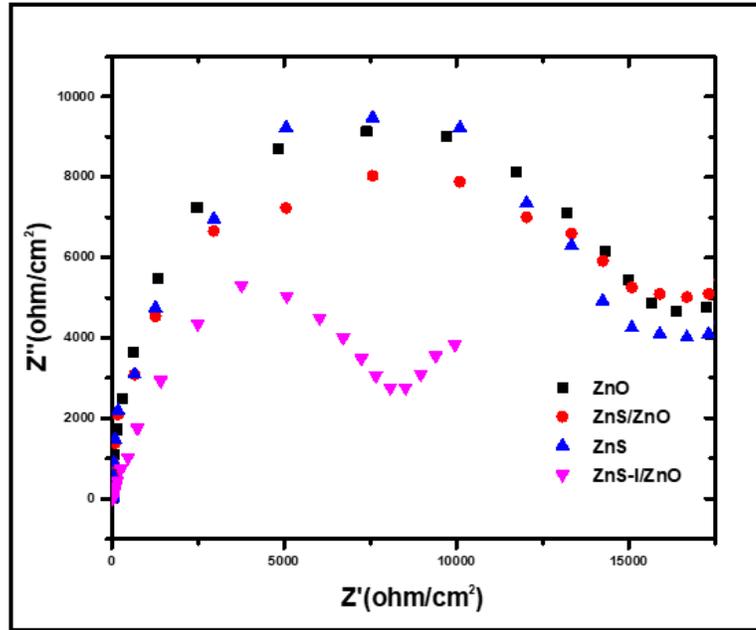


Figura 3.19. Gráficos Nyquist de ZnS, ZnO, ZnS/ZnO y ZnS-I/ZnO a 20 mV.

Lo anterior indica que dicha muestra presenta una menor resistencia a la transferencia de carga y por lo tanto una transferencia de electrones más rápida. Se puede inferir entonces, que existe un rango de espesor adecuado en el que se tiene la menor tasa de recombinación. Por otra parte, se ha reportado que la resistencia de una película depende de su microestructura y que recubrimientos más densos conllevan una menor resistencia eléctrica (62). A ello pudiera atribuirse la mayor resistencia presentada por la muestra de ZnS y ZnO aislados, que como se veía en el análisis por MEB tiene menor densidad que las otras. En el caso de la muestra heteroestructurada (ZnS-I/ZnO) aparece tanto la región controlada por transferencia de carga (semicírculo), como la región controlada por difusión (lineal, de pendiente unitaria).

La figura 3.19 presenta las gráficas Nyquist de las muestras impregnadas con yodo, donde se aprecia a primera vista que los valores del componente imaginario Z'' alcanzan valores de menor magnitud en comparación con la gráfica del ZnS/ZnO sin yodo. Ello demuestra que, al añadir yodo metálico, la resistencia a la transferencia de electrones de la película disminuye. Por otra parte, al dopar el material con la cantidad de yodo optima (sin saturar el material) se presenta una reducción en el radio del semicírculo obtenido. Lo anterior se debe a una mayor acumulación de partículas metálicas en el nanocomposito y por consiguiente una mayor conductividad eléctrica.

Como parte de la caracterización electroquímica, se llevo a cabo la determinación del tipo de semiconductor de cada una de las muestras (ZnS, ZnO, ZnS/ZnO y ZnS-I/ZnO) mediante el modelo de impedancia de Mott-Schottky, el cual permitió conocer y analizar así el comportamiento interfacial de la unión de ambos materiales. Se realizó un barrido de potenciales negativos para obtener los valores de capacitancia aparente, de acuerdo al circuito equivalente.

En la figura 3.20 se presenta el grafico de Mott-Schottsky para la película de ZnS y ZnO, la tendencia de la gráfica obtenida (pendiente positiva) indica que el semiconductor es tipo n, es decir, los portadores de carga mayoritarios son los electrones (63), permitiendo confirmar la formación del semiconductor de interés.

Además, los gráficos de Mott-Schottky proporcionan información que permite la estimación del valor teórico de banda de conducción o de valencia (semiconductor tipo-n y semiconductor tipo-p, respectivamente). En este caso, en la figura 3.20 se extrapoló la tendencia lineal de los puntos para obtener un valor de banda plana de 0.79 eV (ZnS) y 0.03 eV (ZnO) respecto al electrodo de Ag/AgCl. Una vez realizada la conversión al electrodo normal de hidrógeno (ENH) se tuvo un valor de -1.26 eV (ZnS) y -0.57 eV (ZnO) para la banda de conducción y

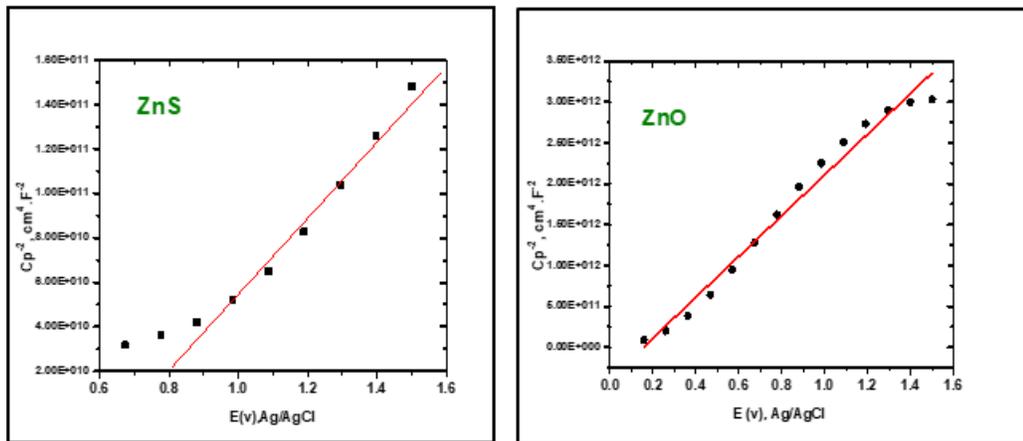


Figura 3.20. Gráfico de Mott-Schottky de películas de ZnS y ZnO, indica que este material es un semiconductor de tipo n.

Por otro lado, se realizó el mismo análisis para las muestras de ZnS/ZnO y ZnS-I/ZnO como se muestra en la figura 3.21, presentando un comportamiento de semiconductor tipo p para el caso de la heteroestructura sin dopar (ZnS/ZnO) y un comportamiento tipo n después de ser dopado con yodo.

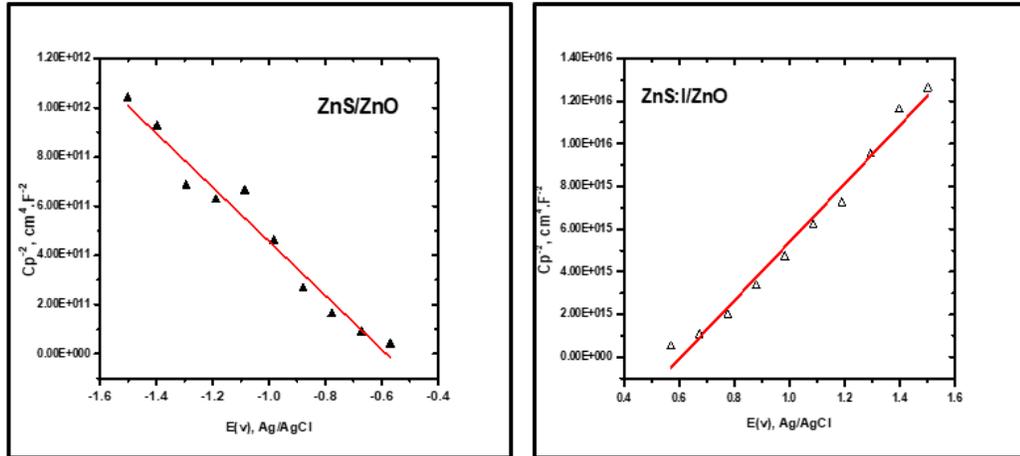


Figura 3.21. Gráfico de Mott-Schottky de películas de ZnS/ZnO y ZnS-I/ZnO, indica que este material es un semiconductor de tipo n.

El comportamiento tipo p para el caso de la muestra sin dopar (ZnS/ZnO) puede asociarse a que ambos semiconductores (tipo n) forman una heterounión, de modo que ambas partes están en equilibrio difusivo y generan una transferencia de electrones desde el lado N (semiconductor donde existe mayor presencia de cargas negativas) a n (semiconductor donde existe menor presencia de cargas negativas) del otro lado de la interfase, esto en presencia de una tensión de polarización exterior (potencial). Detrás, del lado n queda una capa de agotamiento de dadores positivamente ionizados.

Es así, que, el dopaje con yodo provee un mayor número de cargas negativas a la heteroestructura presentes en la interfase, lo que evita o retarda la transferencia excesiva o completa de las cargas solo a una sección del material formado (ZnS-I/ZnO).

Como en el caso de las películas aisladas (ZnS y ZnO) , se extrapoló la tendencia lineal de los puntos para obtener un valor de banda plana de -0.49 eV (ZnS/ZnO) y 0.53 eV (ZnS-I/ZnO) respecto al electrodo de Ag/AgCl y para el electrodo normal de hidrógeno (ENH) se tuvo un valor de 2.47 eV para la banda de valencia (ZnS/ZnO) y -0.465 eV (ZnS-I/ZnO) para la banda de conducción.

Es importante mencionar que, para la película de ZnS oscura no se observó ningún cambio en el comportamiento del tipo de semiconductor y tampoco una variación considerable para el valor de banda de conducción que se obtuvo mediante pruebas de impedancia para el caso de las películas de ZnS iridiscentes.

3.1.4.2 Cronoamperometría (Pruebas on-off)

Se llevaron a cabo pruebas de fotocorriente transitoria con períodos de 60s en oscuridad y en luz sucesivamente hasta completar un tiempo total de 600s. Ello con el fin de observar la respuesta a la radiación UV de las muestras a potencial de circuito abierto. En la Figura 3.22 se muestran las curvas de fotocorriente para cada una de las películas.

Se puede apreciar que en iluminación los electrones fotogenerados son rápidamente transferidos a la banda de conducción del semiconductor y posteriormente al sustrato de vidrio-ITO, generando así una corriente eléctrica.

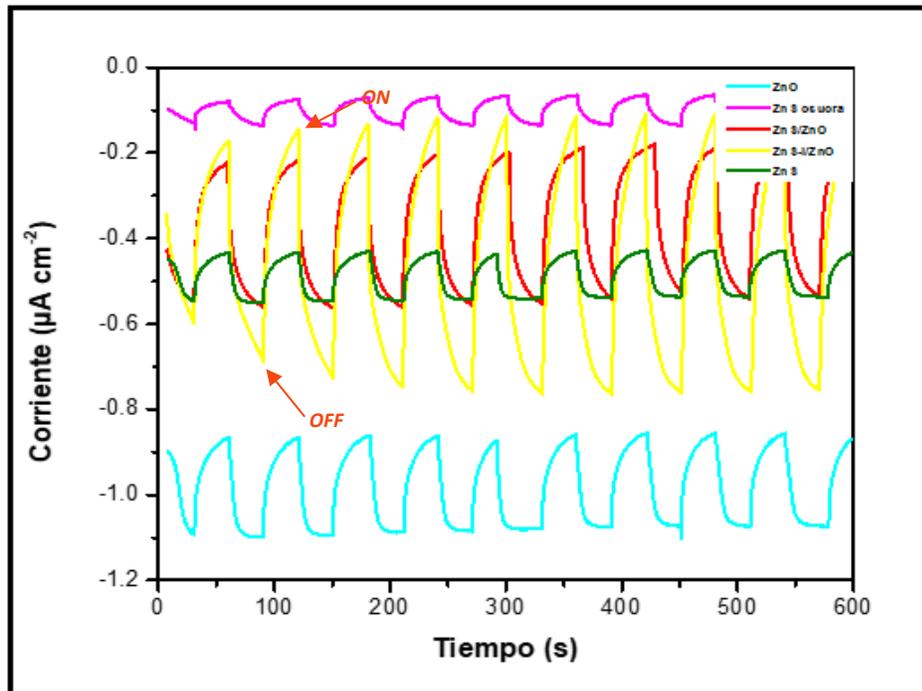


Figura 3.22. Respuesta de fotocorriente (on-off) para muestras de ZnS, bajo irradiación con luz ultravioleta.

Como se observa en la Figura 3.22. la muestra de ZnS oscura presenta una densidad de fotocorriente mínima y hacia valores positivos, este resultado puede atribuirse a una baja transferencia de electrones, posiblemente por la poca presencia de cargas disponibles en el material y que únicamente fluyen de la banda de conducción del semiconductor al electrolito, lo que se refleja en un mínimo paso de corriente. La película de ZnS iridiscente marca una generación de corriente mayor que la película anterior, posiblemente por una mayor absorción de luz, permitiendo la fotoexcitación de un mayor número de cargas que pueden ser transferidas.

Para el ZnO se presenta un paso de corriente hacia valores negativos, pero con intervalos de fotocorriente pequeños lo que se asocia a un proceso de recombinación instantáneo.

La conformación de la heteroestructura de ZnS/ZnO evidencio una mejora en la densidad de fotocorriente obtenida, esto gracias a que el espesor de la película aumenta por lo tanto el tiempo del transporte de electrones puede verse aumentado, además se cree que la generación de defectos en la microestructura puede actuar como trampas, evitando el decaimiento total de las cargas (e^-) y por tanto retardando el proceso de recombinación.

El dopaje con yodo provee a la heteroestructura un mayor número de cargas negativas (e^-) que pueden ser transferidas a la banda de conducción, beneficiando la generación del par hueco-electrón y como en el caso anterior la generación de defectos que actúen como trampas interfaciales retarda su proceso de recombinación.

Estos resultados confirman el comportamiento mostrado en pruebas anteriores, pues la muestra (ZnS-I/ZnO) con mayor densidad de fotocorriente es la misma que presento una menor resistencia a la transferencia de carga, lo que indica que tiene un mayor potencial para reducir los protones (H^+) y por lo tanto una actividad catalítica mayor (71).

Se destaca que en todos los casos las películas presentan una fotorespuesta estable y reproducible en varios ciclos on-off resaltando que en el caso de las

películas de ZnS-I/ZnO se genera un incremento conforme transcurre el tiempo bajo radiación, esto a consecuencia de que el material puede tener un tiempo necesario de activación y que la lámpara debe tener un tiempo de precalentamiento antes de alcanzar la potencia requerida.

Es por ello que para fines comparativos se resume en la Tabla 3.3 la cantidad de fotocorriente promedio producida, es decir, descartando la corriente generada en oscuridad.

Tabla 3.1. Fotocorriente promedio generada por las muestras impregnadas con Ni.

Muestra	Fotocorriente promedio generada ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
<i>ZnS</i>	-0.534
<i>ZnO</i>	-1.131
<i>ZnS/ZnO</i>	-0.586
<i>ZnS-I/ZnO</i>	-0.794
<i>ZnS oscura</i>	-0.151

3.1.4.3 Comportamiento Transitorio de Fotocorriente

En la figura 3.22 se presenta una curva de respuesta transitoria de fotocorriente típica a un potencial constante.

Las constantes de recombinación se determinaron mediante regresión lineal de los datos obtenidos a partir de los ciclos de irradiación de luz Uv ($\lambda=254$ nm) en las pruebas ON / OFF.

$$D = \frac{I_t - I_{st}}{I_{in} - I_{st}} \quad \text{Ec. 3.1}$$

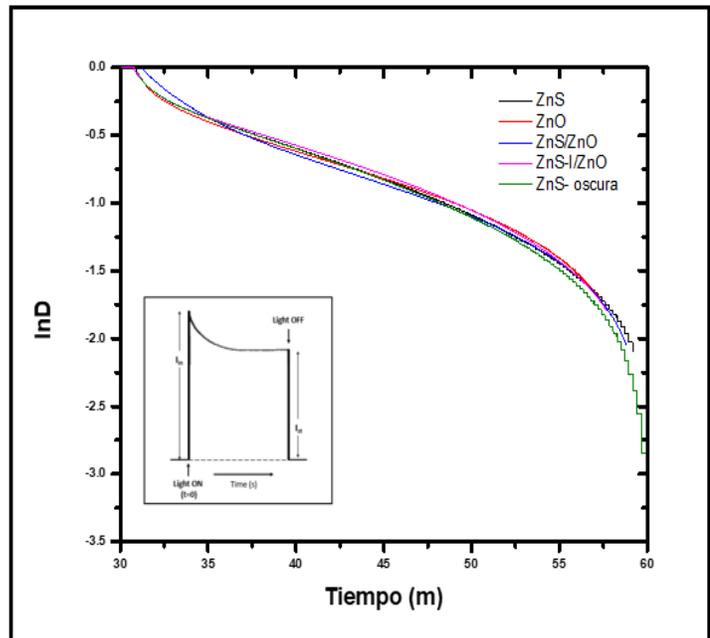


Figura 3.23. Gráfico normalizado de la fotocorriente dependiente del tiempo para las películas ZnS, ZnO, ZnS/ZnO, ZnS-I/ZnO y ZnS oscura; ecuación de Tafalla.

Tabla 3.2. Valores de fotocorriente y constantes de recombinación obtenidas de pruebas ON/OFF para películas bajo radiación UV a 254 nm.

Muestra	Constante de recombinación s⁻¹
<i>ZnS</i>	6.35
<i>ZnO</i>	7.23
<i>ZnS/ZnO</i>	5.34
<i>ZnS-I/ZnO</i>	4.91
<i>ZnS oscura</i>	7.62

Al realizar el cálculo de la constante de recombinación mediante la ec. de Tafalla para cada muestra, observamos que la respuesta de fotocorriente está condicionada principalmente por el proceso de recombinación del par hueco-electrón, pues este tiempo de vida media del electrón libre es el que determina la eficiencia eléctrica, óptica y fotocatalítica de un material como se apreció en la figura 3.22.

Para la muestra específica de ZnO observamos que, aunque la fotocorriente generada tiende a valores más negativos que otras muestras, la constante de recombinación es muy elevada lo que impide el buen desempeño del material como fotocatalizador aislado, caso contrario para la muestra heteroestructurada, donde se reduce de forma considerable el valor de la constante de recombinación.

3.1.4.4 Diagrama de bandas

El valor de la banda de valencia se calculó de la sustracción entre el valor de E_g obtenido a través de los espectros de reflectancia difusa (3.90 eV) y el valor de la banda de conducción, dando como resultado un valor de 2.87 eV.

Tabla 3.3. Valores de E_g , banda de conducción y banda de valencia para cada película obtenida mediante Espectroscopía Uv-vis, Espectroscopía de Impedancia (graficos Mott-Schottky).

<i>Muestra</i>	<i>E_g</i>	<i>Banda de Conducción</i>	<i>Banda de Valencia</i>
ZnS	3.53	-1.26	2.49
ZnO	3.69	-0.57	2.62
ZnS/ZnO	3.44	-0.73	2.47
ZnS-I/ZnO	3.41	-0.46	2.94
ZnS oscura	3.03	-0.81	2.31

Como se observa la generación de la heteroestructura entre ambos semiconductores genera una reducción en el estrecho de la banda prohibida, esto debido a la conjunción de ambas bandas (valencia y conducción) de ambos materiales lo que permite que los electrones fluyen desde el semiconductor a hasta la banda de conducción del semiconductor b, hasta que se alcanza la situación de equilibrio térmico, debido a una polarización de cargas en la heteroestructura, esto provoca una caída de potencial ($\Phi_{sc} - \Phi_{sc}$) a través del semiconductor.

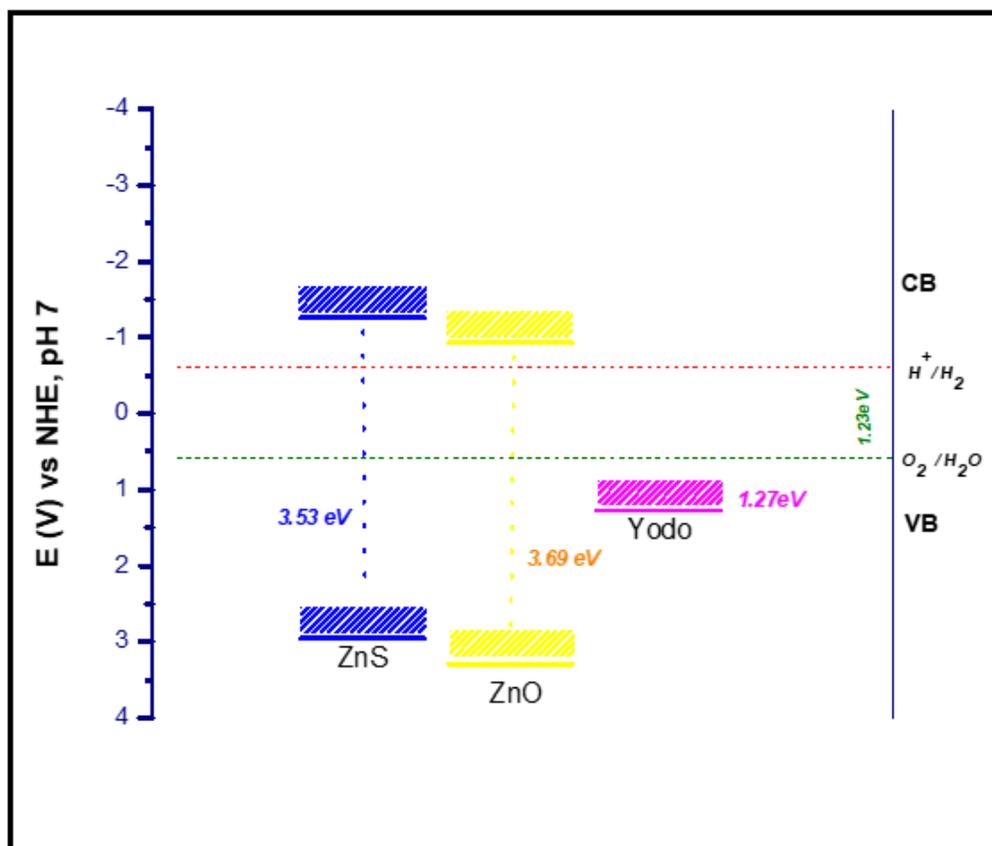


Figura 3.24. Diagrama de energía de la película de ZnS, ZnO y yodo (dopante).

De los resultados obtenidos previamente, se tiene el esquema de bandas de la Figura 3.24. Se puede ver que en todos los casos la posición energética es favorable para crear una sinergia positiva entre los materiales y lograr la descomposición de la molécula de agua.

3.2 Pruebas fotocatalíticas

La producción de H_2 en función del número de las diferentes películas obtenidas (ZnS, ZnO, ZnS/ZnO, ZnS-I/ZnO y ZnS oscurecida) Figura 3.25. Se observa que la película heteroestructurada (ZnS-I/ZnO) con un espesor aproximado de 420 nm generó la mayor cantidad de H_2 (2214.5 $\mu\text{mol/g}$). Lo anterior concuerda con los resultados presentados en la caracterización electroquímica, donde se encontró que la muestra dopada posee una menor resistencia a la transferencia de carga (Fig. 3.19) y un mayor potencial reductivo, generando por ello una mayor fotocorriente (Fig. 3.22). Tales resultados se deben a que existe un espesor óptimo de la película de ZnS/ZnO y la presencia interfacial del yodo, actuando como trampa retardando el proceso de recombinación, lo que lleva a una mayor eficiencia fotocatalítica. A espesores menores que el óptimo la cantidad de radiación absorbida es menor, por lo que las cargas fotogeneradas no son suficientes para aumentar la actividad. A espesores mayores, aunque hay mayor absorción de luz, los portadores de carga tienen que recorrer una mayor distancia aumentando la posibilidad de recombinación entre ellos como lo es en el caso de la heteroestructura son dopar (ZnS/ZnO).

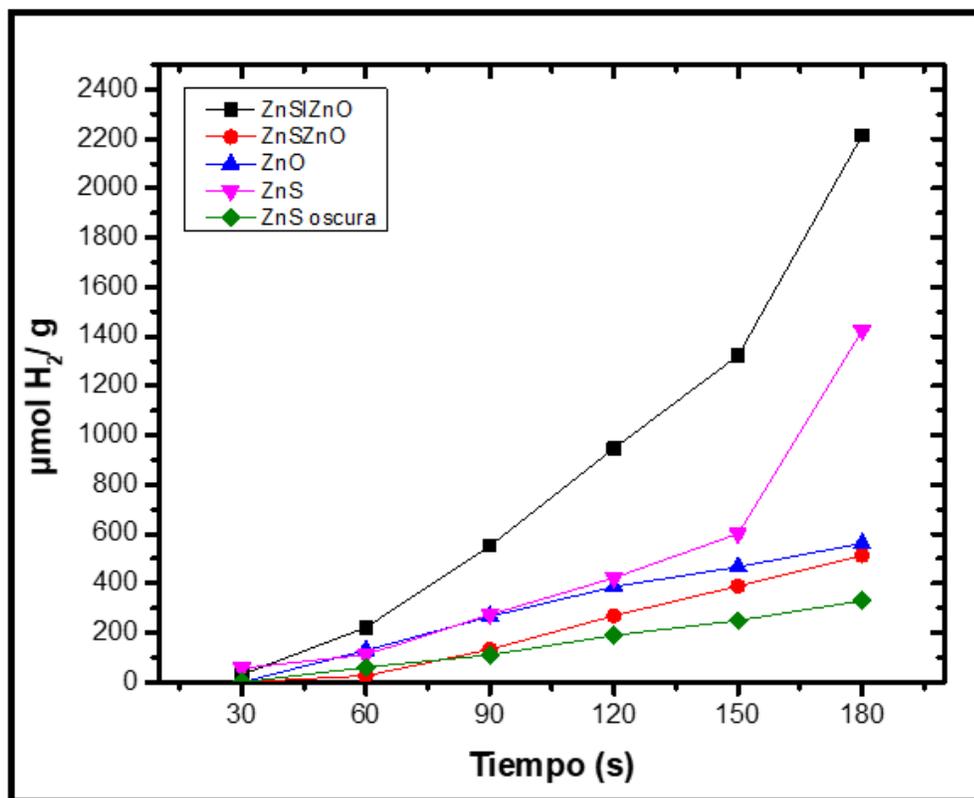


Figura. 3.25. Producción de hidrógeno en función de la película de NaTaO₃ con diferente espesor.

Obtenidos los resultados de producción de hidrógeno es posible determinar su eficiencia cuántica mediante la siguiente ecuación.

$$\eta_{STH} = \frac{\Phi_{H_2} - G_{f,H_2}^{\circ}}{P_{luz}}$$

Siendo Φ_{H_2} el número de moléculas de hidrógeno generadas ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), G_{f,H_2}° energía libre de Gibbs de la producción de hidrógeno ($237 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y P_{luz} la potencia de la lámpara o luz de radiación ($254 \text{ nm} @ 4400 \mu\text{W cm}^{-2}$).

Obteniendo porcentajes de eficiencias cuánticas en la producción de hidrogeno de 1.2% ZnS oscura, 1.9 % ZnS/ZnO, 2.1 % ZnO, 4.7% ZnS iridiscente y 7.2% para la heteroestructura dopada (ZnS-I/ZnO). Lo que confirma los resultados obtenidos en las pruebas anteriores, el comportamiento como fotocatalizador de la muestra dopada se ve mejorada de manera drástica, pues la generación del hidrógeno para esta muestra el cuatro veces mayor que para los materiales aislados o sin dopar.

En el trabajo de Aiping Wu *et. al* (39) menciona que la generación de clúster de ZnS/ZnO de nanopartículas de aproximadamente 100 nm permite que los electrones viajen una menor distancia dentro del interior del material, disminuyendo la tasa de recombinación, contribuyendo a la actividad catalítica en la producción de $367 \mu\text{mol h}^{-1}$; así mismo, Jayeeta *et. al* (25) encuentra un espesor óptimo depósito de ZnS sobre ZnO, donde se ve reducida el valor de banda prohibida de 3.4 eV a 2.8 eV. Por otro lado, en un trabajo de Li *et. al* (36) donde fabrican un electrodo de TiO_2 sensibilizado con varias capas de tinta Eosin Y mediante acoplamiento de iones de hierro (Fe^{3+}), encuentran que las películas multicapa poseen una mayor absorción de la luz incidente que la película de una capa, a causa de la mayor cantidad de tinta presente.

Se llevaron a cabo pruebas de reproducibilidad de la película ZnS-I/ZnO, purgando con N_2 los gases acumulados en el sistema cada 3 horas de reacción, completando un tiempo final de 540 min (9 hrs). En la Figura 3.42 se puede ver la producción de H_2 obtenida a través de este análisis.

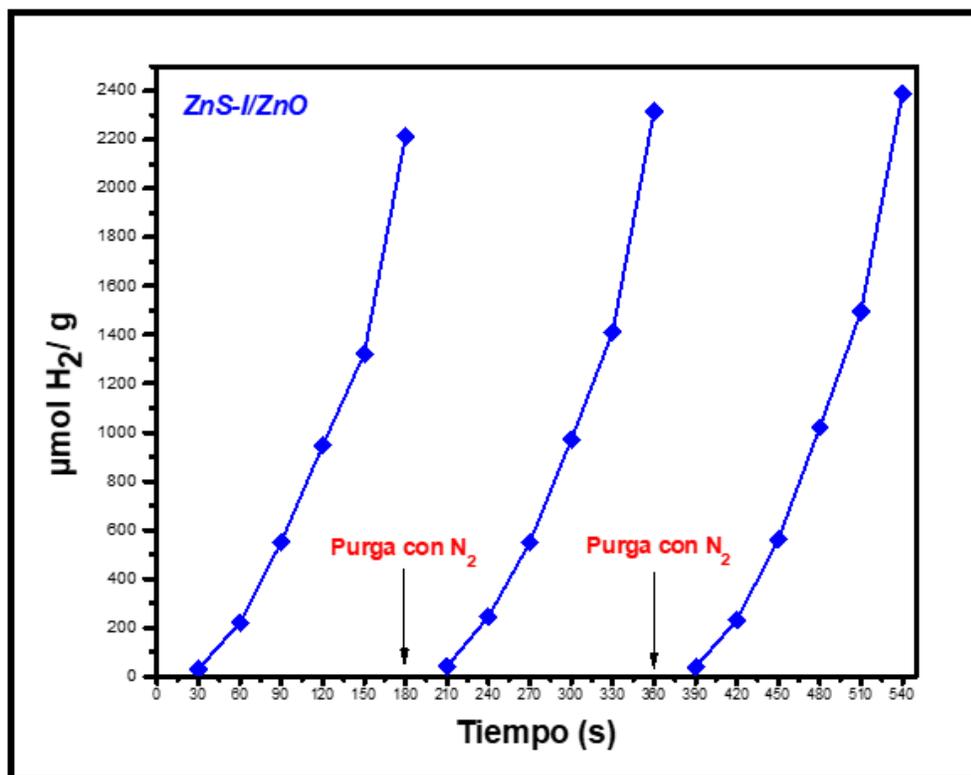


Figura 3.26. Pruebas de reproducibilidad de la película de ZnS-I/ZnO.

Se observa que la producción de H₂ aumenta de 2214.13 a 2315.82 μmol/g en la segunda reacción y posteriormente a 2390.12 μmol/g en la tercera reacción. Tal tendencia indica que el material es estable, ya que no hay pérdidas por foto-corrosión o por desprendimiento del sustrato. Lo anterior confirma una de las ventajas de utilizar materiales en forma de película, que es la fácil recuperación y reusó de las mismas, en comparación con los materiales en polvo (30).

3.2.1 Mecanismo de transferencia de carga

Después del contacto entre ambos semiconductores, los electrones fluyen desde uno de los semiconductores N (más electronegativo) hasta la banda de conducción del semiconductor n (más electropositivo) hasta que se alcanza la situación de equilibrio térmico. Esto provoca una caída de potencial ($\Phi_{sc} - \Phi_{sc}$) a través del semiconductor (Figura 3.27). Por otro lado, al interactuar las nanopartículas metálicas con el material semiconductor se da una transferencia de electrones entre ellos. Para ello es necesario que el nivel de Fermi del metal se encuentre por debajo del nivel de Fermi del semiconductor (79), lo cual siempre sucede cuando se trata de metales nobles (10). La consecuente acumulación de electrones en el metal causa un cambio en el nivel de Fermi (aparente) del sistema, cuando éste llega al equilibrio, hacia un potencial más negativo, es decir, la carga negativa de electrones que se acumulan en el semiconductor se confina en una zona de muy poco espesor y es, en esencia, una carga superficial. Idéntico resultado se obtiene para la carga positiva en el metal. Como no hay una región espacial de carga en el semiconductor, no existe ninguna barrera para la circulación de electrones hacia ambos semiconductores. Así mismo, cuando el sistema alcanza el equilibrio se produce un doblamiento en las bandas del semiconductor cerca de la interfase, a causa del campo eléctrico creado por la transferencia de cargas (79). Tal cambio incrementa la eficiencia de la transferencia de electrones y mejora el potencial reductor del sistema (80).

Considerando que también la presencia del yodo interfacial actuara como trampas, retardando el proceso de recombinación del par hueco-electrón, elevando el tiempo de vida media de los electrones en la superficie, permitiendo periodos de reacción prolongados en la superficie del material.

Con base en lo anterior se propuso el diagrama de la Figura 3.27 para el mecanismo de transferencia de carga entre el ZnS/ZnO y el yodo metálico.

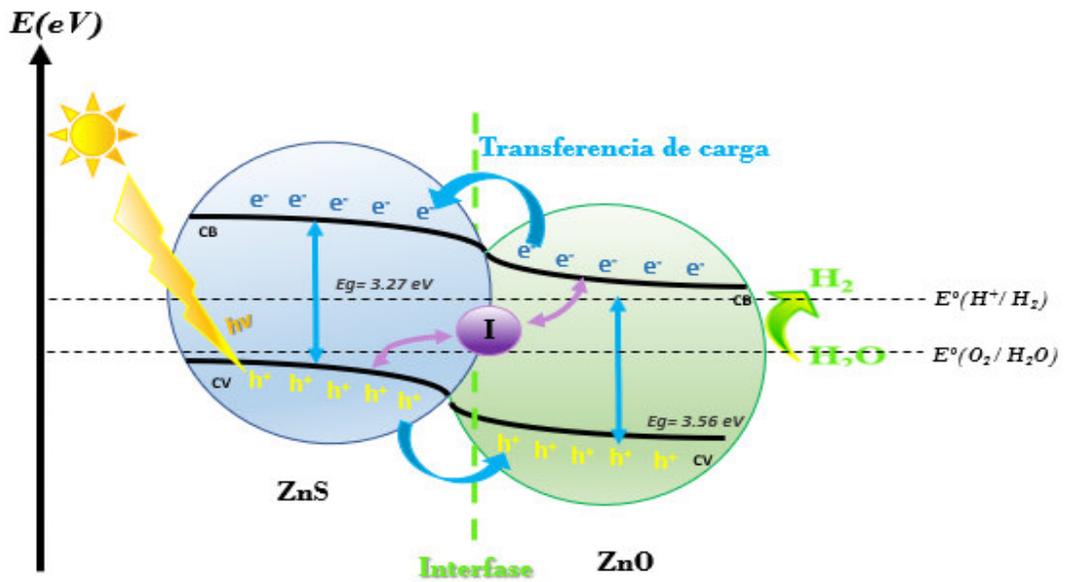


Figura 3.26. Esquema propuesto de la transferencia de carga entre el ZnS/ZnO y el yodo metálico.

3.2.2 Comparación de resultados

En la Figura 3.27 se muestra una gráfica comparativa de la producción de H_2 , a las 3 horas de reacción, de la película ZnS, ZnS oscura, ZnO, ZnS/ZnO y ZnS-I/ZnO.

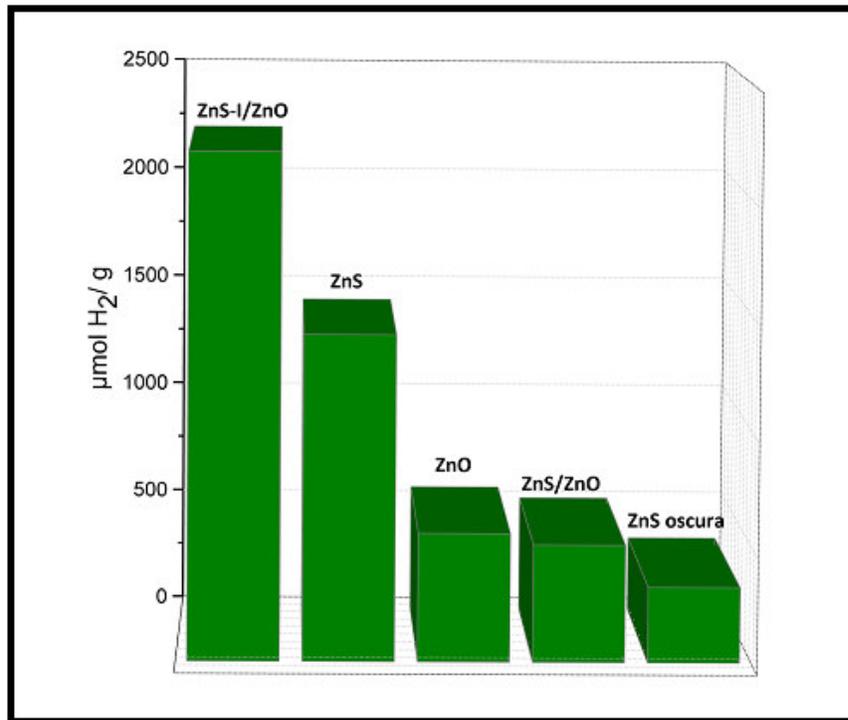


Figura 3.27. Gráfica comparativa de la producción de H_2 alcanzada a las 3 horas de reacción por los distintos materiales empleados en el presente trabajo.

Se puede ver que la película de ZnS-I/ZnO tiene una mayor producción de H_2 , lo que indica su factibilidad para ser usada en la reacción de separación del agua. Cabe mencionar que la actividad de la película de ZnS-I/ZnO se incrementó en todos los en todas las pruebas de reproducibilidad.

Por otra parte, también se realizó una comparación de los resultados obtenidos en el presente trabajo con aquellos de otros autores. La Tabla 3.10 indica la producción de H_2 , así como las condiciones del sistema empleado en cada uno. Cabe mencionar que en todos los reportes referenciados se utilizó agua pura para realizar la reacción de descomposición del agua. Se observa que la actividad de las películas de ZnS y sus derivados, es comparable con la del ZnS en polvo reportada en otros trabajos, ya que aún con la potencia sumamente inferior de la lámpara empleada se logró tener alta actividad fotocatalítica. Es por ello que las películas de ZnS-I/ZnO pueden ser empleadas en la producción de H_2 vía fotocátalisis en sustitución del material en polvo y con ello su posible uso en sistemas de flujo continuo.

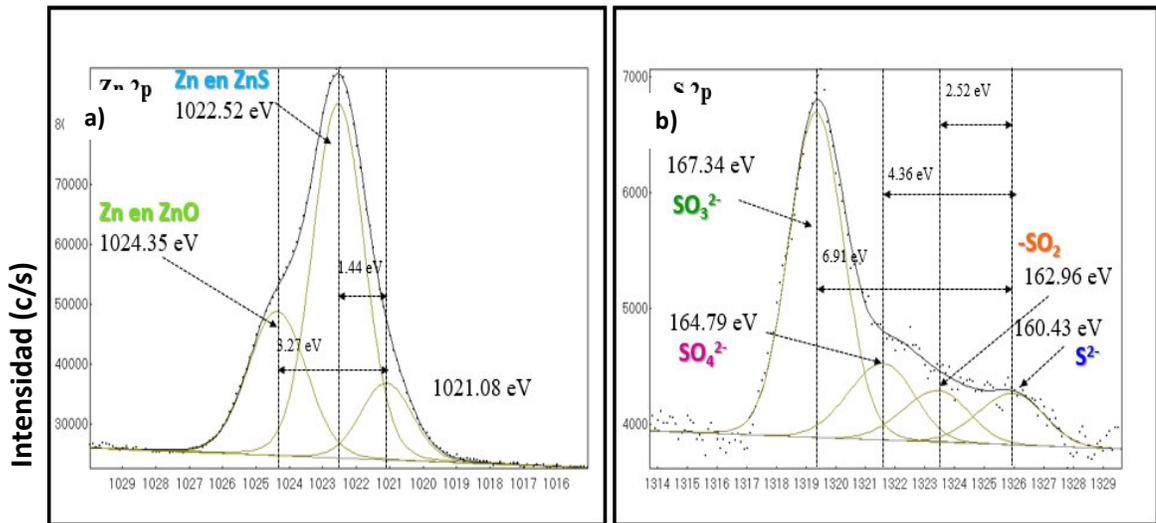
Tabla 3.14. Comparación de los resultados obtenidos en este trabajo con reportes previos.

Fotocatalizador	Muestra	Método de Preparación	Fuente de luz	Agente de sacrificio	Producción de H ₂	Ref.
ZnO/ZnS (HNRA)	polvo	Hidrotermal	350W lámpara de Xenón	Glicerol	19.2 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	[8]
ZnS	polvo	Hidrotermal	300W lámpara de Xenón (λ > 420 nm).	Na ₂ S*9H ₂ O (0.35 M), Na ₂ SO ₃ (0.25 M)	232.7 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	[27]
CuS dopado ZnS-MMT	polvo	Co-precipitación	Luz UV 254 nm, 8W lámpara Hg.	Na ₂ S*9H ₂ O (0.35 M), Na ₂ SO ₃ (0.25 M)	1083 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	[17]
Au/ZnS	polvo	Precipitación-deposición	350W lámpara de Xenón.	Na ₂ S (0.35 M), Na ₂ SO ₃ (0.25 M).	3306 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	[29]
ZnS/ZnO	polvo	Anodización electroquímica	632 nm, 420W laser de Neón.	Na ₂ S (0.24 M), Na ₂ SO ₃ (0.35 M).	--	[26]
Ag ₂ S acoplado ZnO@ZnS	película	DBQ	Luz UV and Uv-vis.	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	5870 μmol g ⁻¹ h ⁻¹ 168 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	[30]
ZnS	polvo	Estado sólido	400W lámpara de vapor de Hg.	25mL CH ₃ OH	3890 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	[32]
Cd _{1-x} Zn _x S	polvo	Co-precipitación	300W lámpara de vapor de Hg.	0.1 M Na ₂ S, 0.04 M Na ₂ SO ₃	2007 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	[43]
ZnO/ZnS dopado con Ce	película	ECD	Luz UV 254 nm.	Na ₂ S (0.1M), Na ₂ SO ₃ (0.04M)	1200 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	[57]
ZnS	película	DBQ	Luz UV 254 nm.	Sin agente de sacrificio.	1424 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	Presente trabajo
ZnS-I/ZnO	película	DBQ	Luz UV 254 nm.	Sin agente de sacrificio.	2214 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	Presente trabajo

3.3 Caracterización superficial

Se realizó el análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos x (XPS) con la finalidad de conocer cuáles son las especies presentes en la superficie en cada una de las películas. La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X consiste básicamente en la excitación mediante un haz de rayos-X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones que nos proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada

ZnS – Zona Clara



átomo emisor.

Energía de Enlace (eV)

Figura 3.28. Los espectros XPS de alta resolución de ZnS zona clara (a) Zn 2p y (b) S 2p de las películas delgadas de ZnS depositadas por Baño químico.

En la figura 3.27 se presentan los espectros XPS del análisis superficial de las películas de ZnS iridiscentes, donde se identifican las señales de energía de enlace características para el caso del Zn (a) y SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $-\text{SO}_2$ y S^{2-} (b).

Para la figura 3.28 se presenta el mismo análisis, ahora sobre las películas que han sufrido un cambio de color en la superficie (ZnS oscurcidas). Donde es evidente que la presencia de las especies encontradas en la película iridiscente, no existe más.

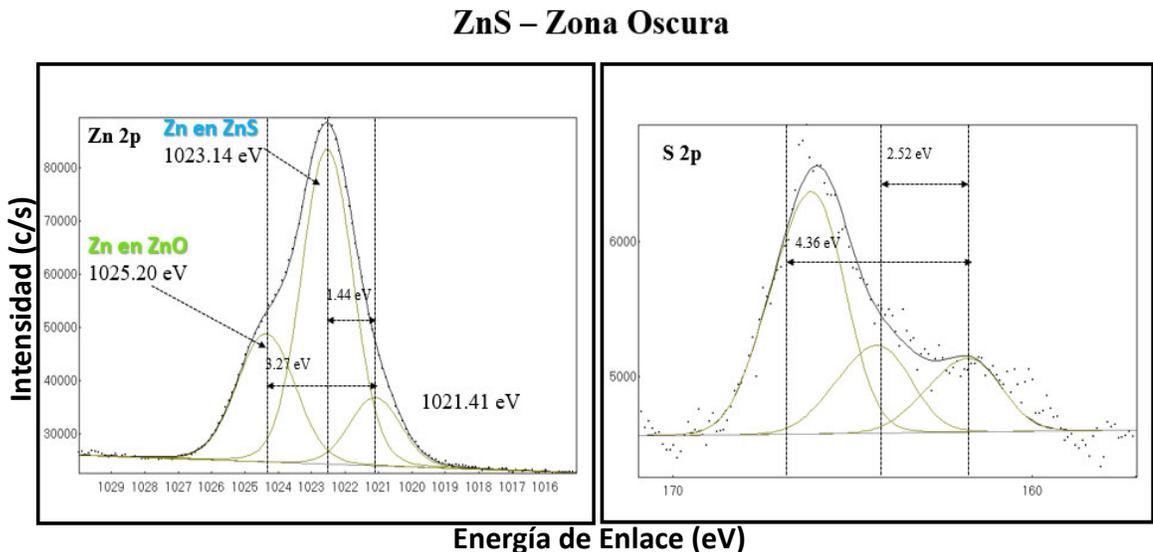


Figura 3.29. Los espectros XPS de alta resolución de ZnS zona oscura (a) Zn 2p y (b) S 2p de las películas delgadas de ZnS depositadas por Baño químico.

Conociendo así las especies que forman parte de las reacciones que se dan en la superficie del material, podemos asociar que la oxidación o reducción de estas especies determinaran el cambio físico de la película, de igual forma al no contar con

ellas se vio reducida su actividad fotocatalítica pues disminuye la el número de electrones disponibles que participan en la transferencia de carga.

Con base en la literatura, se sabe que en la generación de hidrógeno por reacción fotocatalítica, el uso de agentes de sacrificio es indispensable en la mayoría de los casos, pues es quien permite la generación de este vector.

Dentro de los agentes más utilizados se encuentran: CH_3OH , Na_2S , Na_2SO_3 , glicerol sulfitos, sulfatos, etc. Con estos resultados podemos describir que el la película de ZnS iridiscente, puede generar en el proceso de reacción especies que actúen como agentes de sacrificio propios, sin la adición de un agente externo, caso contrario de la película de ZnS oscurecida, lo que limita la generación par hueco-electrón y la transferencia de los mismos, por tanto, la generación de corriente y actividad catalítica se ve disminuida.

Es importante mencionar que el uso del ZnS como semiconductor aislado (sin la unión con otro semiconductor o dopante) no genera la mayor actividad fotocatalítica en la producción de hidrogeno, debido a que su eficiencia estuvo limitada por la creciente concentración de iones $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (anión tiosulfato) en la superficie, lo que induce una disminución de la velocidad de formación de hidrógeno, atribuida a su reducción por electrones de banda de conducción en competencia con protones.

Como se mencionó anteriormente la película de ZnS muestra un cambio físico al oscurecer durante el proceso de fotocatalisis (bajo radiación y en contacto con el agua), sin perder su morfología, las características de un semiconductor tipo-n, etc.

Con lo anterior se reafirma que la formación de una heteroestructura compuesta por ambos semiconductores y la adición de un metal como dopante, permite conservar y potencializar cada una de las propiedades de los materiales aislados (ZnS, ZnO y I⁻), Generando un incremento considerable en la producción de hidrógeno fotocatalítico.

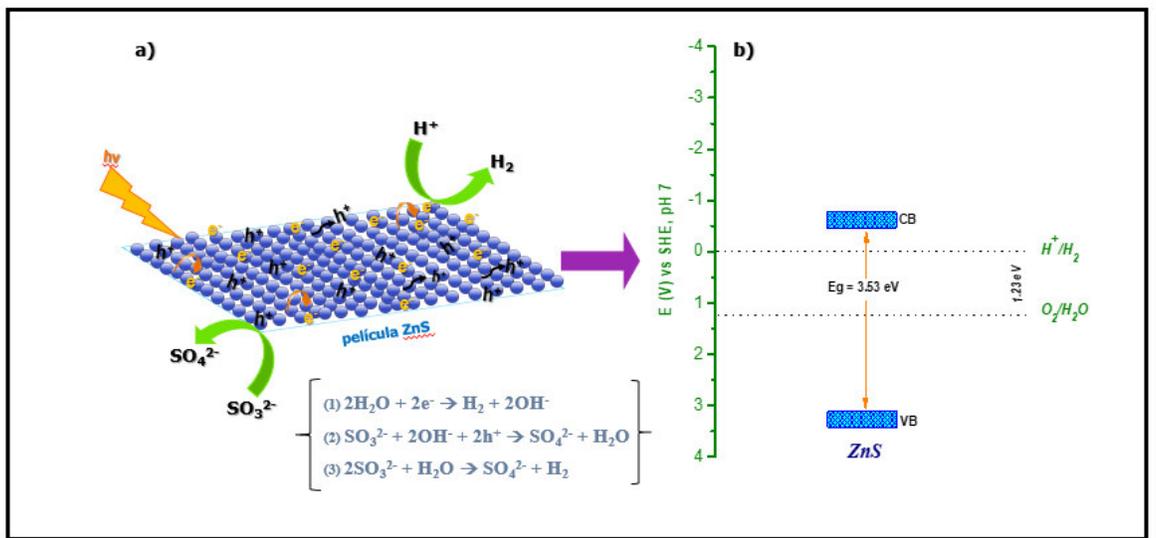


Figura 3.30. Diagrama que ilustra el proceso de transferencia de carga en película de ZnS (a) y esquema de estructura de banda electrónica de ZnS (b).

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.

4.1 Conclusiones

A partir de la discusión de los resultados presentados en la sección previa, se tienen las siguientes conclusiones.

- ❖ La obtención de películas de ZnS con excelente adherencia y sobresalientes propiedades ópticas fue posible mediante la técnica *baño químico*. Las películas fueron reproducibles, estables y presentaron actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno, por lo que se concluye que podrían reemplazar efectivamente al material en polvo.
- ❖ Se encontró que existe un espesor adecuado para cada una de las películas depositadas, en el caso de la película de ZnS el tiempo ideal para la generación de la película iridiscente es de 3 horas, para el caso de la película de ZnO el depósito por spin coating con las condiciones ya mencionadas y el depósito por duplicado, presentó las mejores propiedades eléctricas y generó la mayor cantidad de hidrógeno.

- ❖ La adición de yodo metálico (0.1% peso) sobre el ZnS permitió la adherencia del metal sin la saturación y pérdida de la película, y el depósito posterior de ZnO, exhibieron una mejora en la actividad fotocatalítica de ésta. Ello al existir un cambio en el nivel de Fermi aparente del sistema que favorece la transferencia de los electrones fotogenerados del semiconductor hacia el metal y posteriormente el semiconductor, generando sitios activos para la producción de H₂, disminuyendo la recombinación de las cargas.

- ❖ El dopaje con yodo metálico promueve la actividad fotocatalítica, ya que la cantidad de H₂ producido por la película heteroestructura ZnS/ZnO se vio incrementada 4 veces. Lo anterior debido a la transferencia de carga que tiene lugar en la interfase de ambos semiconductores, la cual agiliza el transporte de los electrones de una banda de conducción a otra, disminuyendo la posibilidad de recombinación.

- ❖ Se encontró que, en general, a una menor cantidad de co-catalizador (yodo) impregnado se favorece la actividad fotocatalítica, decreciendo ésta al aumentar tal cantidad. Lo anterior a causa de que una mayor cantidad de co-catalizador impregnado genera una aglomeración de partículas sobre la película, obstaculizando la absorción de la radiación incidente.

- ❖ Las películas que contienen ZnS aislado o dentro de la mostraron la mayor fotoactividad, sin el uso de algún agente de sacrificio, debido a la generación de diversas especies durante la reacción.
- ❖ La recuperación y actividad del catalizador después de tres ciclos (3 horas/ ciclo), permiten considerar al ZnS y ZnS-I/ZnO como material prometedor en la producción fotocatalítica de hidrógeno.
- ❖ El ZnS como película delgada debido a sus propiedades ópticas (absorción de luz visible entre otros) y la regeneración de las especies presentes en la superficie, promete ser un posible protector solar, además un excelente fotocatalizador.

4.2 Recomendaciones

Se recomienda:

- ❖ Variar la cantidad de películas colocadas en el reactor para producción de H₂ con el objetivo de encontrar la cantidad óptima de las mismas.
- ❖ Diseñar un reactor para producción de H₂ que sea específico para reacciones de fotocatálisis utilizando materiales soportados.

- ❖ Explorar las condiciones de temperatura, presión, potencia de la lámpara y agitación en la reacción de fotocatalisis para la producción de H₂.
- ❖ Probar métodos alternos de depósito de ZnS que permitan su depósito sobre sustratos plásticos.

REFERENCIAS

1. International Energy Agency. Excerpt from: Electricity Information 2015. A: *Electricity Information 2015*. 2015. 2015, p. 894. ISBN 978-92-64-23889-3.
2. Lewis, N.S.. i Nocera, D.G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. A: *Proceedings of the National Academy of Science*. 2006, Vol. 103, núm. 43, p. 15729-15735. DOI 10.1073/pnas.0603395103.
3. Pachauri, R.K. et al. Climate Change 2014 Synthesis Report. A: [en línia]. Geneva: 2014. ISBN 9789291691432. Disponible a: http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full.pdf.
4. Solomon, S. et al. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. A: *Proceedings of the National Academy of Science*. 2009, Vol. 106, núm. 6, p. 1704-1709. DOI 10.1073/pnas.0812721106.
5. Jodra, L.G. El hidrógeno, combustible del futuro. A: *Rev.R.Acad. Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)* [en línia]. 2005, Vol. 99, p. 49-67. Disponible a: <http://www.rac.es/ficheros/doc/00447.pdf>.
6. Ahmad, H. et al. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. A: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [en línia]. Elsevier, 2015, Vol. 43, p. 599-610. ISSN 13640321. DOI 10.1016/j.rser.2014.10.101. Disponible a: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114009265>.
7. Liao, C.-H., Huang, C.-W. i Wu, J.C.S. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. A: *Catalysts*. 2012, Vol. 2, núm. 4, p. 490-516. ISSN 2073-4344. DOI 10.3390/catal2040490.

- 8.** D. Bao et al., “ZnO/ZnS Heterostructured Nanorod Arrays and Their Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 36, pp. 12728–12734, 2015
- 9.** Maeda, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. A: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [en línia]. Elsevier B.V., 2011, Vol. 12, núm. 4, p. 237-268. ISSN 13895567. DOI 10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001. [Consulta: 13 juliol 2014]. Disponible a: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556711000505>.
- 10.** Chen, X. et al. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. A: *Chemical reviews* [en línia]. 2010, Vol. 110, núm. 11, p. 6503-70. ISSN 1520-6890. DOI 10.1021/cr1001645. Disponible a: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21062099>.
- 11.** Fujishima, A. i Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. A: *Nature*. 1972, Vol. 238, núm. 5358, p. 37-38. ISSN 0028-0836. DOI 10.1038/238037a0.
- 12.** Bard, A.J. Bard.pdf. A: *Journal of Photochemistry*. 1979, Vol. 10, núm. 1, p. 59-75. DOI 10.1016/0047-2670(79)80037-4.
- 13.** Ma, Y. et al. Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations. A: *Chemical Reviews* [en línia]. 2014, Vol. 114, p. 9987-10043. ISSN 0009-2665. DOI 10.1021/cr500008u. Disponible a: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25098384> <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr500008u>.
- 14.** Ni, M. et al. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. A: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

2007, Vol. 11, núm. 3, p. 401-425. ISSN 13640321. DOI 10.1016/j.rser.2005.01.009.

15. Ismail, A.A. i Bahnemann, D.W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. A: *Solar Energy Materials and Solar Cells* [en línia]. Elsevier, 2014, Vol. 128, p. 85-101. ISSN 09270248.

DOI 10.1016/j.solmat.2014.04.037. Disponible a:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092702481400261X>.

16. Kudo, A. i Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. A: *Chem. Soc. Rev.* [en línia]. 2009, Vol. 38, núm. 1, p. 253-278. ISSN 0306-0012. DOI 10.1039/B800489G. Disponible a: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B800489G>.

17. A. Ebrahimi, A. Sarrafi, and M. Tahmooresi, "Methane and hydrogen production from carbon dioxide by ZnS, CuS, and CuS doped ZnS nanophotocatalyst deposited on montmorillonite," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 39, no. 7, pp. 680–686, 2017.

18. Y. Yoshida, M. Matsuoka, S. C. Moon, H. Mametsuka, E. Suzuki y M. Anpo, *Res. Chem. Intermed.*, 2000, 26, 567.

19. Kato, H. i Kudo, A. Photocatalytic water splitting into H₂ and O₂ over various tantalate photocatalysts. A: *Catalysis Today* [en línia]. 2003, Vol. 78, p. 561-569. ISSN 09205861. DOI 10.1016/S0920-5861(02)00355-3. Disponible a: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586102003553>.

20. S. K. Apte et al., "A novel template free, one pot large scale synthesis of cubic zinc sulfide nanotriangles and its functionality as an efficient photocatalyst for hydrogen production and dye degradation," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 48, p. 19241, 2011.

21. G. Wang et al., "Synthesis and characterization of ZnS with controlled amount of S vacancies for photocatalytic H₂ production under visible light," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 8544, 2015.

- 22.** Matsumoto, Y. et al. Electrochemical approach to evaluate the mechanism of photocatalytic water splitting on oxide photocatalysts. A: *Journal of Solid State Chemistry*. 2004, Vol. 177, p. 4205-4212. ISSN 00224596. DOI 10.1016/j.jssc.2004.08.001.
- 23.** Xingxing Gao, Jian Wang, Jianglong Yu, Hongbo Xu, Novel ZnO-ZnS nanowire arrays with heterostructures and enhanced photocatalytic properties, *CrystEngComm*, 30/07/2015 10:19:35. DOI:10.1039.
- 24.** Charles Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido, REVERTE, 3ra. edición, p. 656-660. ISBN9788429143171.
- 25.** Jayeeta Lahiri, Matthias Batzill, Surface Functionalization of ZnO Photocatalysts with Monolayer ZnS, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 4304-4307
- 26.** R. Sánchez-Tovar, R. M. Fernández-Domene, M. T. Montañés, A. Sanz-Marco and J. García-Antón, ZnO/ZnS heterostructures for hydrogen production by photoelectrochemical water splitting, *RSC Adv.*, 2016, DOI: 10.1039/C6RA03501A.
- 27.** Torres-Martínez, L.M. et al. Enhanced photocatalytic water splitting hydrogen production on RuO₂/La:NaTaO₃ prepared by sol-gel method. A: *Catalysis Communications*. 2010, Vol. 12, núm. 4, p. 268-272. ISSN 15667367. DOI 10.1016/j.catcom.2010.09.032.
- 28.** Iwase, A., Kato, H. i Kudo, A. Nanosized Au Particles as an Efficient Cocatalyst for Photocatalytic Overall Water Splitting. A: *Catalysis Letters* [en línea]. 2006, Vol. 108, núm. 1-2, p. 7-10. ISSN 1011-372X. DOI 10.1007/s10562-006-0030-1. [Consulta: 7 gener 2015]. Disponible a: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-006-0030-1>.
- 29.** J. Zhang, Y. Wang, J. Zhang, Z. Lin, F. Huang, and J. Yu, “Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production Activities of Au- Loaded ZnS Flowers,” 2013.

- 30.** M. H. Hsu, C. J. Chang, and H. T. Weng, “Efficient H₂ Production Using Ag₂S-Coupled ZnO@ZnS Core-Shell Nanorods Decorated Metal Wire Mesh as an Immobilized Hierarchical Photocatalyst,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 3, pp. 1381–1391, 2016.
- 31.** Dholam, R. et al. Physically and chemically synthesized TiO₂ composite thin films for hydrogen production by photocatalytic water splitting. A: *International Journal of Hydrogen Energy* [en línea]. Elsevier Ltd, 2008, Vol. 33, núm. 23, p. 6896-6903. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2008.08.061. [Consulta: 7 gener 2015]. Disponible a: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319908011208>.
- 32.** S. K. Apte *et al.*, “A novel template free, one pot large scale synthesis of cubic zinc sulfide nanotriangles and its functionality as an efficient photocatalyst for hydrogen production and dye degradation,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 48, p. 19241, 2011.
- 33.** Zhou, X. et al. A facile route for the preparation of morphology-controlled NaTaO₃ films. A: *Applied Surface Science*. 2008, Vol. 255, p. 2803-2807. ISSN 01694332. DOI 10.1016/j.apsusc.2008.08.024.
- 34.** Navarro Yerga, R.M. et al. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation. A: *ChemSusChem* [en línea]. 2009, Vol. 2, núm. 6, p. 471-485. ISSN 18645631. DOI 10.1002/cssc.200900018. Disponible a: <http://doi.wiley.com/10.1002/cssc.200900018>.
- 35.** Hong, S.J. et al. Heterojunction BiVO₄/WO₃ electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. A: *Energy & Environmental Science* [en línea]. 2011, Vol. 4, núm. 5, p. 1781. ISSN 1754-5692. DOI 10.1039/c0ee00743a. Disponible a: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0ee00743a>.
- 36.** Li, Y. et al. Formation of multilayer-Eosin Y-sensitized TiO₂ via Fe³⁺ coupling

for efficient visible-light photocatalytic hydrogen evolution. A: *International Journal of Hydrogen Energy* [en línia]. Elsevier Ltd, 2009, Vol. 34, núm. 14, p. 5629-5636. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2009.05.100. Disponible a: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319909008337>
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909008337>.

37. Dholam, R. et al. Efficient indium tin oxide/Cr-doped-TiO₂ multilayer thin films for H₂ production by photocatalytic water-splitting. A: *International Journal of Hydrogen Energy* [en línia]. Elsevier Ltd, 2010, Vol. 35, núm. 18, p. 9581-9590. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2010.06.097. Disponible a: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910012784>.

38. Nasr, C., Kamat, P. V i Hotchandani, S. Photoelectrochemistry of composite semiconductor thin films. Photosensitization of the SnO₂/TiO₂ coupled system with a ruthenium polypyridyl complex. A: *Journal of Physical Chemistry B* [en línia]. 1998, Vol. 102, núm. 97, p. 10047-10056. ISSN 1089-5647. DOI 10.1021/jp983021c. Disponible a: <Go to ISI>://WOS:000077464500041.

39. Takahashi, M. et al. Enhanced photocurrent in thin film TiO₂ electrodes prepared by sol-gel method. A: *Thin Solid Films*. 2001, Vol. 388, núm. 1-2, p. 231-236. ISSN 00406090. DOI 10.1016/S0040-6090(01)00811-2.

40. Dholam, R., Patel, N. i Miotello, a. Efficient H₂ production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO₂ multilayer thin film photocatalyst. A: *International Journal of Hydrogen Energy* [en línia]. Elsevier Ltd, 2011, Vol. 36, núm. 11, p. 6519-6528. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2011.03.028. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.028>.

41. J. Liebig. *Ann. Pharma.* 14:124, 1835.

42. G. Hodes. Chemical Solution deposition of semiconductor film, Marccek Dekker, Inc. New York, Basel 2003. ^[1]_{SEP}

43. T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides. Q. Wu, J. Brit, Wang. *J. Appl. Phys* 70:7608, 1991. 
44. C. Xing, Y. Zhang, W. Yan, and L. Guo, “Band structure-controlled solid solution of Cd_{1-x}Cd_{1-x} Zn_xSZn_xS photocatalyst for hydrogen production by water splitting,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 2018–2024, 2006.
45. C. J. Chang, K. L. Huang, J. K. Chen, K. W. Chu, and M. H. Hsu, “Improved photocatalytic hydrogen production of ZnO/ZnS based photocatalysts by Ce doping,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 55, pp. 82–89, 2015.
46. J. Wang, H. F. Luo, T. Chen, y Z. H. Yuan, “A facile shape-selective growth of ZnO nanotips and graded nanowires from its oriented nanorods in a saturated ZnS solution”, *Nanotechnology*, Vol. 21 (2010), 505603 (6pp)
47. Escobedo Morales, A., Sánchez Mora, E. i Pal, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. A: *Revista Mexicana de Fisica S* [en línea]. 2007, Vol. 53, núm. 5, p. 18-22. Disponible a: http://www.researchgate.net/publication/229050010_Use_of_diffuse_reflectance_spectroscopy_for_optical_characterization_of_unsupported_nanostructures/file/79e41507eead49bb27.pdf.
48. Hollas, J.M. *Modern Spectroscopy*. John Wiley& Sons Ltd., 2004. ISBN ISBN 0 470 84415 9.
49. Naseri, N., Sangpour, P. i Moshfegh, A.Z. Visible light active Au:TiO₂ nanocomposite photoanodes for water splitting: Sol-gel vs. sputtering. A: *Electrochimica Acta* [en línea]. 2011, Vol. 56, núm. 3, p. 1150-1158. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2010.10.080. Disponible a: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610014805>.

50. Bott, A.W. Electrochemistry of Semiconductors. A: *Current Separations*. 1998, Vol. 17, núm. 3, p. 87-91.

51. Ida, S. et al. Photoelectrochemical hydrogen production from water using p-type and n-type oxide semiconductor electrodes. A: *Electrochimica Acta* [en línia]. Elsevier Ltd, 2012, Vol. 82, p. 397-401. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2012.03.174. Disponible a: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468612005695>.

52. Lv, J.J. et al. Monodisperse Au-Pd bimetallic alloyed nanoparticles supported on reduced graphene oxide with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction. A: *Electrochimica Acta* [en línia]. Elsevier Ltd, 2014, Vol. 136, p. 521-528. ISSN 00134686. DOI 10.1016/j.electacta.2014.05.138. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.138>.

53. P. Roy et al. Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1912–1917.

54. Wu, A. et al. ZnO-dotted porous ZnS cluster microspheres for high efficient, Pt-free photocatalytic hydrogen evolution. *Sci. Rep.* 5, 8858; DOI:10.1038/srep08858 (2015)

55. Mohamed, R.M. i Baeissa, E.S. Environmental remediation of aqueous nitrate solutions by photocatalytic reduction using Pd/NaTaO₃ nanoparticles. A: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [en línia]. The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, Vol. 20, núm. 4, p. 1367-1372. ISSN 1226086X. DOI 10.1016/j.jiec.2013.07.020. [Consulta: 7 gener 2015]. Disponible a: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X13003316>.

56. Wang, H. et al. Nickel nanoparticles modified CdS – A potential photocatalyst for hydrogen production through water splitting under visible light irradiation. A:

International Journal of Hydrogen Energy [en línea]. Elsevier Ltd, 2015, Vol. 40, núm. 1, p. 340-345. ISSN 03603199. DOI 10.1016/j.ijhydene.2014.11.005. Disponible a: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319914030791>.

57. Chai, J. et al. Hollow flower-like AuPd alloy nanoparticles: One step synthesis, self-assembly on ionic liquid-functionalized graphene, and electrooxidation of formic acid. A: *Journal of Materials Chemistry*. 2011, Vol. 21, p. 17922. ISSN 0959-9428. DOI 10.1039/c1jm13631c.

58. W. Vallejo, M. Hurtado, G. Gordillo. Kinetic study on Zn(O,OH)S thin films deposited by chemical bath deposition. *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5610–5616

59. Dong Hyeop Shina, Liudmila Larina. Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ solar cell with ZnS/CdS double layer as an alternative buffer. *Current Applied Physics* 10 (2010) S142–S145

60. Subramanian, V., Wolf, E.E. i Kamat, P. V. Catalysis with TiO₂ / Gold Nanocomposites . Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. A: *Journal of American Chemical Society*. 2004, Vol. 126, p. 4943-4950. DOI 10.1021/ja0315199.

61. D. B. Mitzi, O. Gunawan, K. Teodor, K. Wang, S. Guha, The path towards a highperformance solution-processed kesterite solar cell, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1421 –1436

62. A. Vante, Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones. Vol. Ib. Buenos Aires: s. e., 2013.

63. Su, R. et al. Designer Titania-Supported Au-Pd Nanoparticles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production. A: *ACS Nano*. 2014, Vol. 8, núm. 4, p. 3490-3497. DOI 10.1021/nn500963m.

- 64.** Tafalla, D. et al. Kinetic Approach to the Photocurrent Transients in Water Photoelectrolysis at n-TiO₂ Electrodes. II. Analysis of the Photocurrent-Time Dependence. *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137, 1810–1815.
- 65.** Kudo, A. i Kato, H. Effect of lanthanide-doping into NaTaO₃ photocatalysts for efficient water splitting. A: *Chemical Physics Letters*. 2000, Vol. 331, p. 373-377.
- 66.** Zhang, Z. i Yates, J.T. Band bending in semiconductors: Chemical and physical consequences at surfaces and interfaces. A: *Chemical Reviews*. 2012, Vol. 112, núm. 10, p. 5520-5551. ISSN 00092665. DOI 10.1021/cr3000626.
- 67.** Subramanian, V., Wolf, E. i Kamat, P. V. Semiconductor-metal composite nanostructures. To what extent do metal nanoparticles improve the photocatalytic activity of TiO₂ films? A: *Journal of Physical Chemistry B*. 2001, Vol. 105, núm. 46, p. 11439-11446. ISSN 10895647. DOI 10.1021/jp011118k.
- 68.** Jang, J.S. et al. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. A: *Catalysis Today* [en línia]. Elsevier B.V., 2012, Vol. 185, núm. 1, p. 270-277. ISSN 0920-5861. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.008>. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2011.07.008> \n <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058611100527X>.