



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería

“Producción de Hidrógeno en Sistemas de CdS-MoS₂ Dispersados en Grafeno”

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería, línea terminal en Nanotecnología

Presenta:

Ing. Jorge Rosas Flores

Dirigido por:

Dr. Rufino Nava Mendoza

Dr. Rufino Nava Mendoza
Presidente


Firma

Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz
Secretario


Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
Vocal



Firma

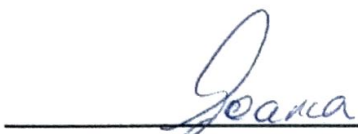
Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández
Suplente


Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Suplente


Firma


Dr. Aureljo Domínguez González
Director de la Facultad


Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

RESUMEN

En este proyecto de investigación, se desarrollaron las metodologías experimentales tanto para la síntesis de grafeno como para la síntesis de una serie de fotocatalizadores de CdS-MoS₂ sin soportar (con diferentes cantidades de MoS₂) y soportados en grafeno. El grafeno se sintetizó mediante la exfoliación de hojuelas de grafito, utilizando etanol como solvente, un surfactante como cuña molecular y radiación ultrasónica de alta frecuencia como medio de energía. Los fotocatalizadores de CdS-MoS₂ sin soportar se prepararon por el método de precipitación, utilizando sulfuro de sodio como agente de sulfuración. La incorporación de los sulfuros de Cd y Mo en el grafeno, se realizó mediante la dispersión de los sulfuros de Cd y Mo utilizando radiación ultrasónica de alta frecuencia.

Tanto el grafeno como los fotocatalizadores de CdS-MoS₂ sin soportar y soportados en grafeno fueron caracterizados mediante las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77K, espectroscopía micro Raman, difracción de rayos-X, espectroscopía de UV-vis y microscopía electrónica de barrido de alta resolución.

Se encontró que el fotocatalizador con la más alta actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno fue el de CdS-MoS₂ con una carga de 7 % en peso de MoS₂. Precisamente, este fotocatalizador fue el que hasta el momento ha presentado la más alta capacidad de absorción de radiación visible en su espectro de UV-vis.

La fotoactividad de los materiales compuestos CdS-MoS₂-Grafeno en comparación con los materiales sin grafeno, fueron superiores, debido a la interacción de los semiconductores con la superficie altamente eléctrica del grafeno y a sus adecuadas propiedades texturales. De todos los fotocatalizadores estudiados, el sistema CdS-7%MoS₂-Grafeno presentó la más alta producción de hidrógeno ya que precisamente este material fue el que presentó mayor uniformidad en el diámetro de poro y una mayor área superficial.

(Palabras clave: Fotocatalizadores, Producción de hidrógeno, Fotólisis del agua, Nanocristales de CdS-MoS₂, Grafeno).

SUMMARY

In this research project, the experimental methodologies were developed for both graphene synthesis and for the synthesis of a series of unsupported (with different amounts of MoS₂) and graphene-supported CdS-MoS₂ photocatalysts. Graphene was synthesized by the exfoliation of graphite flakes, using ethanol as solvent, a surfactant as molecular wedge and high frequency ultrasonic radiation as energy medium. Photocatalysts of unsupported CdS-MoS₂ were prepared by the precipitation method, using sodium sulfide as the sulfiding agent. The incorporation of the sulphides of Cd and Mo in the graphene was made by dispersing the sulfides of Cd and Mo using high frequency ultrasonic radiation.

Both graphene and the unsupported and supported graphene CdS-MoS₂ photocatalysts were characterized by adsorption-desorption isotherms of N₂ at 77K, micro Raman spectroscopy, X-ray diffraction, UV-vis spectroscopy and scanning electron microscopy High resolution.

It was found that the photocatalyst with the highest photocatalytic activity in hydrogen production was that of CdS-MoS₂ with a loading of 7% by weight of MoS₂. Precisely, this photocatalyst was the one that has so far presented the highest visible radiation absorption capacity in its UV-vis spectrum.

La fotoactividad de los materiales compuestos CdS-MoS₂-Grafeno en comparación con los materiales sin grafeno, fueron superiores, debido a la interacción de los semiconductores con la superficie altamente eléctrica del grafeno y a sus adecuadas propiedades texturales. De todos los fotocatalizadores estudiados, el sistema CdS-7%MoS₂-Grafeno presentó la más alta producción de hidrógeno ya que precisamente este material fue el que presentó mayor uniformidad en el diámetro de poro y una mayor área superficial.

(Keywords: Photocatalysts, Hydrogen production, Water splitting, CdS-MoS₂ nanocrystals, Graphene.)

DEDICATORIAS

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

A mi Familia

Asesor

Amigos

A la UAQ por darme la oportunidad de estudiar en su programa de posgrado.

Al Dr. Rufino Nava Mendoza por la asesoría y el apoyo brindado en esta investigación.

Al Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz por su apoyo en la caracterización del material sintetizado en esta investigación.

Al ICP-CSIC de España por el apoyo en las pruebas de fotoactividad de los materiales sintetizados en esta investigación.

A CONACYT por el financiamiento de becas nacionales 2014 segundo periodo (290915)

Tabla de Contenido

1	INTRODUCCIÓN	13
1.1	HIDRÓGENO.....	14
1.1.1	<i>Hidrógeno como fuente de energía</i>	<i>14</i>
1.2	MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO	15
1.2.1	<i>A partir de hidrocarburos</i>	<i>15</i>
1.2.2	<i>Carbón</i>	<i>20</i>
1.2.3	<i>Producción de Hidrógeno por flujo de residuos</i>	<i>21</i>
1.2.4	<i>Obtención de hidrógeno a partir de agua</i>	<i>22</i>
1.3	PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE SEMICONDUCTORES	24
1.4	COCATALIZADORES.....	25
1.5	GRAFENO	29
1.5.1	<i>Nanoestructuras de carbono</i>	<i>29</i>
1.5.2	<i>Producción de grafeno y sus derivados</i>	<i>30</i>
1.5.3	<i>Propiedades del grafeno</i>	<i>32</i>
1.5.4	<i>Aplicaciones del grafeno</i>	<i>34</i>
2	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	37
2.1	HIPÓTESIS.....	37
2.2	OBJETIVO GENERAL.....	38
2.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
3	METODOLOGÍA.....	39
3.1	SÍNTESIS DE LOS MATERIALES	39
3.1.1	<i>Materiales y reactivos.....</i>	<i>39</i>
3.1.2	<i>Grafeno.....</i>	<i>39</i>
3.1.3	<i>CdS.....</i>	<i>40</i>
3.1.4	<i>Materiales compuestos CdS- MoS₂</i>	<i>41</i>
3.1.5	<i>Sistemas CdS-grafeno-MoS₂</i>	<i>43</i>
3.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CdS, CdS- MoS ₂ Y CdS-GRAFENO-MOS ₂	44
3.2.1	<i>UV-VIS.....</i>	<i>44</i>

3.2.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR POLVOS (XRD)	45
3.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	46
3.2.4	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K	48
3.2.5	Espectroscopia micro Raman	50
3.2.6	Actividad fotocatalítica	51
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
4.1	GRAFENO Y GRAFITO	53
4.1.1	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	53
4.1.2	Espectroscopia Micro-Raman	55
4.2	CdS, CdS-MoS ₂ Y CdS-MoS ₂ -GRAFENO.....	58
4.2.1	Espectroscopia Micro-Raman	58
4.2.2	Difracción de Rayos-X	61
4.2.3	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K	64
4.2.4	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés)	69
4.2.5	Espectroscopia de reflectancia difusa UV- Vis	72
4.2.6	Determinación de la Energía de Banda Prohibida (Band Gap Energy) de los fotocatalizadores	74
4.2.7	Actividad fotocatalítica	77
5	CONCLUSIONES	84
6	REFERENCIAS	86

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.1 El diagrama muestra el principio básico de la separación de la molécula del agua en la fotólisis, con la radiación los electrones (e^-) de la capa de valencia (VB) son excitados a la capa de conducción (CB) dejando huecos (h^+) en VB</i>	25
<i>Figura 1.2 Comportamiento conjunto de ambos materiales, CdS captura la luz y genera potencial electroquímico excitado y MoS₂ genera H₂ catalítico.</i>	28
<i>Figura 1.3 Línea del tiempo en el descubrimiento de las estructuras del carbono.</i>	30
<i>Figura 1.4 Estructura del grafeno, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido.</i>	32
<i>Figura 1.5 Estructura de la red de grafeno.</i>	33
<i>Figura 3.1 Síntesis de grafeno por exfoliación en fase líquida</i>	40
<i>Figura 3.2 Síntesis de los materiales compuestos CdS-MoS₂</i>	42
<i>Figura 3.3 Síntesis de los materiales compuestos CdS- Grafeno -MoS₂</i>	43
<i>Figura 3.4 Equipo de espectroscopía UV-Vis Varian Cary 3.</i>	45
<i>Figura 3.5 Difractómetro de Rayos X por polvos</i>	46
<i>Figura 3.6 Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM)</i>	47
<i>Figura 3.7 Microscopio de barrido JEOL JSM-6390L</i>	48
<i>Figura 3.8 Isotermas de Adsorción según la clasificación de la IUPAC</i>	49
<i>Figura 3.9 Clasificación de los distintos tipos de histéresis de la IUPAC</i>	50
<i>Figura 3.10 Esquema para la evaluación de la actividad fotocatalítica</i>	52
<i>Figura 4.1 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis</i>	54
<i>Figura 4.2 Modos de vibración característicos de las bandas G, D y 2D del Grafeno</i>	56
<i>Figura 4.3 Raman de grafeno y grafito</i>	56
<i>Figura 4.4 Espectro Raman del grafeno</i>	57
<i>Figura 4.5 a) banda 2D del Grafeno obtenido en este estudio para excitación de 633 nm, b) evolución de la banda 2D en función del número de láminas para excitaciones de 514 y 633 nm (Ferrari A. C., 2006 y 2007).</i>	58
<i>Figura 4.6 Espectro Raman de los fotocatalizadores de CdS-MoS₂.</i>	59
<i>Figura 4.7 Espectros Raman de los fotocatalizadores soportados en grafeno.</i>	61
<i>Figura 4.8 Patrones de difracción de rayos-X de los fotocatalizadores.</i>	62
<i>Figura 4.9 Comparación de los Patrones de difracción de CdS, CdS-7% MoS₂ y CdS-7% MoS₂-Grafeno</i>	63
<i>Figura 4.10 Isotermas de Adsorción-Desorción de N₂ de los fotocatalizadores</i>	65
<i>Figura 4.11 Distribución del tamaño de poro.</i>	67

<i>Figura 4.12 Imágenes SEM, a) CdS-MoS₂ 2%, b) CdS-MoS₂ 5%, c) CdS-MoS₂ 7% y d) CdS-MoS₂ 9%</i>	70
<i>Figura 4.13 Imágenes SEM, a) CdS-MoS₂ 7% y b) CdS-MoS₂ 7% / G</i>	71
<i>Figura 4.14 Gráfica de UV-Vis de los materiales puros MoS₂, CdS y de los materiales híbridos MoCdS con 2%, 5%, 7% y 9% en peso de MoS₂/CdS</i>	73
<i>Figura 4.15 Gráfica de UV-Vis de CdS-7%MoS₂ con y sin grafeno</i>	74
<i>Figura 4.16 Calculo de la λ para la determinación de la banda de energía prohibida (Band Gap) de los fotocatalizadores</i>	75
<i>Figura 4.17 Actividad fotocatalítica</i>	78
<i>Figura 4.18 Comparación de la actividad fotocatalítica de los materiales CdS y CdS-MoS₂ con y sin grafeno</i>	79
<i>Figura 4.19 Producción de H₂ en función del % en peso de MoS₂ en el material compuesto CdS-MoS₂</i>	80
<i>Figura 4.20. Energía de banda prohibida y producción de Hidrogeno de los fotocatalizadores con los diferentes % en peso de MoS₂</i>	82

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1 Propiedades texturales de los fotocatalizadores	68
Tabla 4.2 Band Gap cálculo para los diferentes fotocatalizadores	76
Tabla 4.3 Propiedades texturales, energía de Band Gap y Producción de hidrógeno	81
Tabla 4.4 Comparación de la producción de H ₂ a partir de agua bajo la irradiación de la luz visible con diferentes sistemas fotocatalíticos	83

1 INTRODUCCIÓN

Dado que el hidrógeno no se encuentra en estado puro naturalmente, es decir sin estar asociado a otro elemento, se requiere desarrollar conocimientos científicos y tecnológicos para su obtención. Éstos aportarían la metodología necesaria para la obtención del hidrógeno de manera limpia y barata.

La producción de H_2 a partir de la fotólisis del agua es parte del nuevo vector energético, tiene un costo aceptable y con un impacto ambiental sostenible. Su producción requiere de agua y libera oxígeno mientras que su uso requiere de oxígeno y libera vapor de agua; lo que significa un ciclo que, en principio, no compromete al medio natural.

Históricamente hemos optado por combustibles con menor contenido de carbón y mayor contenido de H_2 por ser más fáciles de transportar, más limpios y con mayor densidad energética. Pasamos del carbón mineral al petróleo, luego al gas natural y ahora nos dirigimos inexorablemente al H_2 puro, que no contiene carbón ni genera contaminantes. El desarrollo de una economía energética basada en el hidrógeno daría mayor autonomía y competitividad a todo el abanico de las llamadas fuentes de energía renovables.

Romper la molécula de agua con una energía renovable tan simple como la radiación solar sin la necesidad de otras transformaciones, es teórica y técnicamente posible, y económicamente viable. Por lo que es necesario desarrollar un semiconductor fotocatalíticamente estable a la luz solar, que permita el rompimiento de la molécula del agua y para la generación de hidrógeno de manera eficiente.

El establecer y determinar la relación funcional entre el tamaño, estructura y propiedades electrónicas de las nanopartículas de CdS y de MoS₂ soportadas en la superficie de grafeno por un lado y su eficiencia foto-catalítica por el otro, permitirá profundizar en los conocimientos acerca de la naturaleza y estabilidad de los sitios catalíticamente foto-activos. Los conocimientos generados por los estudios propuestos tienen gran importancia en la creación de bases científicas para el diseño de mejores foto-catalizadores para la producción de hidrógeno.

1.1 Hidrógeno

El H₂ es un gas inodoro e incoloro, con un peso molecular de 2.016, es el elemento más ligero. Su densidad a temperatura estándar de presión es aproximadamente 14 veces menor que la del aire (0.08376 Kg/m³). Tiene el mayor contenido energético por unidad de masa de todos los combustibles, mayor valor calórico es 141.9 MJ/Kg, casi tres veces más alto que la gasolina (Yves, 2007).

El H₂ es el elemento más común en el universo y a pesar de eso no se encuentra de manera pura, se combina con carbono y otros elementos en los combustibles fósiles, con el oxígeno para formar agua entre otros.

1.1.1 Hidrógeno como fuente de energía

Actualmente la demanda de energía, junto con el aumento de las alarmas del entorno debido a las emisiones de gases de efecto invernadero ha promovido en todo el mundo el trabajo de investigación sobre la utilización de fuentes de energía renovables. Como vector energético prometedor, el hidrógeno podría ser una solución para almacenar y transportar energía renovable en una forma química. De hecho, el hidrógeno puede convertirse de manera eficiente en electricidad mediante pilas de combustible. Así, la energía de hidrógeno puede ayudar a resolver el problema de las emisiones de gases de efecto invernadero que resulta en el calentamiento global y la tensión en el suministro de combustibles fósiles y de

precios siempre que el hidrógeno sea producido por procesos limpios relacionados con la energía renovable. (Lan Xiao, 2012).

Existen cuatro razones importantes por las cuales se puede considerar al hidrógeno como una buena fuente de energía.

- Es el elemento más abundante y existe tanto en agua y la biomasa.
- Tiene un rendimiento de alta energía (141.9 MJ/g) en comparación con otros combustibles como la gasolina (40 kJ/g)
- Amistoso con el medio ambiente debido a que su uso final no producirá contaminantes, gases de efecto invernadero, ni efectos adversos en el medio ambiente.
- Puede ser almacenado en forma gaseosa, líquida o hidruro de metal y puede ser distribuido a través de grandes distancias mediante tuberías o camiones cisterna. (Chi-Hung Liao, 2012).

1.2 Métodos de producción de hidrógeno

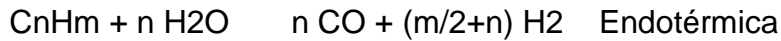
1.2.1 A partir de hidrocarburos

Existen varias maneras de obtener H₂ a partir de hidrocarburos. Algunos de ellos son los siguientes:

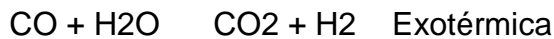
1.2.1.1 Reformado con vapor (SR)

En este proceso ocurren dos reacciones. En la primera, el hidrocarburo se transforma en hidrógeno y monóxido de carbono. En la segunda, se produce hidrógeno adicional a partir del monóxido de carbono obtenido en la primera reacción (Konstantopoulou P., 2005) (N.Z. Muradova, 2005).

Durante la primera reacción, el hidrocarburo se mezcla con vapor de agua a temperaturas elevadas, entre 700°C y 900°C y se hace pasar a través de un catalizador compuesto normalmente a base de Ni o metales nobles, llevándose a cabo la siguiente reacción (Huertas C., 2007):



De forma general, y no exclusivamente asociado a este método de reformado, se puede obtener hidrógeno adicional mediante una reacción de desplazamiento del monóxido de carbono con vapor de agua a una temperatura más baja (Steve Harvey, 2010). La reacción es la siguiente:



Es necesario trabajar a una presión moderada, en torno a 20 bar. El calor necesario para llevar a cabo la reacción se obtiene de un quemador incorporado al reformador. Para que este método opere en condiciones óptimas es preferible que el hidrocarburo esté en forma gaseosa y libre de impurezas (azufre entre otras) que pudiesen desactivar el catalizador. Aun así, se está investigando soluciones para operar con queroseno líquido en el reformador de vapor (Huertas C., 2007).

El monóxido de carbono obtenido como subproducto deteriora el catalizador del ánodo de la pila de combustible, por lo que disminuye su concentración por debajo de los 20 ppm. Esto se logra pasando la corriente de salida por un lecho catalítico selectivo a CO (Huertas C., 2007).

Los catalizadores basados en níquel se envenenan fácilmente por los sulfuros del combustible, por lo que, en el método tradicional de SR, aguas arriba es necesario colocar un sistema para eliminar el H₂S. Una manera de hacerlo es mediante el uso de un lecho absorbente de algún óxido metálico de forma que se reduzcan al máximo los niveles de sulfuros presentes en la alimentación. Este proceso aumenta el costo y la complejidad del proceso (Huertas C., 2007).

Para que el procesador de fuel opere de forma eficiente es necesario controlar la razón vapor de agua / carbono en la alimentación. El tamaño actual de estos reactores es grande (normalmente son tubos de 10-20 cm de diámetro y varios metros de largo), lo que los hace económicamente viable para la producción de H₂ a escala comercial. Este es el método de obtención de H₂ que más se usa en la industria petroquímica, con un rendimiento entre 70-90% (Huertas C., 2007).

Pero para poder usarlo junto a las pilas de combustible, que por definición han de ser compactas y de poco peso, es necesario que los reactores tengan un tamaño menor.

1.2.1.2 Oxidación Parcial no catalítica (POX)

Este método fue desarrollado por Texaco y Shell en 1955 y 1956, respectivamente. En él, el hidrocarburo se mezcla con el oxígeno, y posteriormente esta mezcla se calienta, y se quema dentro del reactor. Al operar en ausencia de un catalizador las temperaturas de operación son superiores a 1100°C (Huertas C., 2007) (Konstantopoulou P., 2005) (M. Momirlana, 2002) (N.Z. Muradova, 2005). La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:

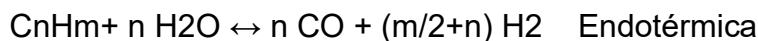


El calor necesario para llevar a cabo la reacción se aporta, normalmente, por la oxidación de una parte del fuel de entrada. Los productos principales son CO y H₂, y se obtienen como subproductos se obtienen CO₂ y H₂O, de modo que la composición de la corriente gaseosa de salida vendrá definida por el equilibrio termodinámico (Huertas C., 2007) (N.Z. Muradova, 2005) (M. Momirlana, 2002).

La eficiencia de esta reacción es relativamente elevada, pero es menos eficiente que el reformado por vapor, debido a que opera a elevadas temperaturas y existe el problema de la recuperación del calor. En este método de reformado no es necesario que haya una desulfuración previa del hidrocarburo, sin embargo, tiene unos costos de inversión y operación elevados ya que opera con oxígeno puro (Huertas C., 2007).

1.2.1.3 Oxidación Parcial catalítica (CPOX)

El método se basa en la combustión incompleta del hidrocarburo en presencia de vapor de agua (A. Midillia, 2005). El vapor de agua reacciona con la alimentación, de modo que, controlando las cantidades, se puede controlar la temperatura de reacción. Lo anterior es posible puesto que la reacción de oxidación es exotérmica y la reacción con el vapor de agua endotérmica (Huertas C., 2007).



La oxidación parcial se refiere a la conversión exotérmica de hidrocarburos pesados. Las cantidades de oxígeno y vapor de agua se pueden controlar para que la reacción ocurra sin necesidad de aporte de energía externa (Konstantopoulou P., 2005).

La oxidación parcial presenta ventajas con respecto al reformado por vapor. En primer lugar, utiliza aire en vez de vapor, y la reacción que se lleva a cabo es exotérmica, con lo que no se requiere aporte de energía externa durante el proceso. En contraparte, se produce una menor cantidad de H₂. La relación molar estequiométrica H₂/CO de la reacción de oxidación parcial es 2, mientras que la de reformado por vapor es 3. La oxidación parcial ha sido objeto de investigación en los últimos años de empresas fabricantes de pilas de combustible, esto con la finalidad de ser aplicada por la industria del automóvil para el reformado in situ de hidrocarburos. No obstante, este método presenta muchos problemas en cuanto a desactivación de catalizadores, recuperación del calor residual y la excesiva dilución que introduce el trabajar con aire como agente oxidante. El tipo de catalizador más comúnmente usado es el compuesto por metales nobles sobre un lecho cerámico. El empleo del catalizador hace que se dé la reacción de reformado a menores temperaturas que la oxidación parcial no catalítica (POX) (Huertas C., 2007).

1.2.1.4 Reformado con Plasma

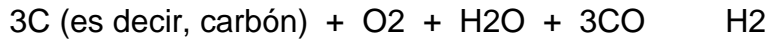
El reformado con plasma es un proceso desarrollado recientemente. En él se emplea un arco eléctrico para generar las elevadas temperaturas necesarias para reformar el gas. Las altas temperaturas evitan el uso de catalizadores. En el proyecto "A Plasma-Based Multi-Fuel Reformer" de la empresa Lynntech, Inc ha desarrollado para la Fuerza Aérea estadounidense, un reformador por plasma que utiliza como alimentación JP-8 (Jet Propulsion). La corriente saliente contiene entre un 80-90% de H₂, lo que aumenta la eficiencia y reduce el esfuerzo necesario para

purificar el H₂ que ha de entrar en la pila PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Además, propone la reutilización de la energía de los residuos de carbono, aumentando así la eficiencia (Huertas C., 2007).

1.2.2 Carbón

El Carbón puede ser convertido en gas de síntesis y metano, vía gasificación del carbón. El gas de síntesis consiste de hidrógeno y monóxido de carbono (Huertas C., 2007) (Konstantopoulou P., 2005) (N.Z. Muradova, 2005) (M. Momirlana, 2002).

Durante la gasificación, el carbón es inyectado a través de oxígeno y vapor (vapor de agua), mientras recibe calor (y en algunos casos a presión). Si el carbón se calienta por fuentes externas, el proceso se llama "allothermal", mientras que es llamado proceso "autotérmico" cuando el carbón se calienta a través de reacciones químicas exotérmicas que ocurren dentro del propio generador de gas (Huertas C., 2007). Es normal que el agente oxidante suministrado no sea suficiente para la oxidación completa (combustión) del combustible. Durante las reacciones mencionadas, las moléculas de oxígeno y el agua oxidan el carbón y producen una mezcla gaseosa de dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), vapor de agua (H₂O), y el hidrógeno molecular (H₂) (Algunos de los subproductos como el alquitrán, fenoles, etc también son posibles productos finales, dependiendo de la tecnología de gasificación utilizada) (Konstantopoulou P., 2005) (Huertas C., 2007). Este proceso se ha llevado a cabo in situ en las vetas de carbón natural (se refiere a la gasificación subterránea del carbón) y del carbón en refinerías. El producto final deseado suele ser gas de síntesis (es decir, una combinación de H₂+ CO) (Huertas C., 2007), pero el gas producido se puede refinar aún más para producir cantidades adicionales de H₂:



1.2.3 Producción de Hidrógeno por flujo de residuos

El H₂ se utiliza para la creación de amoníaco para fertilizantes a través del proceso de Haber (Huertas C., 2007) (Konstantopoulou P., 2005) (M. Momirlana, 2002) (N.Z. Muradova, 2005). El cual consiste en los siguientes pasos:

En primer lugar, el metano se limpia, para eliminar las impurezas de óxido de azufre y sulfuro de hidrógeno, los cuales envenenan el catalizador (Huertas C., 2007).

El metano limpio reacciona con vapor de agua sobre un catalizador de óxido de níquel. Este proceso se conoce como el reformado con vapor:



En segundo lugar, el reformado, se lleva a cabo con la adición de aire para convertir el metano que no reaccionó en el reformado con vapor (Huertas C., 2007).



Después, el cambio de reacción de agua a gas, produce más H₂ a partir de CO y vapor.



La mezcla de gases ahora se pasa a un equipo, el cual convierte la mayoría de las emisiones de CO en metano para el reciclaje:



Es necesario este último paso, ya que el monóxido de carbono (CO) envenena el catalizador (Huertas C., 2007).

1.2.4 Obtención de hidrógeno a partir de agua

El H₂ que se produce a escala industrial, es por medio de la electrólisis del agua (M. Momirlana, 2002). Si bien esto se puede hacer con unos pocos voltios en un aparato tan simple como un voltímetro de Hofmann, producciones a gran escala por lo general se basan en altas presiones y sistemas de alta temperatura para mejorar la eficiencia energética de la electrólisis (Huertas C., 2007). Algunos de los procesos experimentales incluyen la electrólisis a altas temperaturas (800 °C), de tal forma que gran parte de la energía necesaria para liberar el hidrógeno se suministra en forma de calor en lugar de electricidad. Se han estudiado varios agentes catalíticos para mejorar la eficiencia de la electrólisis a temperaturas elevadas (Huertas C., 2007) (Konstantopoulou P., 2005) (M. Momirlana, 2002) (N.Z. Muradova, 2005).

El agua se disocia espontáneamente en torno a 2500° C, pero esta termólisis se produce a temperaturas demasiado altas para la tubería y el equipo en un proceso habitual. Siendo necesarios los catalizadores para reducir la temperatura de disociación (Dunn, 2002) (J. Nowotny, 2005) (Brenda Johnston, 2005).

El enorme trabajo de investigación en la foto-disociación del agua para producir H₂ y O₂ ha llevado al desarrollo de muchos sistemas foto-químicos que han sido capaces de generar H₂ y O₂ a partir del agua mediante la irradiación con luz visible (Brenda Johnston, 2005) (Dunn, 2002) (M. Momirlana, 2002) (J. Nowotny, 2005). Los foto-catalizadores heterogéneamente dispersados tales como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃ y CdS, que se consideran como foto-semiconductores, han sido extensamente estudiados (Joji Yoshimura, 1995) (Ashokkumar, 1998). La mayoría de las investigaciones se han enfocado en el foto-catalizador semiconductor CdS, el cuál en presencia de reactivos sacrificadores de NaS/Na₂SO₃ (Chanjuan Xing, 2006) ha mostrado alta eficiencia foto-catalítica. Sin embargo, el CdS presenta foto-corrosión, lo que trae como consecuencia una disminución importante de su foto-actividad, siendo esto un problema relacionado con la foto-estabilidad de este material semiconductor (R. Dewitt, 1984) (A.M. Roy, 2003) (M. Sathish R. P., 2007) (Wenfeng Shangguan, 2001).

Se han realizado algunos esfuerzos por mejorar la estabilidad del sulfuro metálico, por ejemplo, mediante el dopado de la superficie del CdS con un metal noble, por ejemplo el Pt (Chanjuan Xing, 2006). También, algunos autores han reportado que las propiedades foto-catalíticas del CdS se podrían modificar mezclándolo con semiconductores que poseen amplias energías de banda prohibida, tal como el ZnS (M. Ashokkumar, 1991) (Ashokkumar, 1998) (Amouyal, 1995) (Chanjuan Xing, 2006).

Recientemente, Xing et. al. (2006, 2007) y Nava et al. (2012, 2013) han encontrado que la rapidez de producción de hidrógeno depende fuertemente del tamaño de la energía de banda prohibida de las soluciones sólidas de Cd_{1-x}Zn_xS la cual se puede ajustar con la relación atómica de Cd/Zn.

1.3 Producción de hidrógeno a partir de semiconductores

Actualmente, la producción de hidrógeno utilizando agua y radiación solar está recibiendo mucha atención como una fuente potencial de energía renovable con respecto a problemas globales de sostenibilidad. La producción de hidrógeno solar a partir de agua utilizando sistemas fotocatalíticos está siendo progresivamente investigado como una prominente manera de generar hidrógeno en una forma sostenible (L.E. Brus, 1996) (M. Sathish B. V., 2006) (Pool, 1990) (Alivisatos, Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, 1996) (Alivisatos, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, 1996) (Zongtao Zhang, 2001). Entre los semiconductores activos reportados para este proceso, CdS en tamaño nanométrico es de primera importancia, debido a que este posee una energía de banda prohibida (band gap) estrecha (2.4 eV) y una banda potencial de conducción disponible para reducir eficientemente el H⁺ bajo luz visible (M. Sathish B. V., 2006) (James R. Darwent, 1981) (Michio Matsumura, 1983) (Borrell L, 1992) (Reber JF, 1986) (A.S.K. Sinha, 2001). Sin embargo, las propiedades fotocatalíticas del CdS están limitadas a consecuencia de su toxicidad y fotocorrosión bajo irradiación de luz visible (M. Sathish B. V., 2006). A pesar de las desventajas asociadas al CdS, todavía se está realizando un considerable esfuerzo para mejorar sus propiedades fotocatalíticas, tomando en consideración sus relativamente altas fotoactividades.

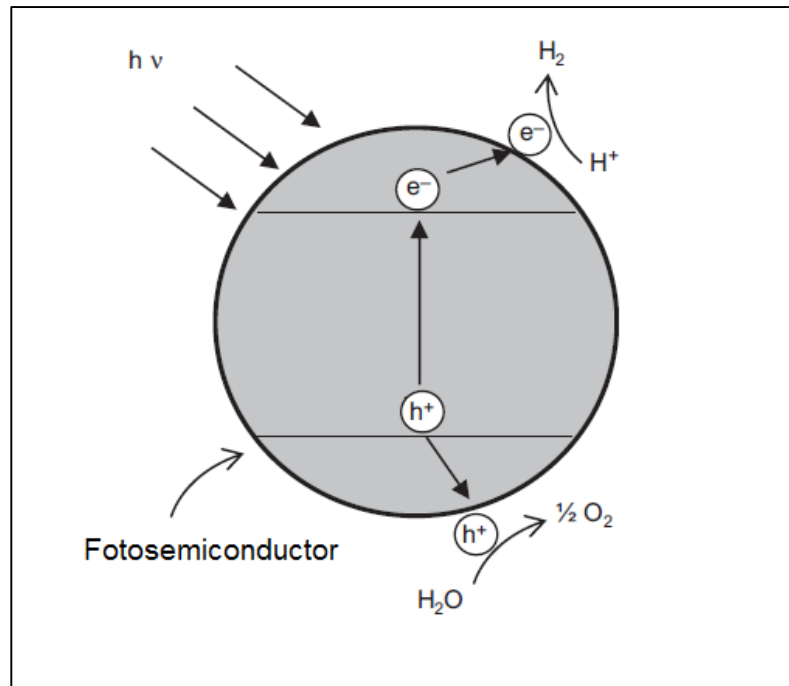


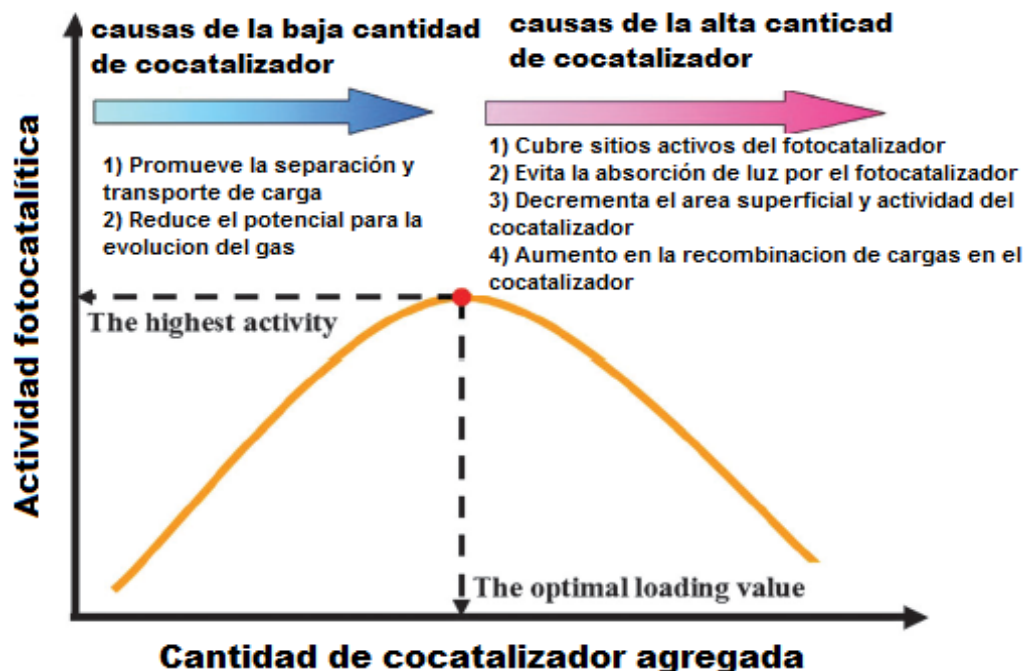
Figura 1.1 El diagrama muestra el principio básico de la separación de la molécula del agua en la fotólisis, con la radiación los electrones (e^-) de la capa de valencia (VB) son excitados a la capa de conducción (CB) dejando huecos (h^+) en VB

1.4 Cocatalizadores

El uso de cocatalizadores es de gran importancia, ya que de su estructura y propiedades electrónicas, depende fuertemente la generación y separación del par electrón (e^-) hueco (h^+) en la superficie del fotocatalizador. El transporte de e^- y h^+ a través de la superficie del catalizador dependerá fuertemente de la estructura y de las propiedades superficiales del material compuesto, en un material con alto grado de cristalinidad se tendrá una mayor fotoactividad, ya que se disminuyen los defectos en la estructura los cuales actúan como centros de recombinación del par e^- y h^+ . (Rufino M. navarro, 2010)

La adición de un cocatalizador en el fotocatalizador tiene comportamientos diferentes en su fotoactividad de acuerdo a la cantidad agregada, la adición de

cocatalizador mejorara la actividad hasta llegar a un punto de máximo y después de este punto la actividad decrecerá esto se atribuye a cuatro factores, 1) la gran cantidad de cocatalizador cubre los centros activos del fotocatalizador, 2) el cocatalizador comenzara a cubrir al fotocatalizador evitando que se pueda llevar a cabo la absorción de la luz, 3) el área superficial y actividad del cocatalizador disminuyen y 4) se presenta un aumento en la recombinación de cargas del fotocatalizador (Jingrun Ran, 2014)



Se ha demostrado que el Pt es un efectivo cocatalizador para CdS, debido a que su superficie metálica y sus estructuras electrónicas facilita la descomposición del agua a H₂ con una baja barrera de activación energética (Luciana A. Silva, 2008). Pero el uso del platino está limitado debido a su escasez y su alto costo.

Por otro lado, recientemente estudios experimentales y computacionales han demostrado que el MoS₂ es una prominente alternativa de bajo costo que podría reemplazar al Pt (Berit Hinnemann, 2005) (Hemamala I. Karunadasa, 2012). El MoS₂ hexagonal posee una estructura en capas que consiste de láminas de S-Mo-

S unidas en una manera de grafito mediante una relativamente débil fuerza de van der Waals (Thomas F. Jaramillo, 2007). De hecho, los sitios de borde del MoS₂ muestran una actividad comparable a la del Pt para la activación del agua para producir gas hidrógeno por medio electrocatalítico (Thomas F. Jaramillo, 2007). Esta estructura en capas cristalinas es un semiconductor, su característica energía de banda prohibida indirecta muestra una débil captura de luz y una habilidad de emisión con electrones y huecos excitados con diferente momento, aunque las capas simples de MoS₂ muestran un comportamiento de energía de banda prohibida directa (Yifei Yu, 2013). Cuando se excita, el MoS₂ en multicapas favorecería una más rápida relajación no radiactiva por fonones (calor) o por medios químicos (catálisis). Como resultado, el empleo de dos materiales intermezclados, uno con función de captura de luz (CdS) para generar potencial electroquímico excitado y uno para la producción de hidrógeno catalítico (MoS₂) con el propósito de superar los inconvenientes de los materiales individuales, debe por lo tanto atenderse. Por otro lado, la agregación de las nanopartículas resultaría en un efecto de enmascaramiento de los sitios activos, menor interface eléctrica y la necesidad para reducir la rápida relajación de los excitones fotogenerados en un espacio tan pequeño. En consecuencia, la separación espacial de los electrones y huecos excitados para reacciones catalíticas resulta ser un problema intrínseco que se debe resolver cuando se desarrolla un material híbrido para la producción de hidrógeno solar.

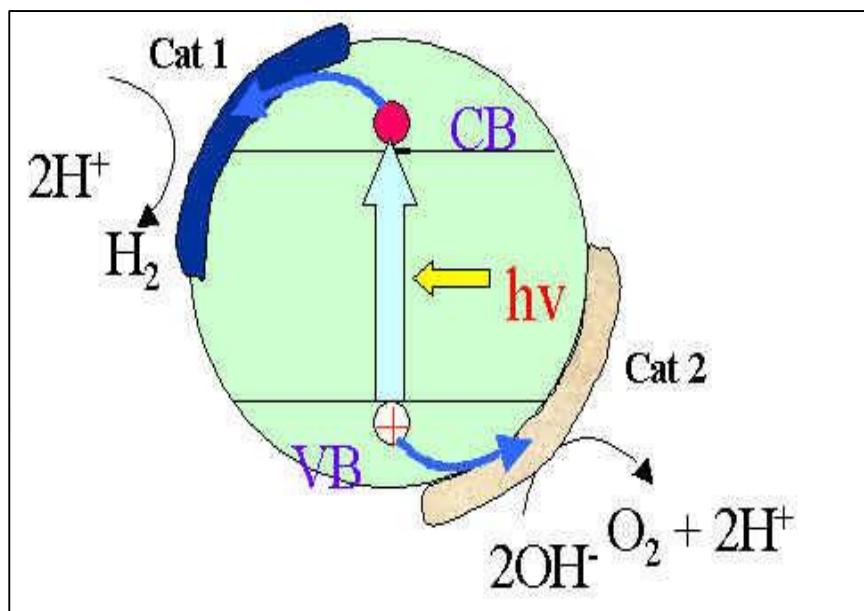


Figura 1.2 Comportamiento conjunto de ambos materiales, CdS captura la luz y genera potencial electroquímico excitado y MoS₂ genera H₂ catalítico.

Por estas razones, en este proyecto de investigación se propone dispersar nanocristales de CdS y MoS₂ en la superficie de láminas de grafeno para la producción eficiente de hidrógeno solar a partir de agua. La idea principal consiste en depositar de manera separada los nanocristales de CdS y MoS₂ en la superficie de grafeno, de tal manera que la rápida transferencia del electrón excitado desde el CdS al MoS₂, a través de la lámina conductora de grafeno, pueda efectivamente apagar la recombinación radiactiva del par electrón-hueco en el CdS y facilitar la producción de hidrógeno catalítico en los sitios de borde del MoS₂ a través de la excitación fotoelectrónica. Además, resulta evidente que el grafeno no solamente promueve la efectiva transferencia electrónica (Xu Zong, 2008) (A. K. Geim, 2007), sino que también al incrementar el área superficial específica se incrementa la dispersión de los nanocristales de CdS y de MoS₂. Por lo tanto, la separación física y la optimización de los materiales para cada función captura de luz, conducción electrónica y catálisis sobre un sistema bidimensional basado en grafeno puede proveer una gran versatilidad en la construcción de nanomateriales híbridos funcionales (Kamat, 2010).

1.5 Grafeno

1.5.1 Nanoestructuras de carbono

El carbono es uno de los elementos químicos más abundantes en la tierra. Actualmente es considerado también uno de los materiales más estudiados debido a que puede encontrarse en diferentes estructuras, algunas de las cuales presentan propiedades conductoras de interés.

Las diferentes estructuras del carbono dependen del tipo de configuración electrónica que presenten (hibridaciones) (Domingo, 2010). El diamante y el grafito fueron las primeras estructuras cristalinas de carbono estudiadas. El diamante es una estructura cúbica cristalina con hibridación sp^3 , mientras que el grafito muestra una hibridación tipo sp^2 que le permite formar hojas bidimensionales de átomos de carbono apiladas.

En 1985 el estudio de los materiales de carbono tomó mayor importancia con el descubrimiento del fullereno. Este descubrimiento fue realizado por los investigadores Kroto, Curl y Smalley (Kroto H W, 1985), quienes recibieron el Premio Nobel de Química en el año de 1996 a raíz del hallazgo de una nueva forma alotrópica del carbono. Los fullerenos son estructuras formadas por átomos de carbono con diferentes arreglos, donde la más conocida es una molécula de sesenta átomos de carbono formada por veinte hexágonos y doce pentágonos, con un acomodo que simula a un balón de fútbol.

Una nueva estructura del carbono fue dada a conocer en 1991 cuando el científico japonés Sumio Iijima publicó un artículo sobre nanotubos de carbono (CNT), sin embargo el Dr. Morinobu Endo ya los había observado en el año 1976 (Menéndez Velázquez, 2010). Los CNT son láminas de grafito enrolladas. Los nanotubos pueden formar estructuras que contengan un nanotubo dentro de otro (o varios), recibiendo entonces el nombre de nanotubos sobre capa o multicapa,

respectivamente. Otro arreglo de los nanotubos es cuando se unen por sus extremos para formar fibras o hilos.

Recientemente los científicos Novoselov y Geim lograron aislar un nuevo material a base de carbono conocido como grafeno (A. K. Geim, 2007). El descubrimiento fue hecho en el año 2004, lo que llevó a los científicos a recibir en el 2010 el Premio Nobel de Física. El grafeno es una de las láminas que forman el grafito pero de una manera aislada. Esta estructura puede tener una superficie de varios centímetros cuadrados con un espesor de un solo átomo de carbono.

En la Figura 1.3 se presenta de manera gráfica una línea del tiempo sobre la historia de las estructuras del carbono.

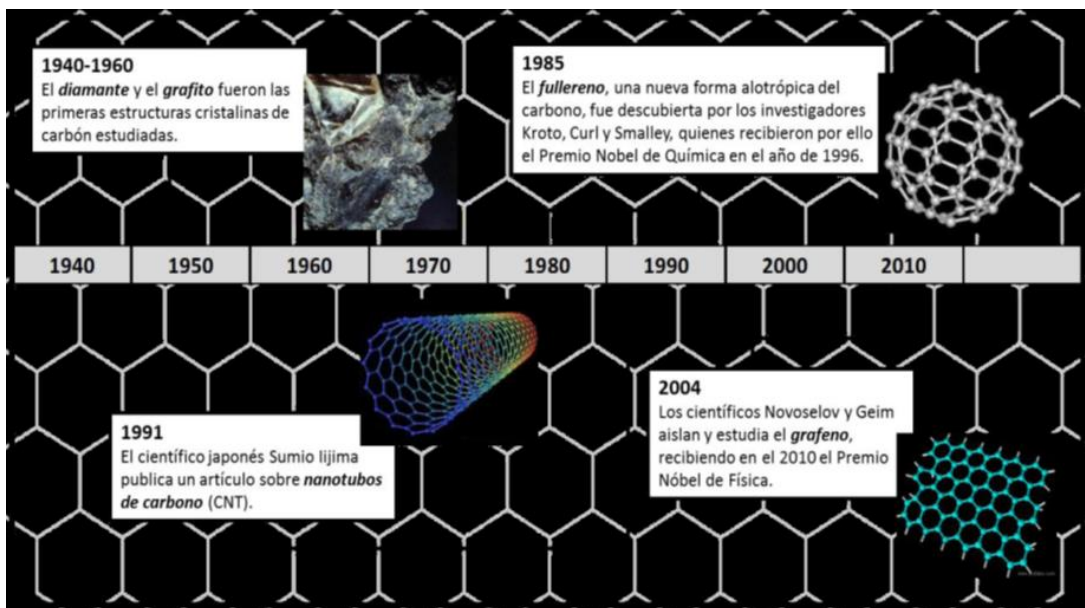


Figura 1.3 Línea del tiempo en el descubrimiento de las estructuras del carbono.

1.5.2 Producción de grafeno y sus derivados

Una vez descubierto el grafeno, su estudio toma interés por poseer propiedades conductoras y térmicas que prometen aplicaciones industriales. Una gran parte de su estudio se centra en desarrollar nuevos métodos que permitan su obtención de una manera fácil y efectiva, en cantidades de interés industrial y con una buena calidad.

El primer método para obtener grafeno, y el que les permitió a Novoselov y Geim su descubrimiento, fue colocando una cinta adhesiva sobre grafito y retirándola posteriormente, logrando así una exfoliación mecánica (A. K. Geim, 2007). Una forma diferente de realizar exfoliación mecánica es mediante el uso de ultrasonido, donde una suspensión de grafito se somete a una irradiación con ondas ultrasónicas para separar sus capas y así obtener grafeno. Otro método de producción del grafeno es el crecimiento epitaxial de las hojas de grafeno (C. Berger, 2006). Este método consiste en calentar sólidos de Carburo de Silicio (SiC) para producir una grafitización parcial de la lámina superior (Claire Berger, 2004). La técnica de depósito químico (CVD) permite también el crecimiento de láminas de grafeno por descomposición de hidrocarburos (Keun Soo Kim, 2009).

A pesar de que se puede obtener grafeno por los métodos anteriormente mencionados, desde el punto de vista industrial, se estudian técnicas que minimicen los costos de obtención. Una técnica práctica para la obtención de grafeno es a partir de derivados del grafito, entre los que destaca el óxido de grafito. El óxido de grafito se obtiene cuando el polvo de grafito es expuesto a oxidantes fuertes tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, clorato de potasio o permanganato potásico. Estos introducen grupos funcionales portadores de oxígeno como los grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo y epoxi (Anton Lerf, 1998). El óxido de grafito es exfoliado para obtener las capas de grafeno oxidadas u óxido de grafeno (GO). La exfoliación permite también que el GO pueda dispersarse en agua. La mejora en la procesabilidad del GO permite que sea incorporado en matrices poliméricas y su bajo costo de procesabilidad lo hace atractivo para aplicaciones industriales (Steurer P, 2009). Posteriormente se puede llevar a cabo una reducción química o térmica para una recuperación parcial de la estructura del grafeno. Se ha demostrado que el calentamiento a sólo 200 °C comenzará la descomposición de los grupos

funcionales que contienen oxígeno para formar grafeno térmicamente convertido, o también conocido como óxido de grafeno reducido (RGO) (McAllister, y otros, 2007).

En la Figura 1.4 se puede observar el diseño de la estructura del grafeno, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido.

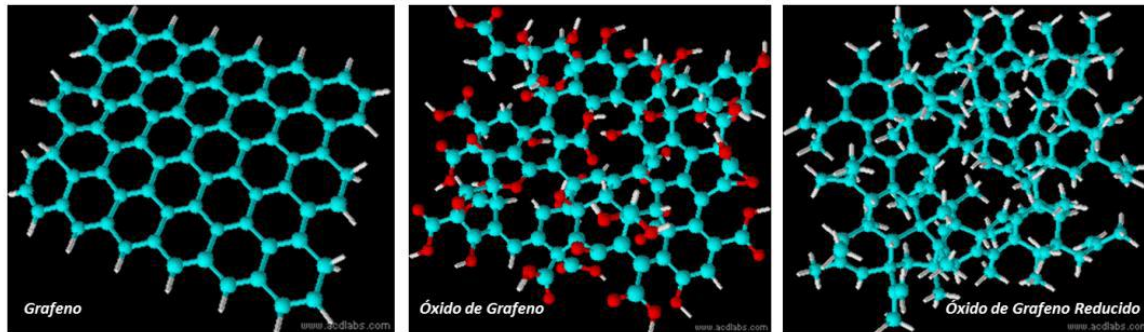


Figura 1.4 Estructura del grafeno, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido.

1.5.3 Propiedades del grafeno

El grafeno es un material que posee increíbles propiedades que hacen que se pueda aplicar a una gran variedad de sectores. Éstas son debidas a su estructura, por ello conviene explicar conjuntamente las propiedades y la estructura. Se ha comprobado con diversos estudios que las propiedades del grafeno obtenido dependían de los elementos que se usaran para su obtención.

Los enlaces entre éstos constituyen una red hexagonal (Figura 1.5). Cada átomo de carbono está formado por cuatro electrones de valencia. Uno de estos electrones va al orbital pz, éste orbital se combina con otros iguales creando unos estados que son los que proporcionan al grafeno la conducción eléctrica (K. S. Novoselov A. K., 2004) (K. S. Novoselov A. K., 2005) (A. K. Geim, 2007).

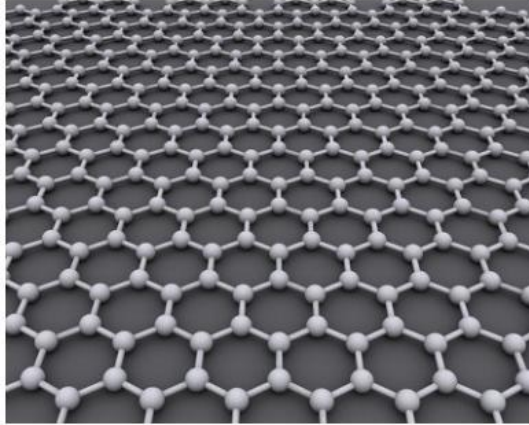


Figura 1.5 Estructura de la red de grafeno.

- Los electrones se muevan libremente por toda la lámina, haciendo que sean muy adecuados para la realización de dispositivos electrónicos. Además de la estructura del grafeno, el movimiento de los electrones no se ve interrumpido por la presencia de impurezas debido a que solamente es un compuesto puro (K. S. Novoselov A. K., 2004).

- Se pueden obtener monocapas de grafeno, es decir, capas con un átomo de espesor, esto hace que no tenga defectos estructurales haciendo que sea más resistente que otros materiales (K. S. Novoselov A. K., 2005).

- También resulta ser un material impermeable a otros elementos, algunos tan pequeños como el helio, sin embargo es capaz de dejar pasar el agua (Jian-Hao Chen, 2008).

- Tiene una gran conductividad térmica (Changgu Lee, 2008).

- Tiene una resistencia a la ruptura mucho mayor que la de los aceros (unas 200 veces mayor), además de tener una mayor flexibilidad. Posee un módulo de Young cuyo valor es 0.5 TPa, más del doble que el de los aceros, pero es menor que el del diamante. Estas propiedades mecánicas hacen que el grafeno sea un material de especial interés en el campo de la nanotecnología ya que pueden

soportar presiones elevadas sin sufrir una gran deformación (Alexander A. Balandin, 2008).

- Es un material elástico, cuando se le aplican deformaciones se genera un campo magnético sobre los electrones que hace que éstos cambien de trayectorias, esta propiedad es muy importante sobre todo de cara a la construcción de dispositivos electrónicos (Wei L. Wang, 2008).

- El grafeno puede reaccionar con otras sustancias para formar compuestos con propiedades diferentes (Schwierz, 2010).

- Estudios recientes han concluido que colocar una capa de grafeno sobre un material puede evitar la corrosión de éste (Y.M. Lin, 2010).

- Es muy ligero (K. S. Novoselov A. K., 2004).

- Es capaz de soportar la radiación ionizante (K. S. Novoselov A. K., 2005).

- Consume menos electricidad que el silicio en las mismas situaciones (T. Ramanathan, 2008)[20].

- Presenta mejores propiedades que los nanotubos de carbono, debido a que los materiales que llevan grafeno son más duros, más resistentes y tienen una menor tendencia al fallo, esto los hace muy útiles en componentes que requieran una buena resistencia y sean ligeros (Hyunwoo Kim, 2010).

1.5.4 Aplicaciones del grafeno

- Debido a su gran dureza se ha considerado su posible aplicación a los blindajes (A. K. Geim, 2007).

- En el campo de la informática se está pensando usar el grafeno para construir los transistores y así permitir desarrollar ordenadores más rápidos, esto es debido a que es un material que es muy buen conductor y además mantiene sus propiedades constantes con la temperatura. También se han logrado realizar chips ultradelgados usando para ello películas de nitruro de boro y de grafeno de un solo átomo de espesor, en lugar de usar los sustratos de silicio (A. K. Geim, 2007) (Jian-Hao Chen, 2008) (Changgu Lee, 2008).
- También, en el área de la electrónica, se han desarrollado ya las primeras pantallas de grafeno táctiles, esto posibilitaría en los próximos años la creación de pantallas táctiles con una vida útil muy mayor, además de ser éstas flexibles y menos costosas (Alexander A. Balandin, 2008) (Wei L. Wang, 2008) (Schwierz, 2010).
- Además, en la electrónica, el grafeno se está empezando a usar para fabricar tintas conductoras que pueden ser utilizadas para imprimir antenas RFID (identificación por radiofrecuencia), además se usa también para contactos eléctricos en pantallas flexibles (Y.M. Lin, 2010).
- En el sector aeronáutico, se están desarrollando pequeñas hojas de grafeno que añadidas al combustible de los aviones supersónicos permiten mejorar la eficiencia del avión, haciendo que éste pueda ir más rápido y consumir menos; además se mejora la contaminación ambiental (T. Ramanathan, 2008).
- Se está investigando en Suiza, en el CERN (Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire, es decir, Consejo Europeo para la Investigación Nuclear), el uso del grafeno para realizar un acelerador de partículas

pequeño, donde se podría realizar múltiples experimentos en espacios muy reducidos (Hyunwoo Kim, 2010).

- En el sector energético se está buscando su utilidad en el almacenamiento de energía, se podría almacenar energía durante momentos en los que haya exceso de ella, para poder usarla cuando sea necesaria.
- Además, se está comprobando que el grafeno mejora la eficiencia de las celdas solares (Y.M. Lin, 2010).
- Relacionado con la propiedad óptica del grafeno se está estudiando la posibilidad de aplicar este material a sistemas de comunicación ópticas. La idea es aplicar este material a estos sistemas para solventar el problema de la velocidad que habitualmente presentan, ya que los electrones del grafeno presentan una velocidad muy elevada (A. K. Geim, 2007).
- También, se está probando la eficiencia del grafeno en el campo de la medicina, intentando aplicarlo a la fabricación de prótesis, como material contenedor de las medicinas, y para escáneres (K. S. Novoselov A. K., 2005).
- Para filtrar el agua salada, generalmente procedentes de los mares y océanos, usando nanoporos de grafeno. Se ha llegado a la conclusión de que estos nanoporos filtran el agua salada a una velocidad de 2 o 3 veces mayor que la de la tecnología de desalinización actual, debido a la permeabilidad al agua del grafeno (Schwierz, 2010).
- Las principales aplicaciones del grafeno en la industria de la construcción son para reforzar materiales como aceros u hormigón, evitar que la tierra se pegue en las ventanas, matar las bacterias en las

paredes de los hospitales, usarlo para materiales resistentes al fuego, o permitir que los puentes y edificios sientan las grietas, la corrosión y el estrés que con el tiempo dan origen a fallos estructurales (Wei L. Wang, 2008).

Claramente el grafeno es un material que ofrece un amplio abanico de aplicaciones, aun así hoy en día los investigadores siguen trabajando en la búsqueda de nuevas utilidades para este material. Este intenso trabajo que se está realizando en torno al grafeno está haciendo que en pocos años se puedan poner a la venta dispositivos constituidos por éste material.

En este momento el principal inconveniente contra el que se está luchando es la producción de grafeno de calidad, por ello hay artículos que se prevé que salgan antes al mercado debido a que exigen una menor calidad en sus materiales, sin embargo, otros muchos requerirán esperar más tiempo para ser utilizado.

2 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 HIPÓTESIS

La dispersión de los nanocristales de CdS y MoS₂ sobre la superficie eléctricamente conductora de las láminas de grafeno evitará la recombinación radiactiva del par electrón-hueco en el CdS y facilitará la producción de hidrógeno catalítico a través de la excitación fotoelectrónica, permitiendo así, la generación de fotocatalizadores altamente activos y estables para la producción de hidrógeno utilizando energía solar.

2.2 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar fotocatalizadores con alta actividad y estabilidad a base de nanopartículas de CdS y MoS₂ depositadas en la superficie eléctricamente conductora de grafeno para realizar la fotólisis de la molécula de agua utilizando radiación solar, para la producción de hidrógeno.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar y caracterizar las propiedades texturales y estructurales del grafeno.
- Preparar y caracterizar las propiedades texturales, estructurales y electrónicas del fotocatalizador.
- Evaluar las propiedades foto-catalíticas (foto-actividad y foto-estabilidad) del fotocatalizador en la reacción de fotólisis del agua.
- Establecer una relación funcional entre el tamaño, estructura y propiedades electrónicas de los fotocatalizadores con su eficiencia fotocatalítica (actividad y estabilidad), con el propósito de profundizar en los conocimientos acerca de la naturaleza de los sitios fotocatalíticamente activos

3 METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de los materiales

3.1.1 Materiales y reactivos

- Acetato de cadmio
- Heptamolibdato de amonio
- Sulfuro de sodio
- Dodecilsulfato de sodio
- Etanol
- Hojuelas de grafito
- Agua desionizada
- Sonotrodo

3.1.2 Grafeno

En un procedimiento típico, las hojuelas de grafito se dispersaron en una solución de dodecilsulfato de sodio (SDS), en etanol y agua desionizada los cuales serán de 20, 10 y 70% en volumen respectivamente. Posteriormente, se aplicó directamente a la solución, la radiación ultrasónica de alta frecuencia (26 kHz) con un 50% de amplitud durante 15 minutos, para una mayor eficiencia en el proceso de exfoliación, posteriormente se centrifugo a 6000 rpm por 30 minutos de este modo las hojuelas de grafito que no fueron exfoliadas eficientemente precipitan quedando solo el grafeno suspendido en el líquido.

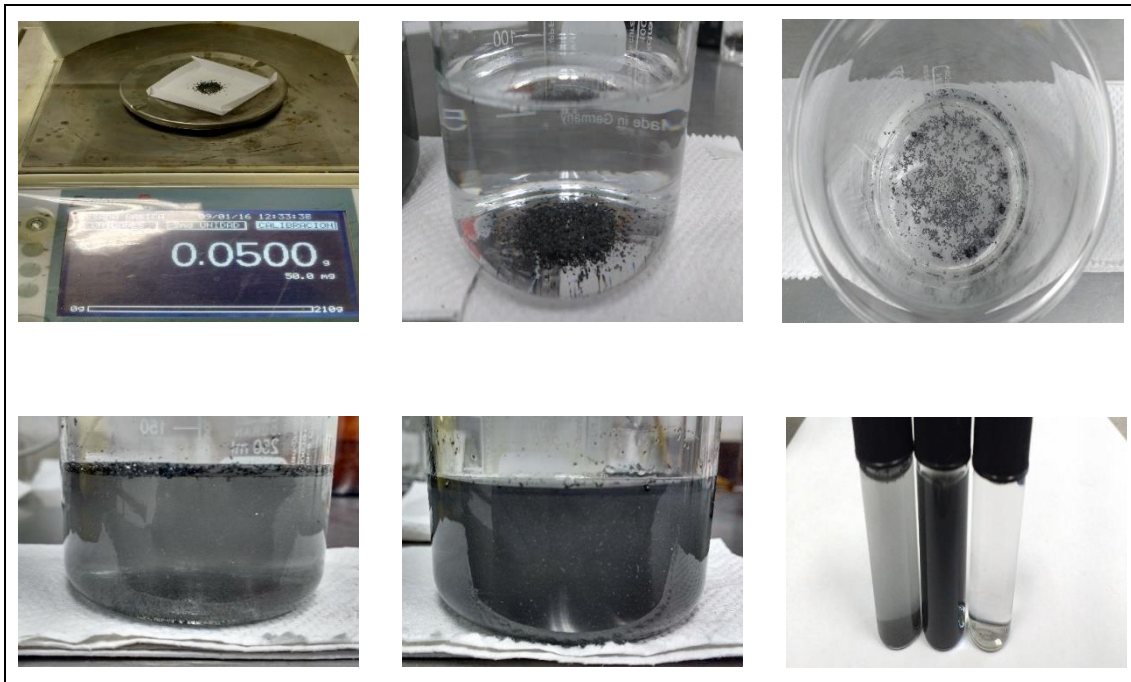


Figura 3.1 Síntesis de grafeno por exfoliación en fase líquida

3.1.3 CdS

En la síntesis de CdS se utilizó acetato de cadmio como precursor de Cd y sulfuro de sodio como precursor de S, las soluciones de acetato de cadmio y sulfuro de sodio se prepararon por separado en agua desionizada, se agregó lentamente la solución de sulfuro de sodio a la solución de acetato de cadmio, posteriormente el sistema se mantuvo en agitación magnética a 50 °C por un periodo de una hora. El sólido obtenido se filtró y se lavó tres veces con agua desionizada para eliminar residuos y se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas, el sólido obtenido (CdS) fue molido en un mortero para obtener un polvo fino al cual se le dio un tratamiento térmico a 80°C por 24 horas.

3.1.4 Materiales compuestos CdS- MoS₂

En la síntesis del material compuesto se controló la relación en peso de MoS₂ en el CdS teniendo como resultado un material compuesto CdS- MoS₂ con 2%, 5%, 7% y 9% en peso de MoS₂, se utilizó acetato de cadmio como precursor de Cd, heptamolibdato de amonio como precursor de Mo y sulfuro de sodio como precursor de S, se siguió el mismo procedimiento que para la síntesis de CdS.

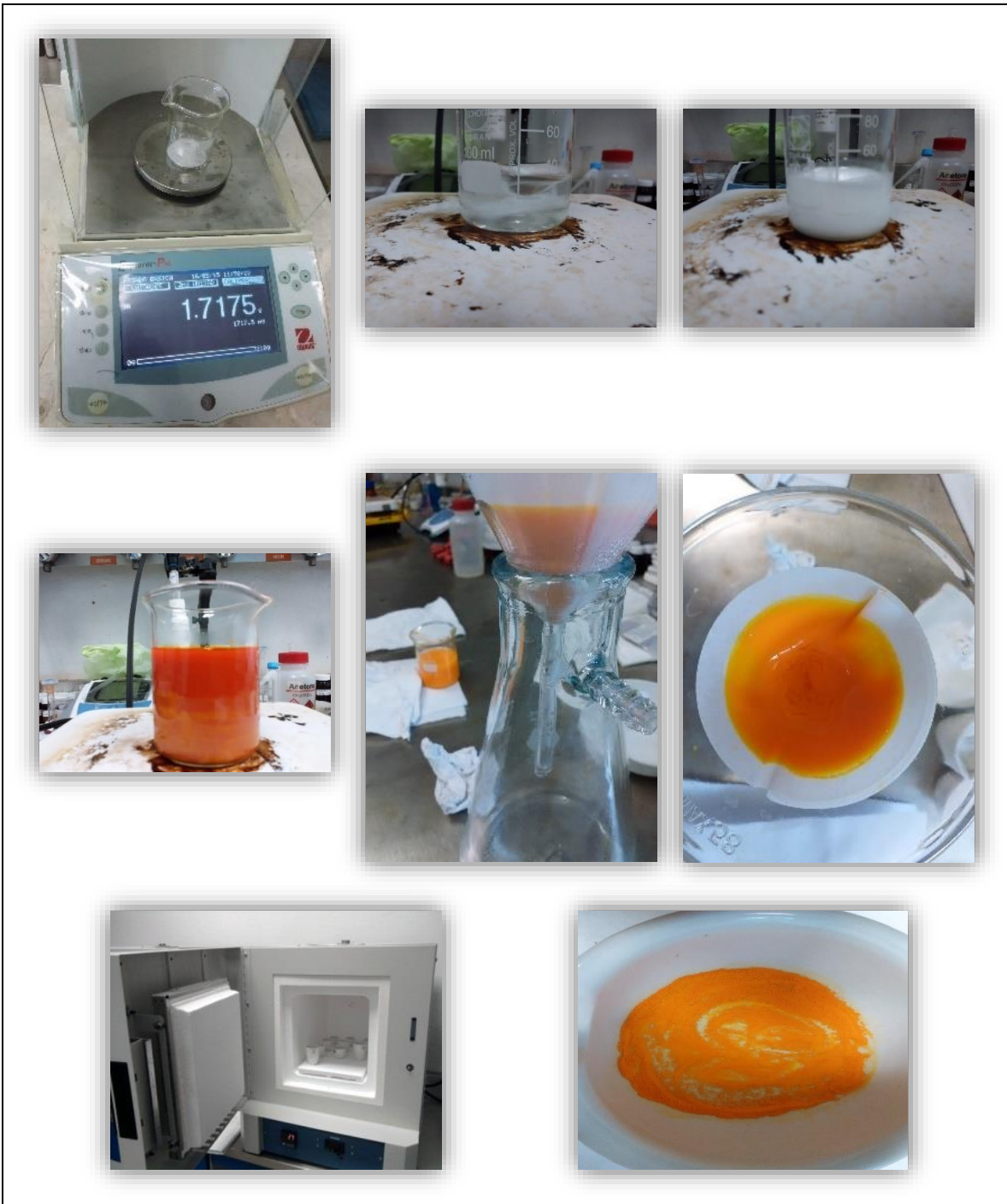


Figura 3.2 Síntesis de los materiales compuestos CdS-MoS₂

3.1.5 Sistemas CdS-grafeno-MoS₂

Los materiales compuestos de CdS-MoS₂-Grafeno se prepararán dispersando las nanopartículas de CdS-MoS₂ en el grafeno obtenido.

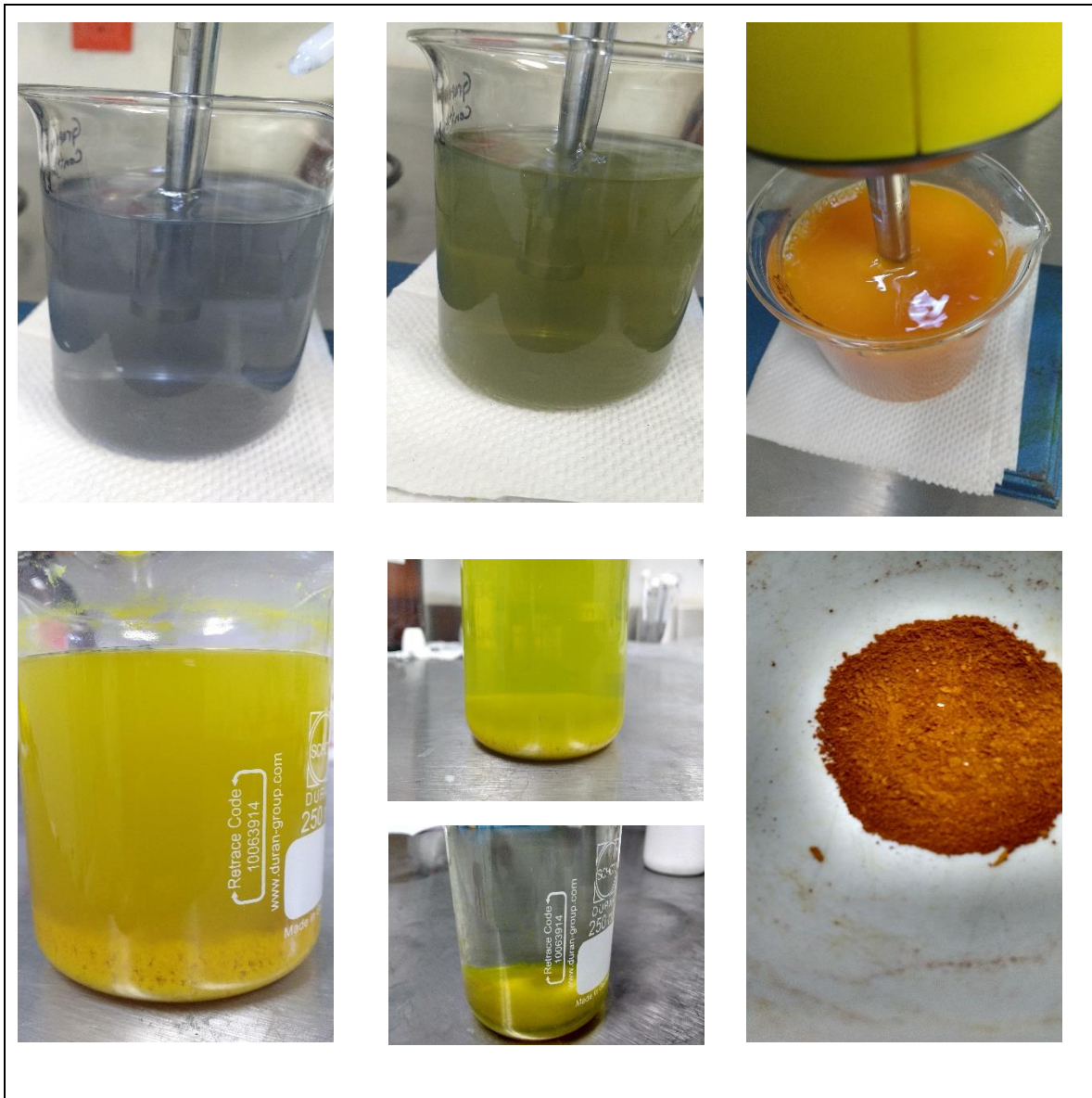


Figura 3.3 Síntesis de los materiales compuestos CdS- Grafeno -MoS₂

3.2 Caracterización de los materiales CdS, CdS- MoS₂ y CdS-grafeno-MoS₂

3.2.1 UV-VIS

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de emisión de fotones. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético, es decir, una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia.

Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm.



Figura 3.4 Equipo de espectroscopía UV-Vis Varian Cary 3.

3.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR POLVOS (XRD)

Los Rayos X son radiaciones cuya longitud de onda oscila entre 0.02 \AA a 100 \AA y al igual que la luz ordinaria, se manifiesta en forma de energía radiante, siendo emitidos por los átomos debido a profundas perturbaciones en sus estructuras electrónicas. Toda sustancia cristalina dispersa rayos X en su propio patrón de difracción, produciendo una “huella” de su estructura atómica y molecular. La difracción de rayos X presenta una característica única con la cual los componentes se identifican como compuestos específicos a partir de sus diagramas de difracción.

Para la medición de la difracción se llevó a cabo los siguientes pasos: Se coloca la muestra a analizar (Nps) hasta llenar el porta muestras al ras, luego el porta muestras fue colocado sobre el Difractómetro Bruker D8 Advance (Figura 3.4) donde se les hace incidir el haz de rayos X a la muestra con una longitud de onda de 1.54 \AA correspondiente a la emisión $K\alpha$ de Cu. Las condiciones del equipo para el análisis fueron 30 KV y 30 mA, el análisis se llevó a cabo desde 10 a 80° en 2 theta con un salto .01 y con un tiempo de permanencia de 1 segundo en cada salto.

La identificación de especies a partir de su figura de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas (en términos de θ o 2θ) y de sus intensidades relativas.

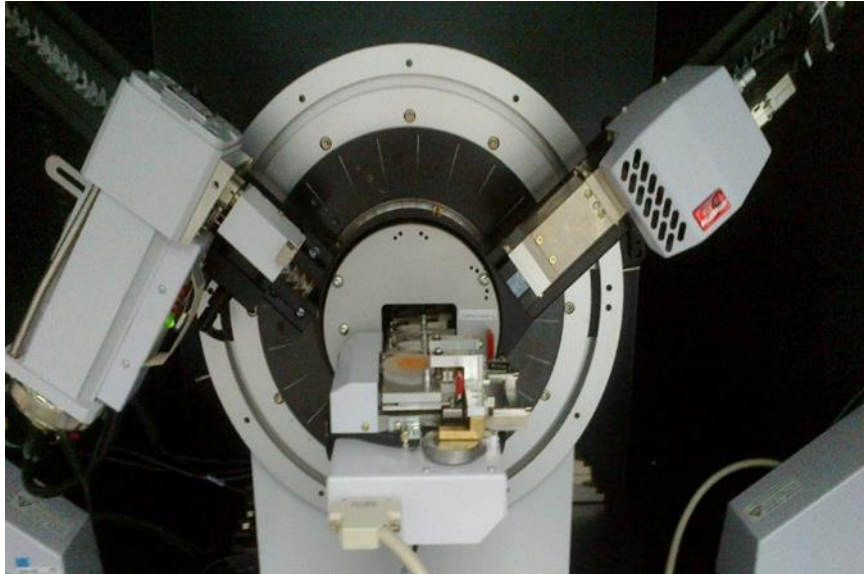


Figura 3.5 Difractómetro de Rayos X por polvos

3.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para estudiar en gran detalle la superficie de los sólidos, se cuenta con un aparato llamado microscopio electrónico de barrido (SEM) (Figura 3.5) el cual, a diferencia de los microscopios ópticos, utiliza la interacción de electrones con la superficie bajo estudio para formar una imagen de ella. La microscopía electrónica de barrido se basa en algunos de los procesos que tienen lugar al hacer interaccionar un haz muy fino de electrones de alta energía con un material. Como resultado de esta interacción, la superficie puede emitir electrones reflejados, transmitidos, Auger y retro dispersados. Con estos últimos, es posible obtener imágenes de la morfología superficial de una muestra dada.

Las imágenes en un microscopio electrónico de barrido se obtienen al barrer un haz de electrones enfocado en la superficie del material que se desea analizar.

Se sigue un patrón de líneas paralelas sobre la superficie y se miden los electrones secundarios o retro dispersados que son emitidos desde la superficie de la muestra. La corriente de electrones se colecta y amplifica y la variación en la intensidad de la señal, que resulta del barrido del haz a través de la muestra, forma un mapa de intensidades con lo cual se forma una imagen (Figura 3.6).

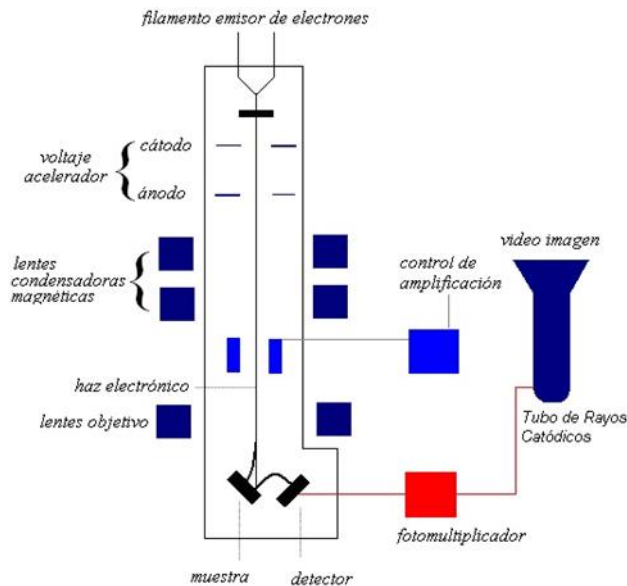


Figura 3.6 Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM)

Para la observación de las muestras en el microscopio electrónico de barrido es necesario fijarlas en un porta muestras cilíndrico metálico (Cobre, latón aluminio, etc.), previamente pulido y limpio, utilizando cinta de carbón. Las muestras pueden ser recubiertas con una fina capa de Au. Para fines del presente trabajo, las observaciones se realizaron en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6390L (Figura 3.5) a 20 kV y fueron recubiertas con oro.



Figura 3.7 Microscopio de barrido JEOL JSM-6390L

3.2.4 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

Cuando un sólido poroso es expuesto en un recipiente cerrado a un gas a una dada presión, el sólido comienza a adsorber el gas. El proceso es acompañado de un aumento en el peso del sólido y una disminución de la presión.

Podemos encontrar diferentes tipos de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isotermas, las cuales son del resultado de una adsorción física, pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la IUPAC (figura 3.6). La isoterma **Tipo I** es característica de los sólidos microporosos. Debido a las dimensiones tan pequeñas de los poros que conforman este material. Las isotermas **Tipo II** reversibles, están asociadas con materiales no porosos o macroporosos; la característica principal de este tipo de isotermas es la formación de lo que se denomina monocapa, término asociado con el recubrimiento completo de una sola capa de adsorbato sobre toda la superficie del absorbente. Isotermas **Tipo III**, la característica más relevante es que las interacciones adsorbente-adsorbato son muy débiles. Isotermas **tipo IV**, están asociadas con materiales

mesoporosos y su característica más importante es la presencia de un ciclo de histéresis asociado con los fenómenos irreversibles de la condensación y evaporación capilares dentro de los poros del adsorbato.

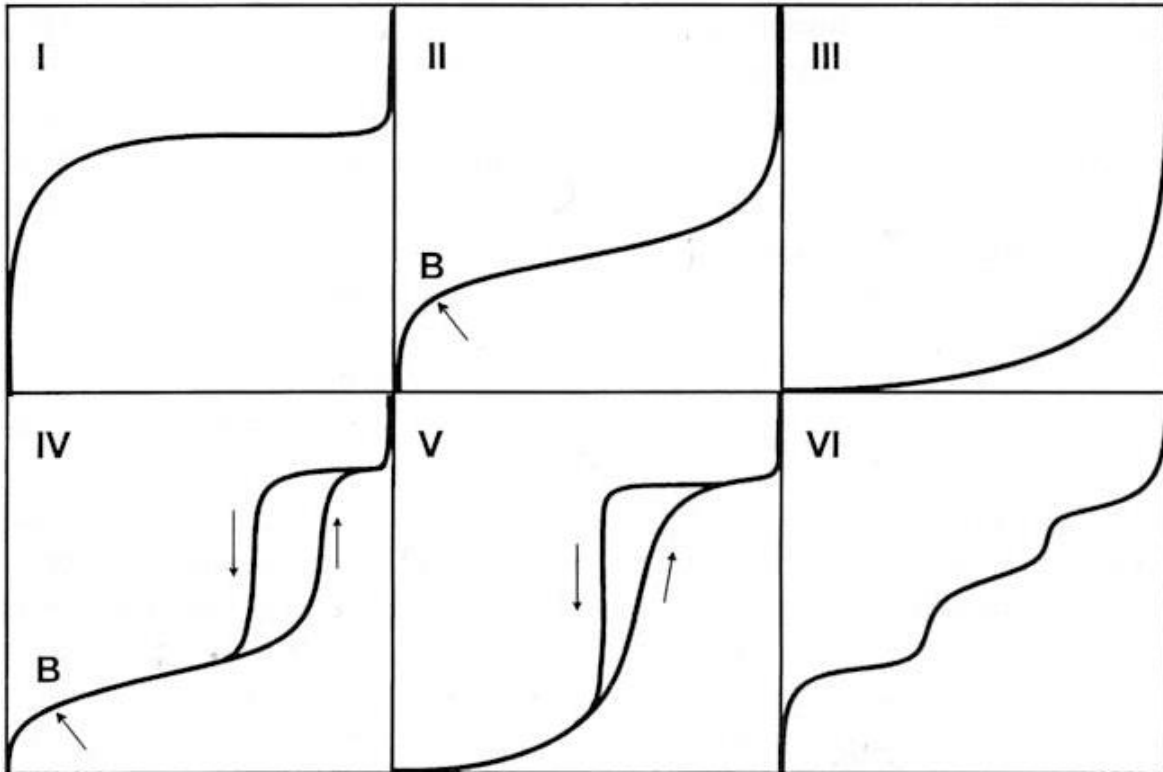


Figura 3.8 Isothermas de Adsorción según la clasificación de la IUPAC

Para los materiales porosos que presentan una adsorción de tipo IV en la cual se presenta un ciclo de histéresis existen cuatro grupos de clasificación las cuales son isothermas tipo H1, H2, H3 y H4 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC.

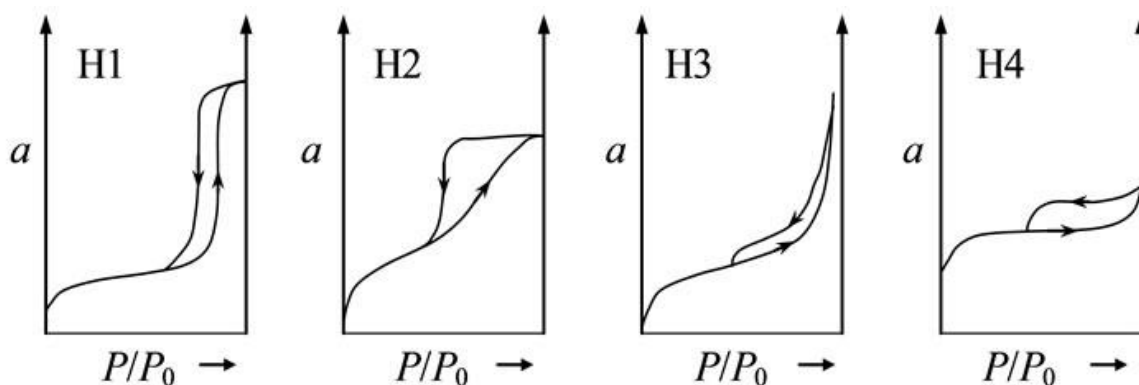


Figura 3.9 Clasificación de los distintos tipos de histéresis de la IUPAC

El área superficial específica de las muestras fue calculada aplicando la ecuación de BET a los isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno obtenidas a -196°C con presión relativa de $0.05 < P/P_0 < 0.30$ (Acusorb Quantachrome Instruments equipment). La distribución del tamaño de poro fue analizada utilizando el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.2.5 Espectroscopia micro Raman

El efecto de Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula a un estado virtual. En el efecto Raman espontáneo, la molécula es excitada desde el estado fundamental a un estado de energía virtual y se relaja desde el estado vibracional excitado, lo que genera la llamada dispersión Raman Stokes. Si la molécula ya estaba en un estado vibracional excitado, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-Stokes.

Para exhibir el efecto Raman, la molécula requiere con respecto a la coordenada vibracional, un cambio en el potencial molecular de polarización o cantidad de deformación de la nube electrónica. En vista de que el desplazamiento Raman es igual al nivel vibratorio que está implicado, la cantidad del cambio de

polarizabilidad determinará la intensidad de dispersión Raman, por lo que el patrón de frecuencias de desplazamiento es determinado por estados vibracionales y rotacionales típicos de la muestra bajo estudio.

En este estudio se utilizó un microespectrómetro Raman modelo Labram-Dior, con un láser He-Ne a una longitud de onda de 632.8 nm y una potencia de 15 mW. Los espectros se registraron a temperatura ambiente en un intervalo de longitud de onda de 50 – 1100 cm^{-1} para las muestras CdS-MoS₂ y 50 – 3000 cm^{-1} para las muestras de Grafito y Grafeno.

3.2.6 Actividad fotocatalítica

Las propiedades foto-catalíticas (foto-actividad y foto-estabilidad) se determinarán mediante la reacción de fotólisis del agua (rompimiento de la molécula del agua en H₂ y O₂) utilizando un foto-reactor, el cuál utilizará una lámpara que simulará las condiciones de la radiación de la luz visible (solar), bajo condiciones ambiente (temperatura y presión ambientes).

Las condiciones de reacción serán las siguientes: se utilizará un foto-reactor por lotes a base de una celda de vidrio Pyrex equipado con una válvula para hacer vacío, un septum de hule para la toma de muestra a cada intervalo de tiempo y una lámpara de arco Xe OF de 350 W que simula la radiación solar en condiciones AM 0 (luz de sol extraterrestre). En el fotoreactor se colocaron 200 mg del fotocatalizador y 200 mL de agua destilada. Las concentraciones de reactivo (H₂O) y de producto de la reacción (H₂ y O₂) se cuantificarán mediante análisis por cromatografía de gases. La estabilidad de los fotocatalizadores se estudiará mediante tiempo prolongado de reacción (al menos por 8 horas).

En la Figura 3.10 se presenta un esquema para la evaluación de la actividad fotocatalítica.



Figura 3.10 Esquema para la evaluación de la actividad fotocatalítica

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Grafeno y Grafito.

4.1.1 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

En la **Figura 4.1** se presentan los espectros de reflectancia difusa en el rango UV-Vis para las muestras de grafeno obtenidas a partir de la exfoliación de las hojuelas de grafito, mediante la aplicación directa de la radiación ultrasónica de alta frecuencia. Se puede apreciar claramente el cambio del espectro del grafito en comparación con el espectro exhibido por el grafeno. El espectro del grafeno, que se obtuvo a 50 % de amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia y durante 15 minutos de exposición, presenta una banda característica en 262 nm. Esta banda es típica de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del enlace aromático C-C en el grafeno [Li y cols., 2008; Feng y cols., 2010].

Cuando la preparación del grafeno se realizó a una amplitud de la radiación ultrasónica de alta frecuencia del 50 % y con un tiempo de exposición de 30 minutos, el espectro obtenido corresponde a un óxido de grafeno. Esto se puede explicar debido a un mayor incremento en la temperatura de la suspensión que facilitó una oxidación del grafeno. El espectro del óxido de grafeno exhibe la banda característica en 216 nm, típica de la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos carbonilos en el óxido de grafeno (Li y cols., 2008; Gao y cols., 2010).

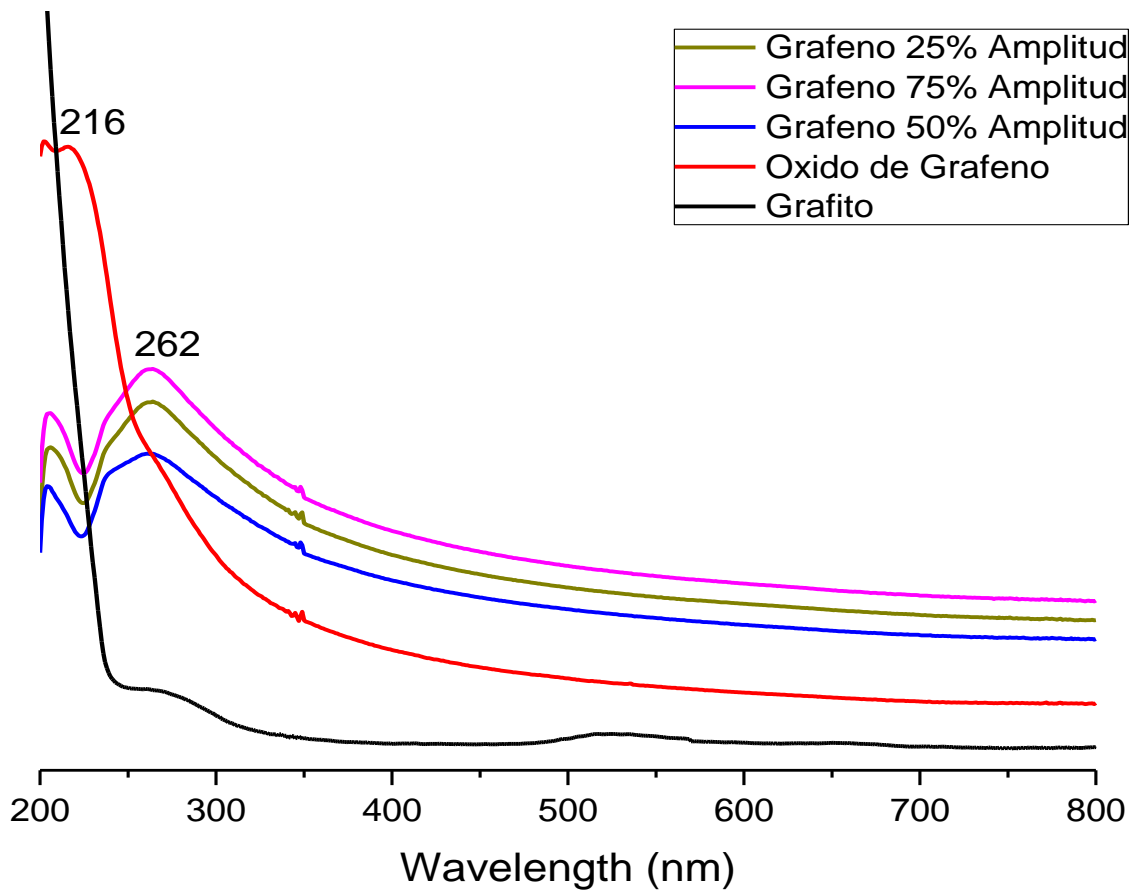


Figura 4.1 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

4.1.2 Espectroscopia Micro-Raman

Los resultados de la espectroscopia Micro-Raman del grafito y grafeno producido en este estudio se presentan en la **Figura 4.3**.

El espectro Raman del grafito exhibe una banda de alta intensidad centrada en 1331 cm^{-1} , una banda de mediana intensidad centrada en 1587 cm^{-1} y una tercera banda de muy baja intensidad centrada en 2642 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a los modos de vibración denominados D, G y 2D, respectivamente. La banda G se debe al estiramiento del enlace de todos los pares de átomos de carbono sp^2 tanto en anillos como en cadenas. Las bandas D y 2D se debe a los modos de tirón de átomos sp^2 en anillos [Ferrari y Robertson, 2000; Tuinstra y Koenig, 1970; Castiglioni y cols., 2001]. Estas bandas en el espectro Raman son características de los carbonos.

El espectro Raman del grafeno presenta estas mismas tres bandas características del grafito, pero con ciertas diferencias. En esta ocasión la banda D (1330 cm^{-1}) disminuyó de manera importante su intensidad, mientras que la banda G (1587 cm^{-1}) se convierte en la de mayor intensidad. Por su parte, la banda 2D se dividió en un hombro de muy baja intensidad (centrada en 2642 cm^{-1}) y una banda de mayor intensidad (centrada en 2675 cm^{-1}), la cual se magnifica en la **Figura 4.4**. Estos cambios en los espectros Raman del grafito indican la formación del grafeno. De acuerdo a la literatura, estas bandas corresponden con las del grafeno [Ferrari y Robertson, 2000; Tuinstra y Koenig, 1970; Castiglioni y cols., 2001].

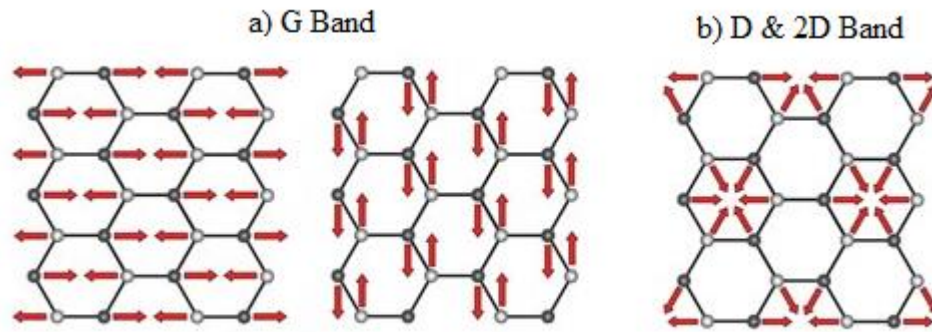


Figura 4.2 Modos de vibración característicos de las bandas G, D y 2D del Grafeno

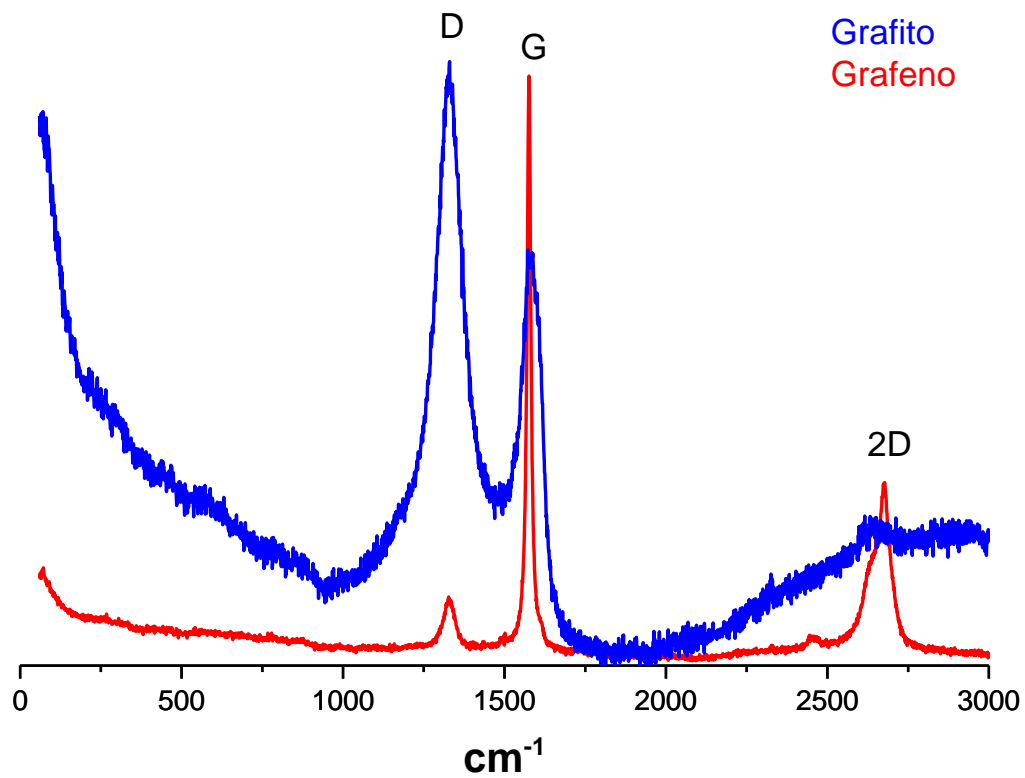


Figura 4.3 Raman de grafeno y grafito

Realizando un análisis de la literatura [Ferrari y cols., 2006; Castiglioni y cols., 2004; Vidano y cols., 1981; Gupta y cols., 2006; Graf y cols., 2007], se ha encontrado que existe una relación entre la intensidad de la banda 2D (2675 cm^{-1}) y el hombro que presenta esta banda en 2642 cm^{-1} , con el número de capas de grafeno. De acuerdo con los resultados presentados por Ferrari y cols. (2007) y mostrados en la **Figura 4.5**, podemos concluir que el grafeno obtenido en este estudio presenta aproximadamente entre 5 y 10 capas de grafeno.

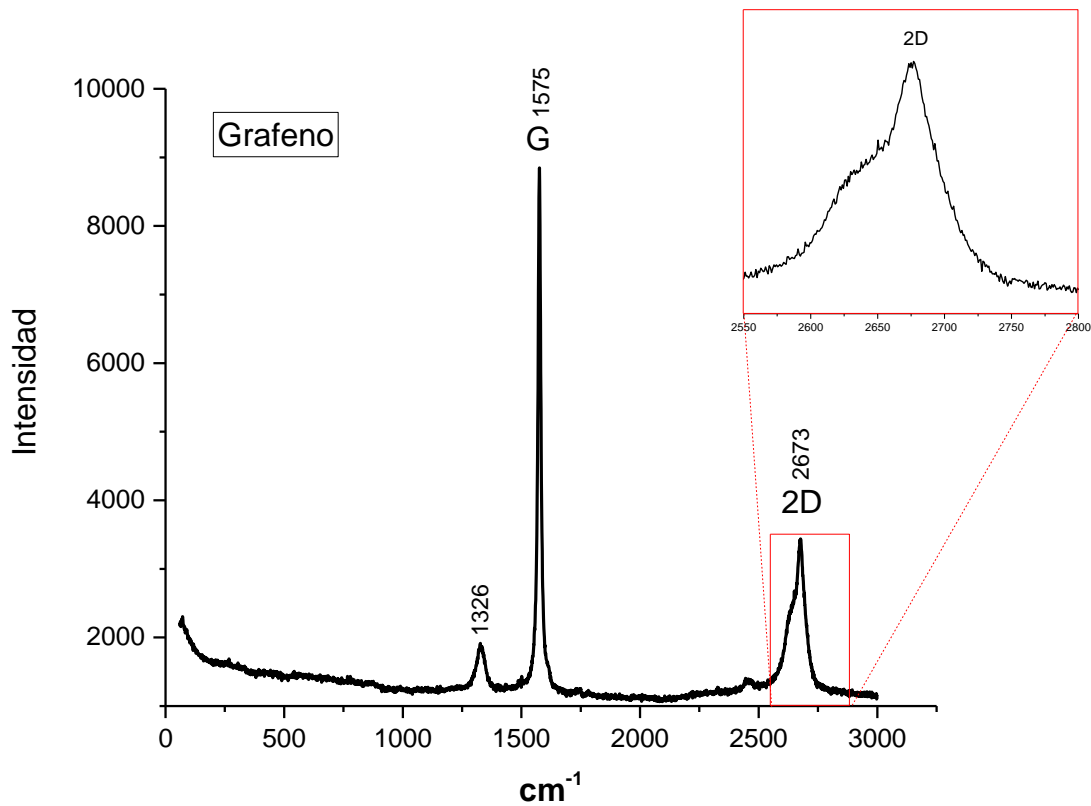


Figura 4.4 Espectro Raman del grafeno

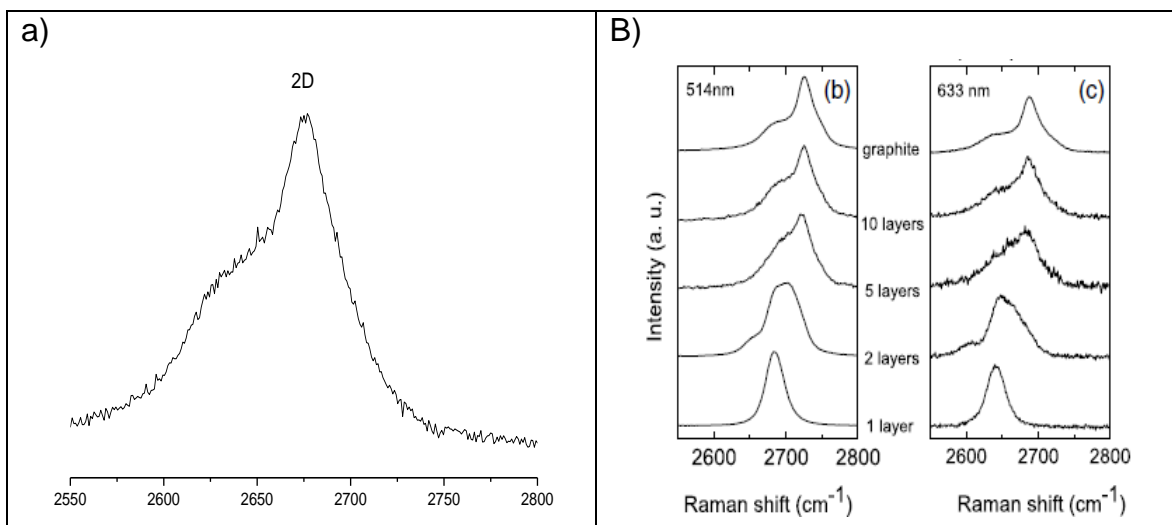


Figura 4.5 a) banda 2D del Grafeno obtenido en este estudio para excitación de 633 nm, b) evolución de la banda 2D en función del número de láminas para excitaciones de 514 y 633 nm (Ferrari A. C., 2006 y 2007).

4.2 CdS, CdS-MoS₂ y CdS-MoS₂-Grafeno.

4.2.1 Espectroscopia Micro-Raman.

Los espectros de micro Raman de los fotocatalizadores de CdS-MoS₂, se presentan en la **Figura 4.6**. En todos los espectros, se puede ver la presencia de una banda alrededor de 300 cm⁻¹ que se asigna al fonon óptico longitudinal de primer orden (1-LO) y otra banda alrededor de 600 cm⁻¹ que corresponde al modo fonon de segundo orden 2-LO [Azhniuk y cols., 2007; Orii y cols., 2002]. Además de la presencia de los fonones LO, en los espectros se puede apreciar una banda centrada en 212 cm⁻¹, sugiriendo que las muestras tienen buena calidad cristalina. Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura y corresponden al CdS en su fase cristalina cúbica [Sivasubramanian y cols., 2006; Kar y col., 2005].

Por otra parte, las dos bandas características del MoS₂, centradas en 386 cm⁻¹ y 406 cm⁻¹, que corresponden al modo A_{1g} asociado con la vibración fuera del plano de los átomos de S y el modo E_{12g} relacionado con la vibración en el plano de

los átomos de Mo y S [Lee y cols., 2010; Li y cols., 2012; Li y cols., 2012], prácticamente no se observan, cuando la carga de MoS₂ en los fotocatalizadores es baja (2 y 5 % en peso de MoS₂). Cuando la carga de MoS₂ se incrementa (7 y 9 % en peso) estas bandas se pueden observar con muy bajas intensidades, indicando la presencia del MoS₂. Además, estos resultados indican que muy probablemente el MoS₂ se encuentra altamente disperso y en interacción con el CdS.

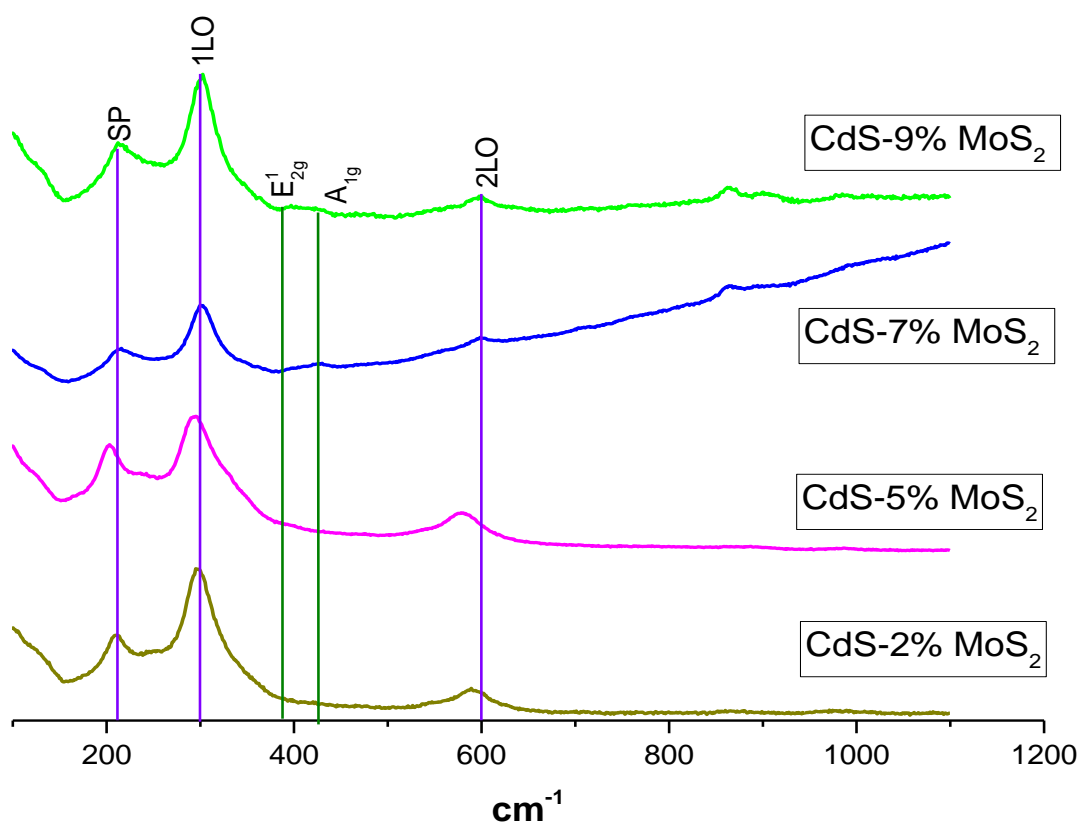


Figura 4.6 Espectro Raman de los fotocatalizadores de CdS-MoS₂.

En la **Figura 4.7** se presentan los espectros de micro Raman de los fotocalizadores de CdS-MoS₂ soportados en grafeno, CdS-2%MoS₂-Grafeno y CdS-7%MoS₂-Grafeno.

En la **Figura 4.7 (a)** podemos observar que los espectros también presentan las bandas características tanto del CdS, localizadas en 212 cm⁻¹, 300 cm⁻¹ y 600 cm⁻¹, como las de MoS₂, localizadas en 386 cm⁻¹ y 406 cm⁻¹ previamente analizadas. Sin embargo, se puede apreciar que tanto las bandas características del CdS como del MoS₂ en las muestras sin soportar, se desplazan a menores números de onda cuando se soportan en grafeno, indicando que muy probablemente ha ocurrido una interacción entre el grafeno y los sulfuros de Cd y Mo.

En la **Figura 4.7 (b)** todos los espectros exhiben las bandas D, G y 2D, características del grafeno, analizadas en la sección anterior.

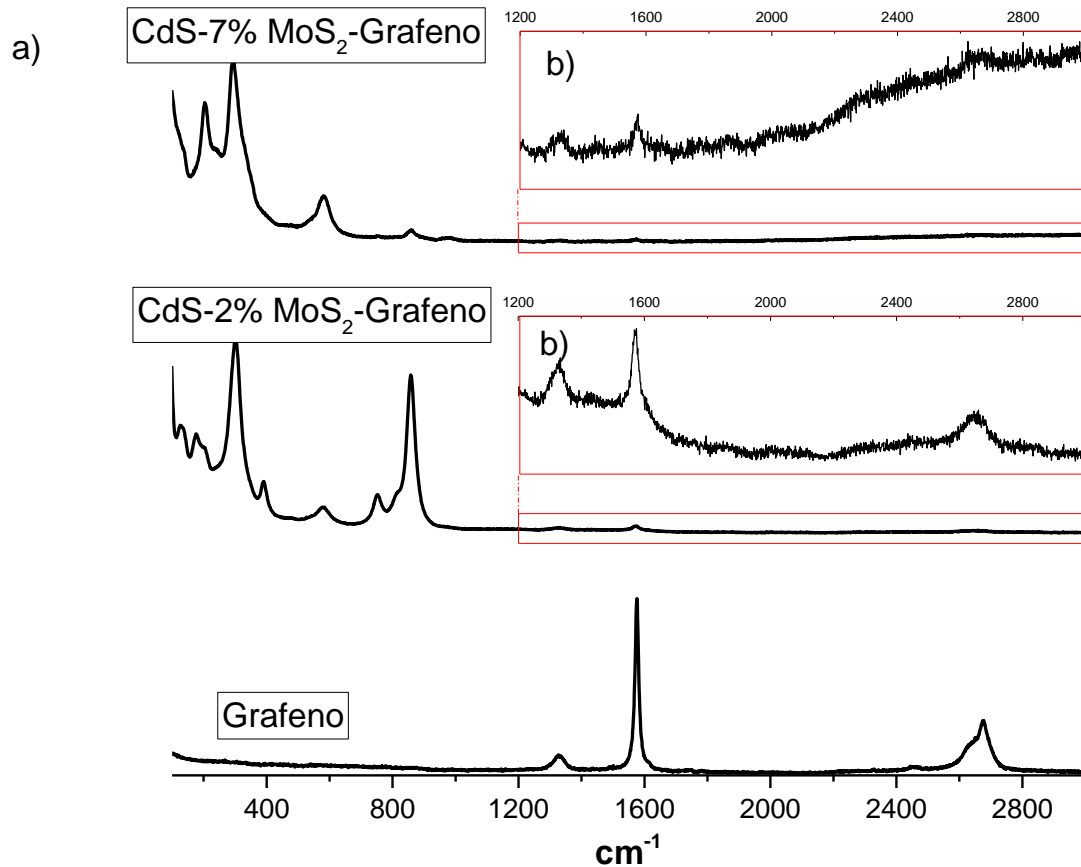


Figura 4.7 Espectros Raman de los fotocatalizadores soportados en grafeno.

4.2.2 Difracción de Rayos-X

Los patrones de difracción de Rayos-X de los fotocatalizadores de CdS-MoS₂ sin soportar y soportados en grafeno, CdS-MoS₂-Grafeno, se presentan en la **Figura 4.8**. Se puede observar que todos los fotocatalizadores poseen patrones de DRX similares. Las amplias reflexiones de difracción bien resueltas localizadas en aproximadamente 26.6°, 44.0° y 51.9° en 2θ y que están indexadas para los índices de Miller de (111), (220) y (311), que corresponden con los planos cristalinos de la fase cúbica del CdS [JCPDS card No. 75-1546; Zhang y cols., 2014; Zhang y cols., 2011; Zhang y cols., 2013; Zhang y cols., 2013].

Es importante mencionar, que no se detectaron las reflexiones de difracción tanto del MoS₂ como del Grafeno, lo que podríamos atribuirlo al contenido relativamente bajo y a las débiles reflexiones de difracción del MoS₂ y del Grafeno (Liu y cols., 2014). Este resultado, también podría indicar que ha ocurrido una fina distribución del MoS₂ en el CdS, y que a su vez estas nanoestructuras se encuentren altamente dispersas en el grafeno.

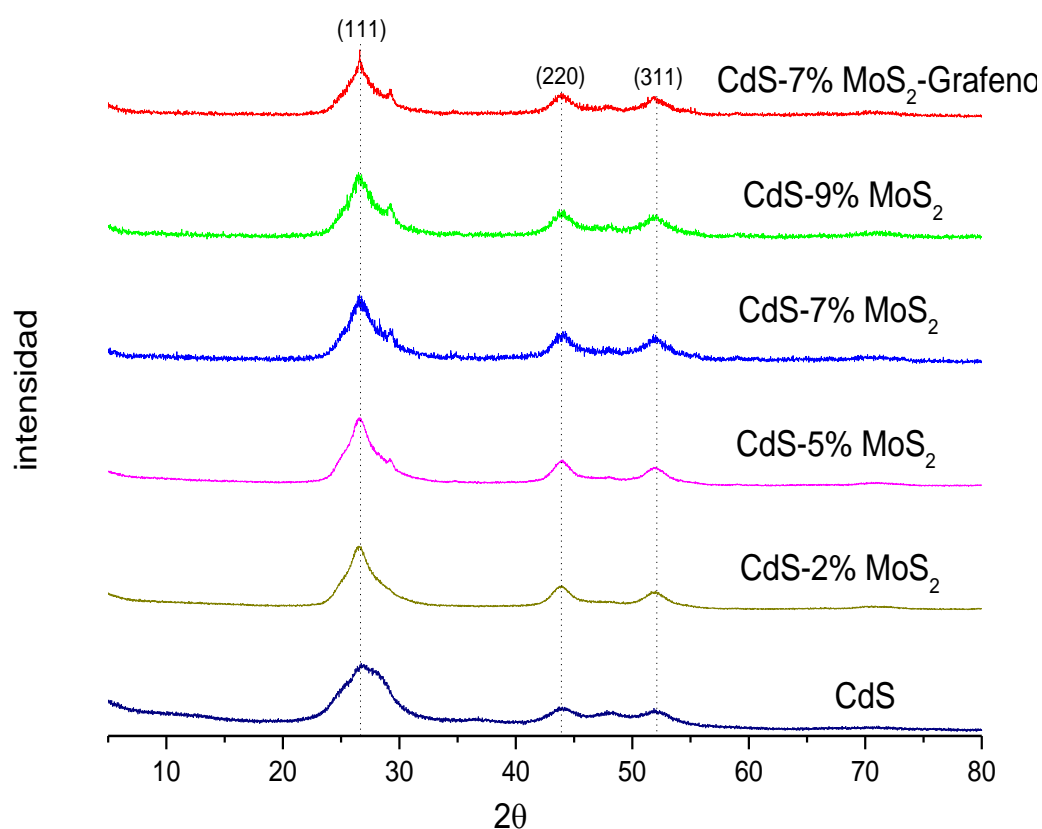


Figura 4.8 Patrones de difracción de rayos-X de los fotocatalizadores.

Tomando los difractogramas de las muestras CdS, CdS-7% MoS₂ y CdS-7% MoS₂-Grafeno y comparándolos como se muestra en la **Figura 4.9** se puede

observar que para las muestras CdS-7% MoS₂ y CdS-7% MoS₂-Grafeno se presentan picos más definidos lo cual es un indicador de que el material posee una mayor cristalinidad que el CdS y del mismo modo un tamaño de cristal mayor.

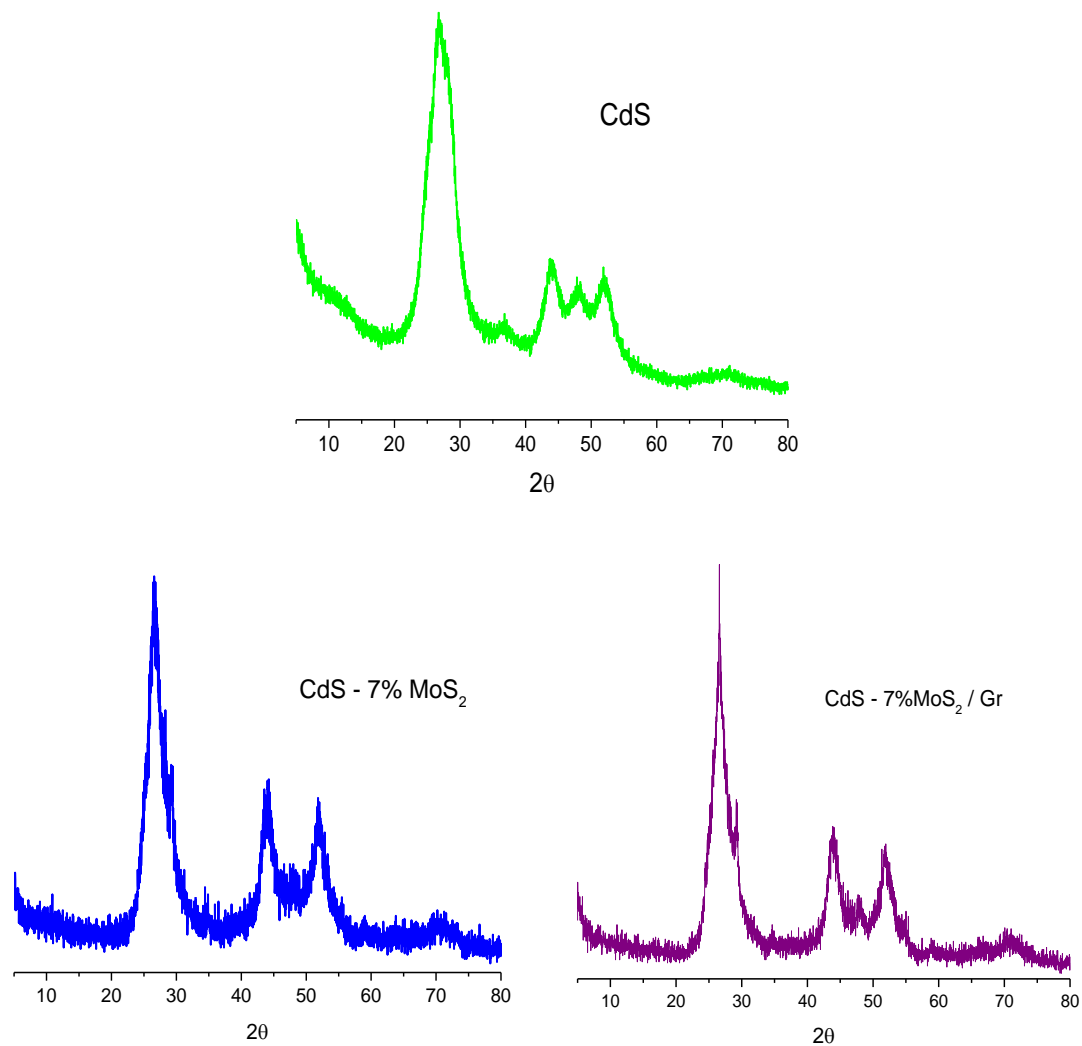


Figura 4.9 Comparación de los Patrones de difracción de CdS, CdS-7% MoS₂ y CdS-7% MoS₂-Grafeno

4.2.3 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K

En la **Figura 4.10** se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de todos los fotocatalizadores.

Las isotermas de los fotocatalizadores de CdS-MoS₂ (con 2, 5, 7 y 9 % en peso de MoS₂) y del fotocatalizador de CdS puro corresponden al tipo II, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [Sing y cols., 1985]. Las isotermas presentan un ciclo de histéresis del tipo H3. Este tipo de ciclo de histéresis es característico para aglomerados de partículas y con buen grado de cristalinidad [Rouquerol y cols., 1999; Vukovi y cols., 2005]. El alargamiento del ciclo de histéresis implica que el material posee una distribución amplia en el tamaño de poro [Rouquerol y cols., 1999].

Se puede observar que el fotocatalizador de CdS puro exhibe el mayor alargamiento en el ciclo de histéresis de todos los fotocatalizadores, mientras que la presencia de MoS₂ en los nanocristales compuestos de CdS-MoS₂ exhibe un menor alargamiento en la curva de histéresis. Se espera que los fotocatalizadores compuestos de CdS-MoS₂ presenten una distribución menos amplia en el tamaño de poros. Estos resultados, también podrían indicar que muy probablemente ha ocurrido una interacción entre los sulfuros de Cd y Mo.

Es interesante hacer notar que el fotocatalizador de CdS-MoS₂ (con 7 % en peso de MoS₂) y soportado en Grafeno, presenta tanto su isoterma de adsorción-desorción como su curva de histéresis completamente diferente en comparación con los demás fotocatalizadores sin soportar. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC [Sing y cols. 1985] la isoterma de adsorción-desorción es del tipo IV y el ciclo de histéresis es del tipo H1. Esta curva de histéresis es típica de materiales mesoporosos con una distribución más uniforme en el tamaño de poro [Flodström y Alfredsson, 2003]. Es interesante destacar que este resultado indica que muy

probablemente ha ocurrido una interacción entre los sulfuros de Cd y Mo con el grafeno.

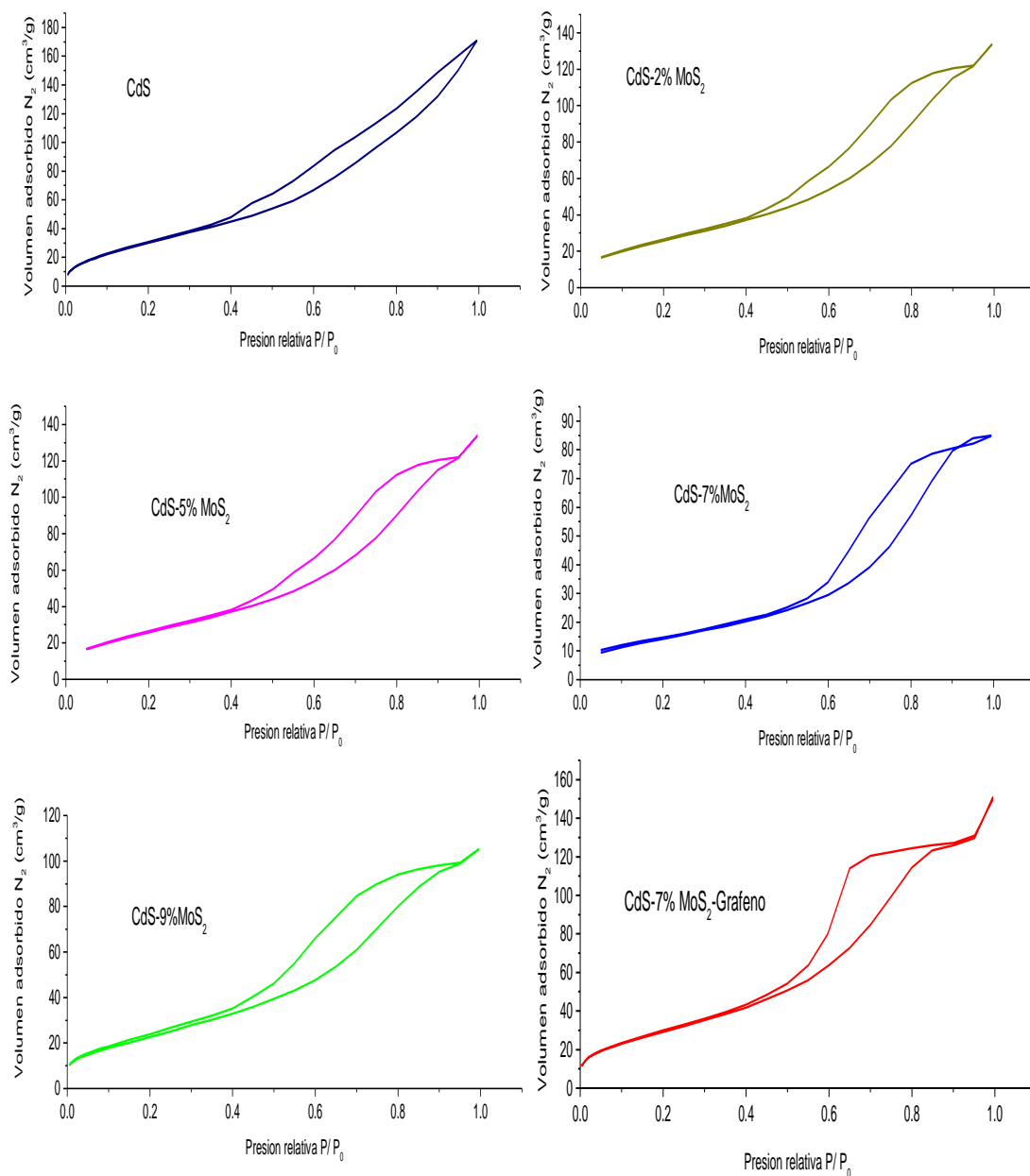


Figura 4.10 Isothermas de Adsorción-Desorción de N_2 de los fotocatalizadores

Las distribuciones de los tamaños de poro de todos los fotocatalizadores se presentan en la **Figura 4.11**. Como era de esperarse, de acuerdo con las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , el fotocatalizador de CdS puro, presenta la distribución de tamaño de poro más amplia, destacando un tamaño de poro en aproximadamente en 5 nm. Los fotocatalizadores compuestos de CdS-MoS₂, con sus diferentes porcentajes en peso de MoS₂, presentan una distribución de tamaños de poros menos amplia y bimodales, con diámetros de poros centrados en aproximadamente 4 y 7 nm.

De la misma manera, tal y como era de esperarse (con base en las isothermas de adsorción-desorción de N_2), el fotocatalizador compuesto de CdS-MoS₂ (con 7 % en peso de MoS₂) y soportado en grafeno, presenta una distribución de tamaño de poros más uniforme y centrado aproximadamente en 5.6 nm. Estos resultados ponen en evidencia que ha ocurrido una interacción entre los sulfuros de Cd y Mo (en los sistemas compuestos de CdS-MoS₂) y entre los sulfuros de Cd y Mo con el grafeno

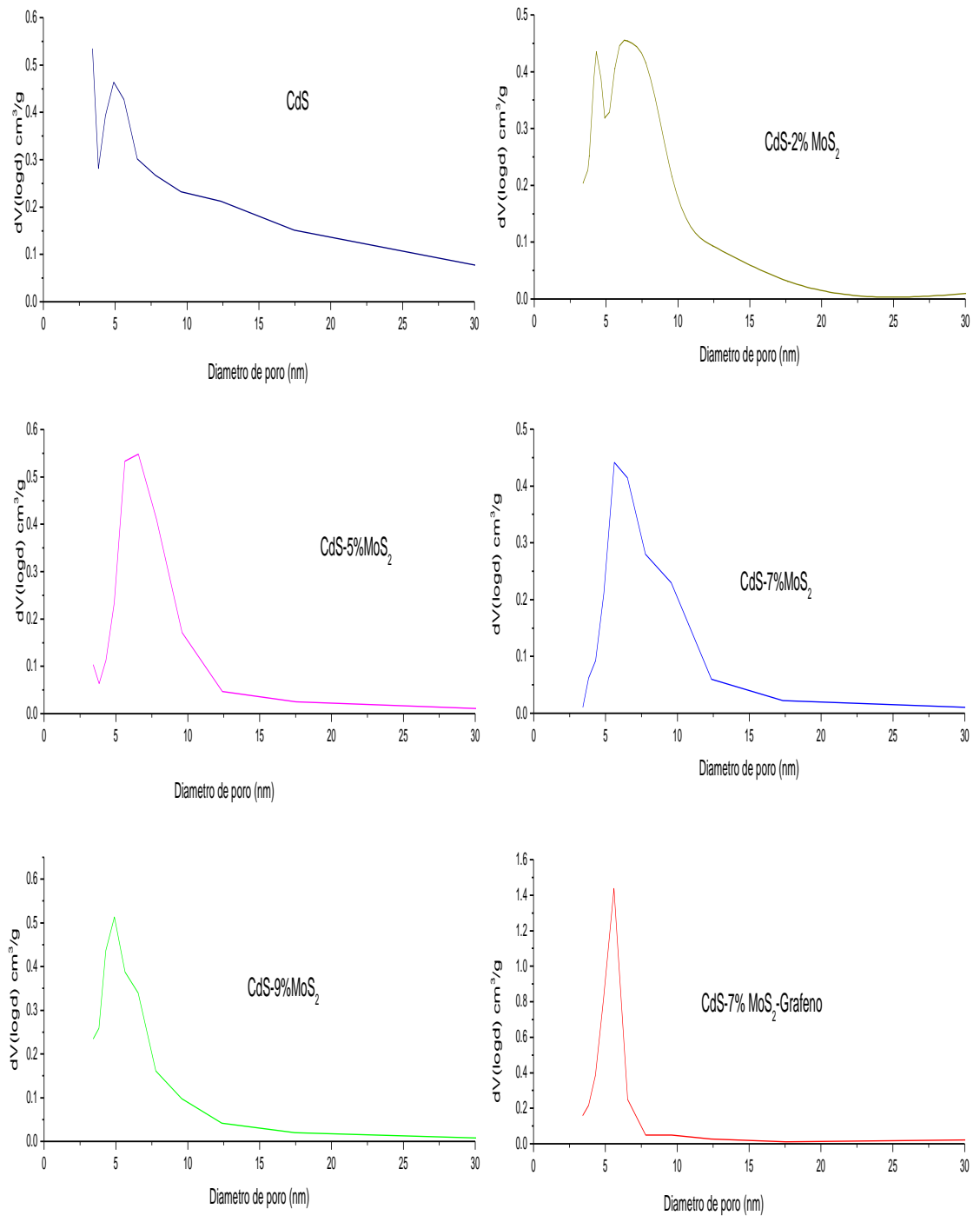


Figura 4.11 Distribución del tamaño de poro.

Las propiedades texturales (área superficial, diámetro promedio de poro y volumen total de poro) de todos los fotocatalizadores se reportan en la **Tabla 4.1**. Los resultados muestran que tanto las áreas superficiales específicas como los volúmenes de poro de los fotocatalizadores compuestos de CdS-MoS₂ son menores que las del CdS puro. De tal manera, que al incrementar el contenido de MoS₂ (2, 5 y 7 % en peso), tanto el área superficial específica como el volumen de poro disminuyen. Situación que se puede deber a la menor porosidad textural formada entre las partículas de los sulfuros de Cd y Mo en comparación con el CdS puro, cuya isoterma de adsorción-desorción de N₂ (ver **Figura 4.10**) presenta adsorción a presiones relativas (P/P^o) altas.

Sin embargo, un posterior incremento en el contenido de MoS₂ (9 % en peso) provoca un incremento tanto en el área superficial específica como en el volumen de poro. Esta situación, muy probablemente indica que un alto contenido de MoS₂ provoque un incremento en la porosidad de red del material compuesto, tal y como se observa en sus isotermas de adsorción-desorción a bajas presiones relativas (P/P^o), menores de 0.4 (ver **Figura 4.10**)

Tabla 4.1 Propiedades texturales de los fotocatalizadores

catalizador	Área Superficial (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)
CdS	118.756	0.269
CdS-2% MoS ₂	102.722	0.214
CdS-5% MoS ₂	65.948	0.169
CdS-7% MoS ₂	55.11	0.14
CdS-9% MoS ₂	87.296	0.167
CdS-7% MoS ₂ -Grafeno	109.858	0.246

Resulta interesante hacer notar que, tanto el área superficial específica como el volumen de poro para el fotocatalizador compuesto de CdS-MoS₂ (con 7 % en peso de MoS₂) y soportado en Grafeno, se incrementan en comparación con el mismo fotocatalizador compuesto pero sin soportar en Grafeno. Este resultado pone en evidencia que el grafeno se encuentra presente en el fotocatalizador y aporta parte de su área superficial específica a todo el sistema, en consecuencia podemos presumir que los sulfuros de Cd y Mo se encuentran depositados en el grafeno.

4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés)

En la **Figura 4.12** se exhiben las imágenes de SEM para los fotocatalizadores compuestos de CdS-MoS₂ (con 2, 5, 7 y 9 % en peso de MoS₂).

En las imágenes se puede observar que los materiales están constituidos por aglomerados de partículas con morfologías casi esféricas e irregulares, formando redes abiertas interconectadas, principalmente mesoporosas. Además, se pueden observar grandes cavidades (macroporosidad). Es interesante hacer notar que, los fotocatalizadores compuestos con bajos contenidos de MoS₂ (2 y 5 % en peso) presentan una mayor proporción de macroporosidades en comparación con los fotocatalizadores compuestos con mayores contenidos de MoS₂ (7 y 9 % en peso), donde principalmente se observan mesoporosidades de tamaño uniforme.

La presencia de estas mesoporosidades y macroporosidades en los materiales facilitará la difusión de las moléculas de agua y mejorará la fotólisis para una mayor producción de hidrógeno.

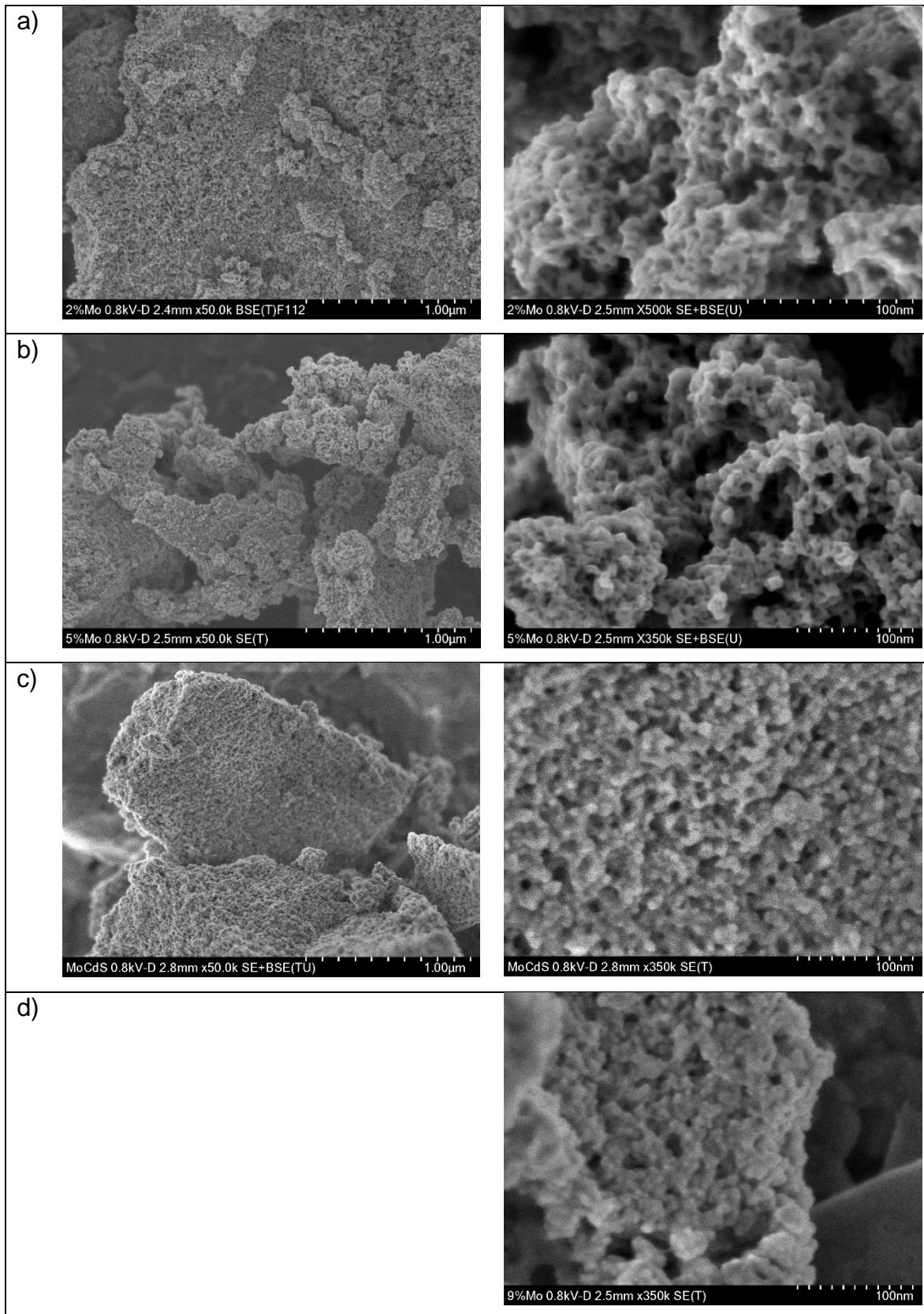


Figura 4.12 Imágenes SEM, a) CdS-MoS₂ 2%, b) CdS-MoS₂ 5%, c) CdS-MoS₂ 7% y d) CdS-MoS₂ 9%

En la **Figura 4.13** se presentan las imágenes del fotocatalizador compuesto de CdS-MoS₂ (7 % en peso de MoS₂) soportado en Grafeno. Las imágenes de este fotocatalizador son similares a las del fotocatalizador sin soportar en grafeno.

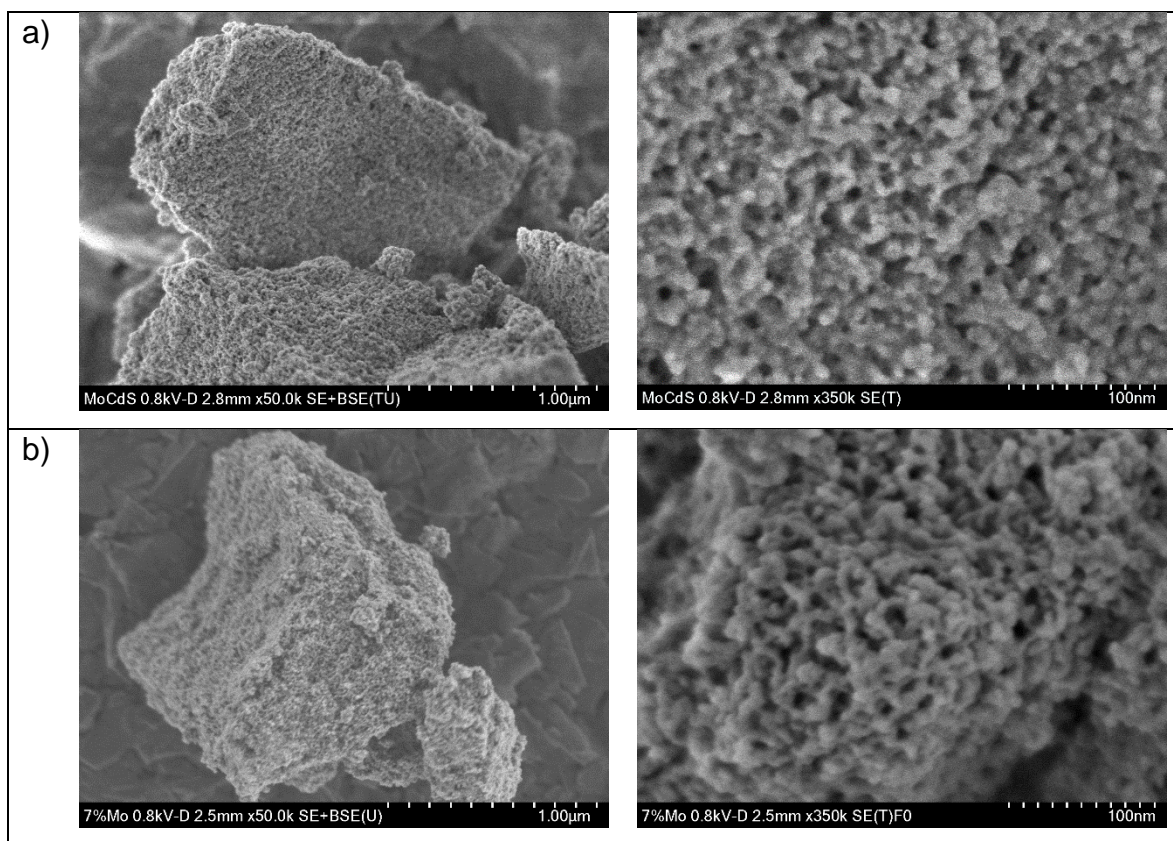


Figura 4.13 Imágenes SEM, a) CdS-MoS₂ 7% y b) CdS-MoS₂ 7% / G

4.2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV- Vis

Los espectros de reflectancia difusa en el rango de UV-vis de los materiales nanocompuestos de CdS-MoS₂ se exhiben en la **Figura 4.14**. Se puede ver claramente que los materiales nanocompuestos de CdS-MoS₂ presentan mayores intensidades de absorción que el CdS puro, indicando que en los materiales nanocompuestos de CdS-MoS₂ ha ocurrido una interacción mutua entre el CdS y el MoS₂. Además, se observa que los materiales nanocompuestos de CdS-MoS₂ manifiestan una alta capacidad de absorción en el rango visible (debido al estrecho band gap indirecto del MoS₂ de 1.85-1.87 eV), indicando que estos materiales tendrán una mayor foto-activación en el espectro visible de la radiación solar. Siendo el material nanocompuesto CdS-MoS₂ con 7% en peso de MoS₂ con la más alta capacidad de absorción en el rango visible. Se espera que este material manifieste una mayor actividad fotocatalítica para llevar a cabo la fotólisis de la molécula del agua con radiación solar en la producción de hidrógeno.

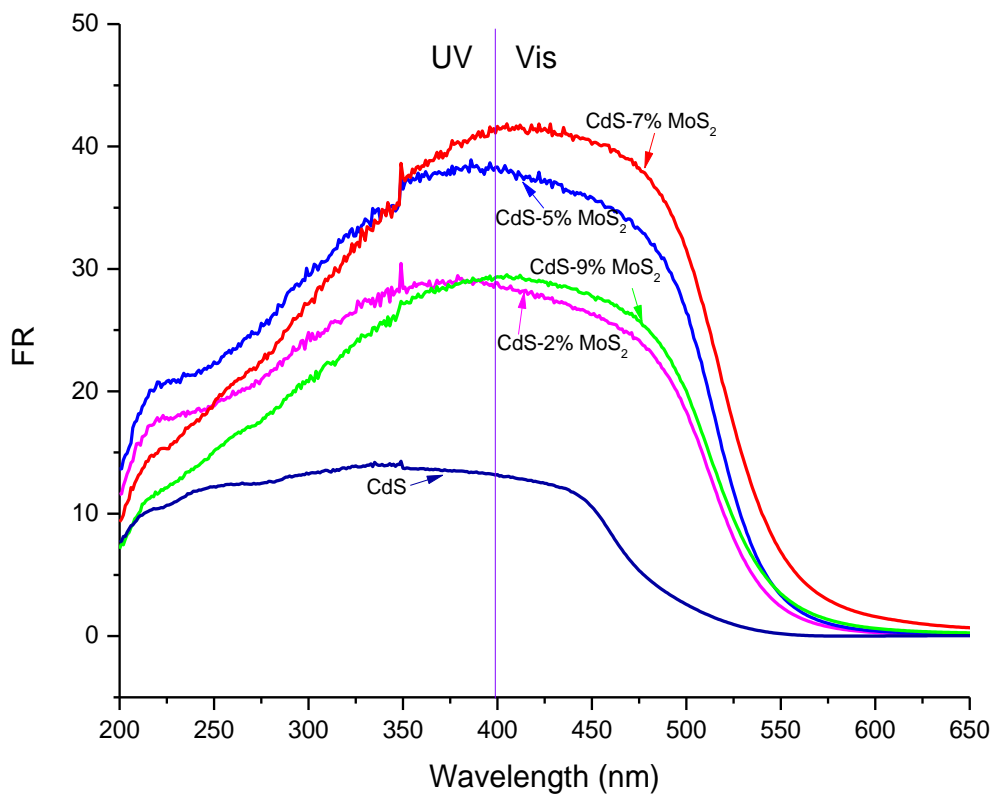


Figura 4.14 Gráfica de UV-Vis de los materiales puros MoS₂, CdS y de los materiales híbridos MoCdS con 2%, 5%, 7% y 9% en peso de MoS₂/CdS

En la **Figura 4.15** se comparan los espectros de los materiales compuestos CdS-7% MoS₂ con y sin grafeno presentándose en ambos casos un recorrimiento hacia el rango visible y una mayor absorción que el CdS puro.

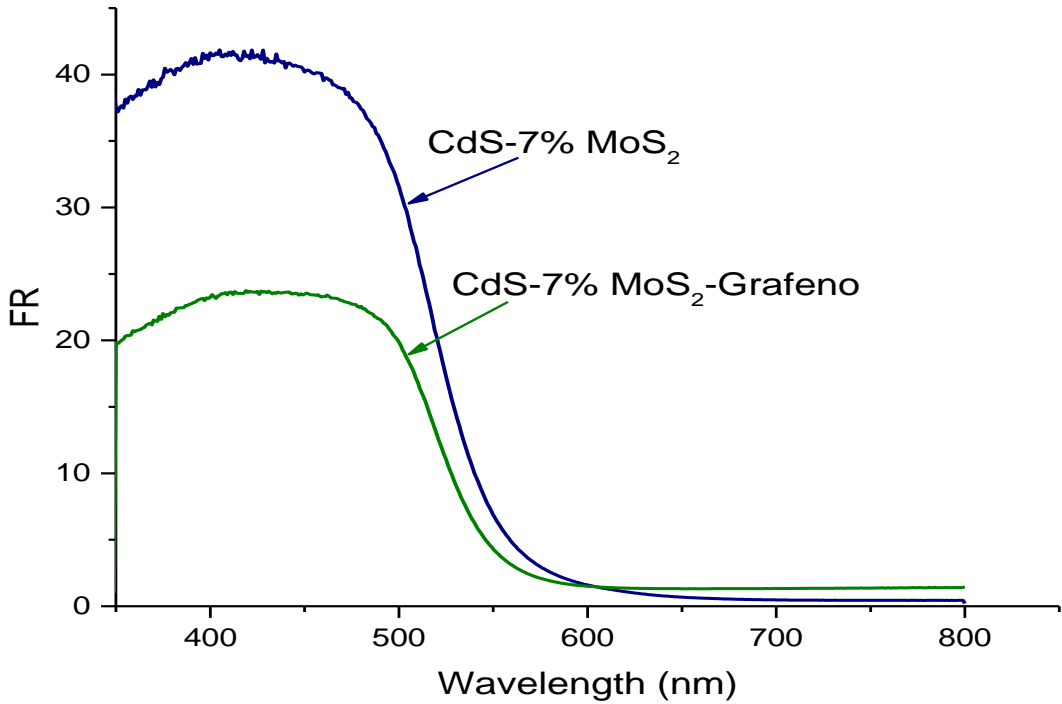


Figura 4.15 Gráfica de UV-Vis de CdS-7%MoS₂ con y sin grafeno

4.2.6 Determinación de la Energía de Banda Prohibida (Band Gap Energy) de los fotocatalizadores

Para el cálculo de la energía de banda prohibida de los fotocatalizadores, primeramente se determinó la longitud de onda (λ), a través de la tangente de la parte lineal de la gráfica de la absorbancia en función de la longitud de onda y su intersección con el eje x. Posteriormente, este valor encontrado de λ se sustituye en la ecuación $E_g = h c / \lambda$. Donde $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ y $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$.

En la **Figura 4.16** se exhiben las gráficas de la absorbancia en función de la longitud de onda para los fotocatalizadores. En ellas se puede ver la manera en la que se trazan las tangentes y el valor de λ obtenido para cada uno de los fotocatalizadores.

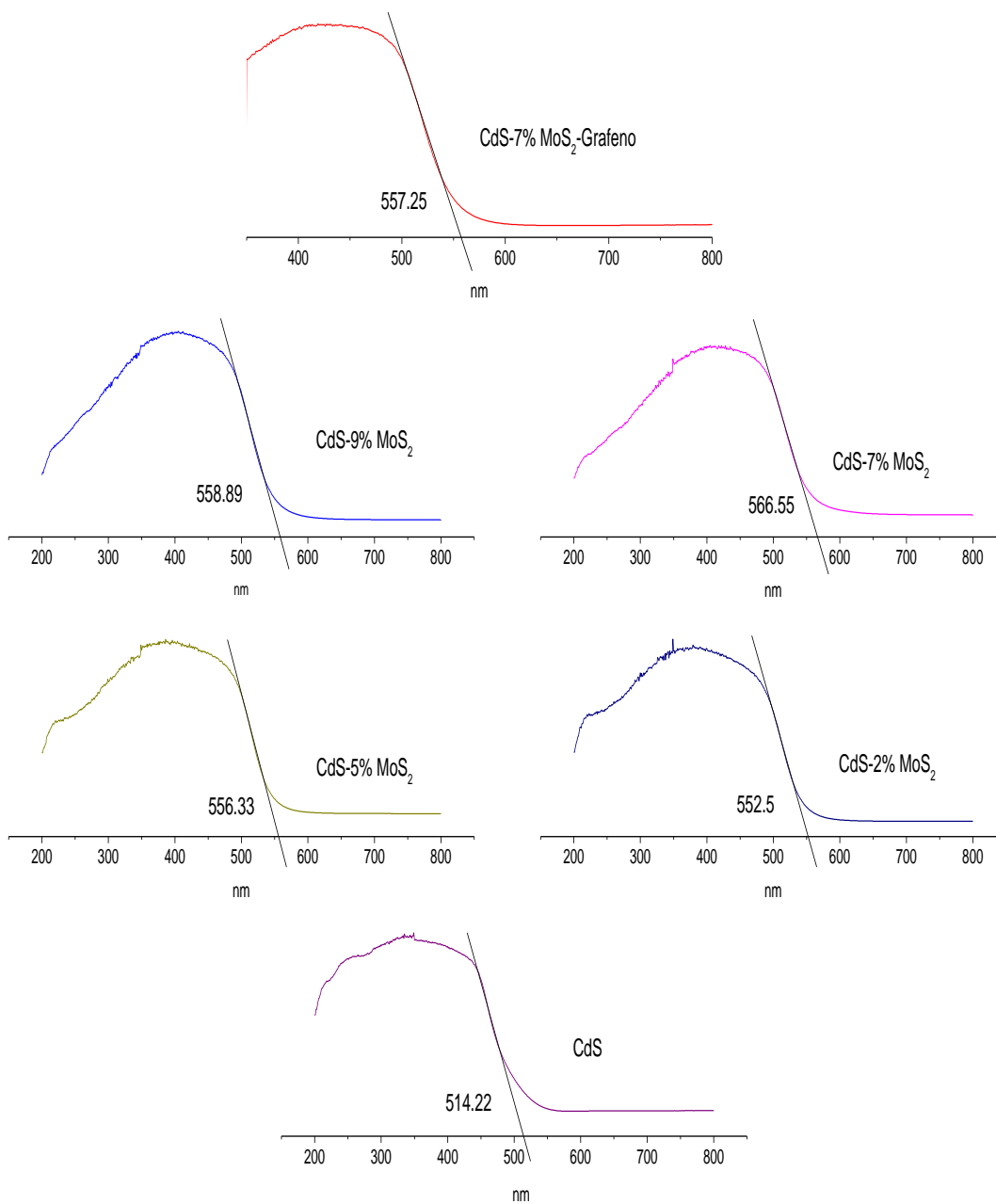


Figura 4.16 Calculo de la λ para la determinación de la banda de energía prohibida (Band Gap) de los fotocatalizadores

En la **Tabla 4.2** se muestran los valores de band gap obtenidos con el procedimiento antes mencionado, para los diferentes fotocatalizadores. En los cuales se puede observar una disminución del band gap a medida que se adiciona el cocatalizador (MoS_2), siendo el material con 7% en peso de MoS_2 el que presentó el valor más bajo en la banda prohibida. Se espera que este fotocatalizador manifieste una alta actividad fotocatalítica.

Tabla 4.2. Band Gap calculado para los diferentes fotocatalizadores.

catalizador	λ (nm)	Band gap (Ev)
CdS	514.22	2.41
CdS- 2% MoS_2	552.5	2.24
CdS-5% MoS_2	556.33	2.23
CdS-7% MoS_2	566.55	2.18
CdS-9% MoS_2	558.89	2.21
CdS-7% MoS_2 -Grafeno	557.25	2.22

4.2.7 Actividad fotocatalítica

Para evaluar el efecto de la presencia del cocatalizador de MoS_2 y su contenido, en los sistemas compuestos de CdS-MoS_2 , en cuanto a su fotoactividad, se midieron las tasas de producción efectivas de H_2 mediante la fotólisis de la molécula de agua.

En la **Figura 4.17** se muestra la producción de hidrógeno como función del tiempo de irradiación para las muestras de CdS y CdS-MoS_2 . Se puede ver que los fotocatalizadores compuestos de CdS-MoS_2 poseen mayor capacidad de producción de hidrógeno que el fotocatalizador de CdS (sin cocatalizador de MoS_2). La producción de H_2 se incrementa con el incremento en el porcentaje en peso del MoS_2 , teniendo un máximo el material con 7% en peso de MoS_2 . La presencia de un alto contenido de MoS_2 (9 % en peso) provoca una disminución en la producción de hidrógeno.

De acuerdo con lo reportado en la literatura se ha demostrado que el CdS captura de manera eficiente la energía de la luz mediante la excitación de electrones a través de su band gap directo, sin embargo, manifiesta una baja actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno, que se puede deber a la agregación de las nanopartículas de CdS y aún más importante a una rápida recombinación radiativa de los electrones y huecos fotogenerados.

Los resultados concuerdan con algunos autores que mencionan que en general los materiales deben tener buena cristalinidad, con una mayor cristalinidad disminuyen los defectos presentes en la estructura los cuales actúan como centros de recombinación.

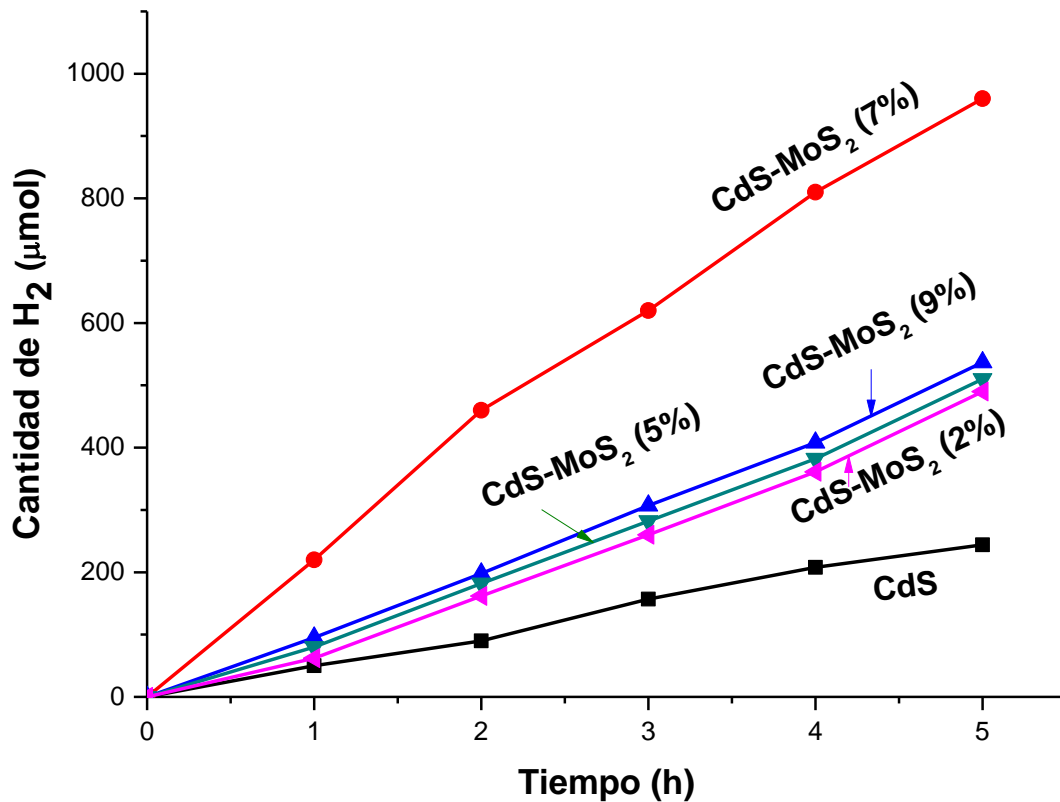


Figura 4.17 Actividad fotocatalítica

En la **Figura 4.18** se muestra la producción de hidrógeno en función del tiempo de irradiación para las muestras de CdS y CdS-MoS₂ sin soportar y soportadas en grafeno. Cuando el CdS se soporta en grafeno (CdS-Grafeno) se obtiene un fotocatalizador con mayor actividad fotocatalítica en comparación con el fotocatalizador de CdS puro (sin soportar). De la misma manera, cuando el fotocatalizador de CdS-9%MoS₂ se soporta en grafeno (CdS-9%MoS₂-Grafeno) se genera un fotocatalizador con más alta actividad fotocatalítica en comparación con el sistema fotocatalítico de CdS-MoS₂ sin soportar. Sorprendentemente, cuando el sistema fotocatalítico de CdS-7%MoS₂ se soporta en grafeno, la producción de hidrógeno se incrementa dramáticamente. Generando el fotocatalizador con la más alta actividad en este estudio.

Muy probablemente, la función principal del grafeno en los fotocatalizadores sea la de retardar la recombinación radiativa de los electrones y huecos fotogenerados.

Estos resultados indican que el grafeno es un excelente soporte para la producción fotocatalítica de hidrógeno.

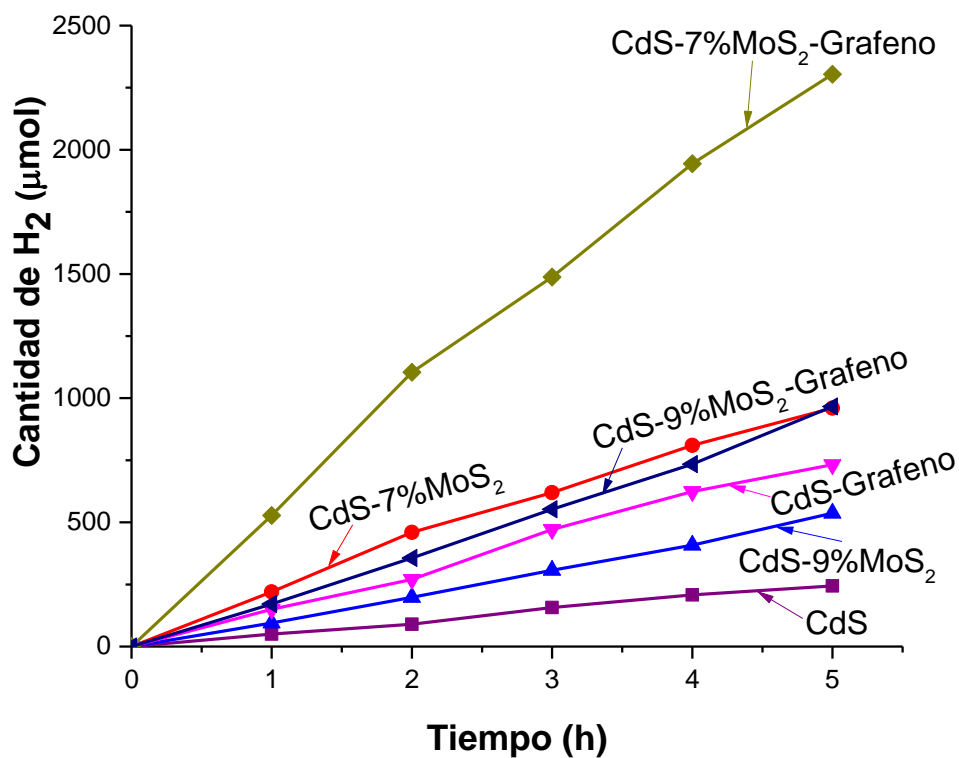


Figura 4.18 Comparación de la actividad fotocatalítica de los materiales CdS y CdS-MoS₂ con y sin grafeno

Una comparativa de los cambios en la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno obtenido en una hora de reacción en función del % en peso de MoS₂ se presenta en la **Figura 4.19**. El fotocatalizador con 7 % en peso de MoS₂ y soportado

en grafeno manifestó una producción de hidrógeno 2.4 veces superior al del sistema sin soportar (CdS-7%MoS₂), 4.4 veces mayor al sistema CdS-Grafeno y 13.5 veces superior al CdS puro.

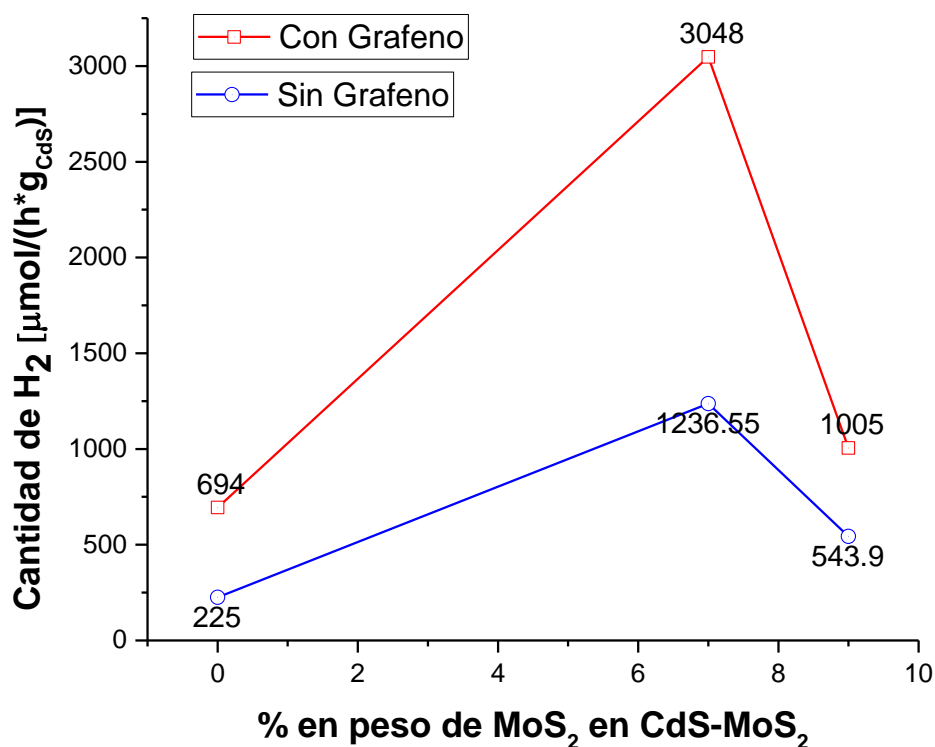


Figura 4.19 Producción de H₂ en función del % en peso de MoS₂ en el material compuesto CdS-MoS₂

En la **Tabla 4.3** se exhiben los datos texturales, energía de banda prohibida y fotoactividad de las diferentes muestras, con el propósito de tener una visión más clara de los efectos provocados por la presencia de MoS₂ en el CdS. La muestra con 7% en peso de MoS₂ presenta una mayor fotoactividad a pesar de tener una superficie específica menor que las demás muestras, por lo que se atribuye su alta

fotoactividad a una estructura más cristalina y a la disminución de band gap que presenta. Por otra parte, la presencia de grafeno promueve la formación de sistemas con mayor fotoactividad en comparación con los sistemas sin grafeno. Que se puede deber a una mayor cristalinidad y mayor tiempo de vida del par electrón-hueco.

Tabla 4.3. Propiedades texturales, energía de band gap y producción de Hidrógeno

Catalizador	Superficie específica (m ² /g)	Eg (eV)	Producción de H ₂ (μmoles/h)
CdS	118.756	2.412	90
CdS-MoS ₂ 2%	102.722	2.245	162
CdS-MoS ₂ 5%	65.946	2.230	182
CdS-MoS ₂ 7%	55.11	2.189	460
CdS-MoS ₂ 9%	87.296	2.219	198
CdS-MoS ₂ 7% / G	109.858	2.229	1104

En la **Figura 4.20** se presenta la variación de banda prohibida contra la actividad fotocatalítica respecto a las cantidades de MoS₂ agregadas en la estructura de CdS; se puede observar como la fotoactividad aumenta respecto a la disminución de la banda prohibida que presentan los compuestos

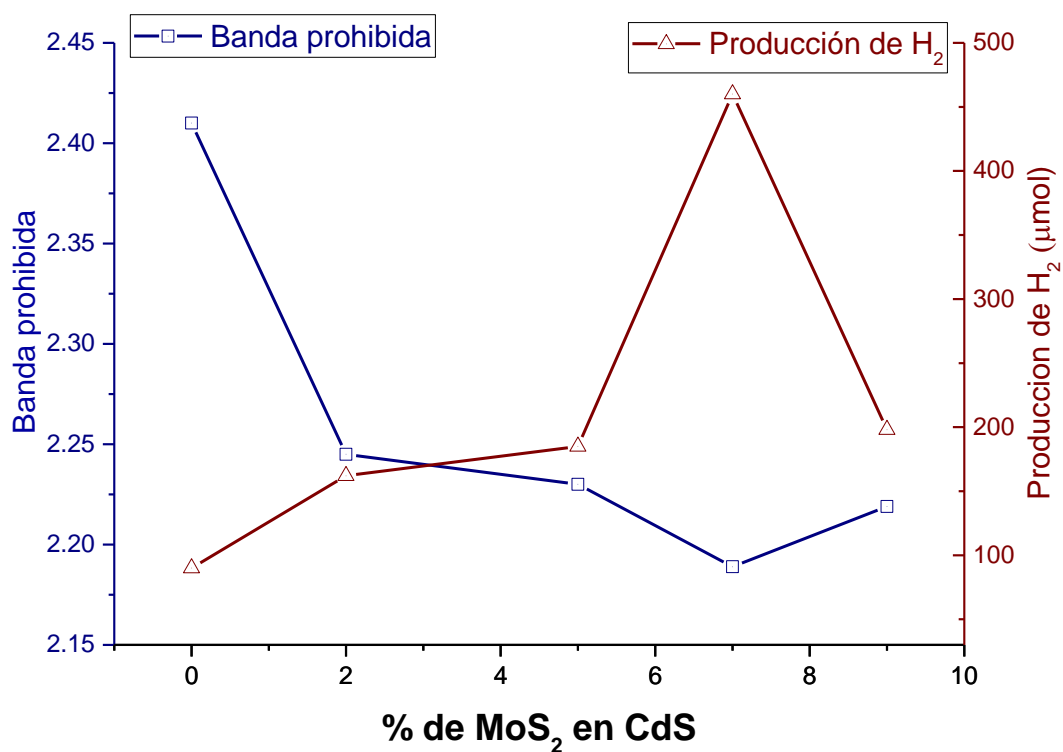


Figura 4.20. Energía de banda prohibida y producción de Hidrogeno de los fotocatalizadores con los diferentes % en peso de MoS₂

Finalmente, en la **Tabla 4.4** se muestra una comparación de la producción de H₂ a partir de la fotólisis de la molécula del agua bajo la irradiación de luz visible, para los sistemas fotocatalíticos generados en este estudio y reportados en la literatura.

Tabla 4.4 Comparación de la producción de H₂ a partir de agua bajo la irradiación de luz visible con diferentes sistemas fotocatalíticos.

catalizador	Condiciones de reacción	Agentes sacrificantes	Producción de H ₂ [$\mu\text{mol}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{CdS}})$]	Ref
CdS-7%MoS ₂ - Grafeno	W _{cat} =0.2g			
	V _{Solucion} =200 ml 350 W Xe lamp	Sin agentes	3048.03	Este trabajo
CdS-7%MoS ₂	W _{cat} =0.2g			
	V _{Solucion} =200 ml 350 W Xe lamp	Sin agentes	1236.55	Este trabajo
Cd _{0.8} Zn _{0.2} /SBA-16	W _{cat} =0.2g			
	V _{Solucion} =200 ml 350 W Xe lamp	0.35M Na ₂ S/0.25M Na ₂ SO ₃	1420	S.A. Macías-Sánchez, 2013
MoS ₂ 6.9%/CdS	W _{cat} =0.05g			
	V _{Solucion} =100 ml 350 W Xe lamp	0.5M Na ₂ S/0.5M Na ₂ SO ₃	2631	Yang Liu, 2013

5 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio permiten concluir que:

- i) La aplicación de la radiación ultrasónica de alta frecuencia y la cuña molecular permitieron obtener grafeno con 5-10 capas a partir de hojuelas de grafito.
- ii) Ha ocurrido una interacción química entre el CdS y el MoS₂, generando los materiales nanocompuestos de CdS-MoS₂ con menor band gap que el CdS.
- iii) Ha ocurrido una interacción química entre el CdS, MoS₂ y el grafeno que se ha manifestado en un ligero incremento en el band gap, una más efectiva separación y transferencia de portadores de carga y un incremento importante en el área superficial.

La actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno del sistema de CdS se ve mejorada con la incorporación de MoS₂ y más marcadamente mejorada con la presencia de grafeno. La más alta actividad fotocatalítica del sistema CdS-7%MoS₂-Grafeno dejó mostrar el papel principal del grafeno como un mediador electrónico.

Este trabajo claramente mostró el beneficio de los nanoensambles de unidades funcionales para la captura de luz, transferencia electrónica y catálisis para una producción altamente cooperativa de gas hidrógeno solar a partir de agua.

La fotoactividad de los materiales compuestos CdS-MoS₂-Grafeno en comparación con los materiales sin grafeno, fueron superiores, debido a la interacción de los semiconductores con la superficie altamente eléctrica del grafeno y a sus propiedades texturales, ya que precisamente este material fue el que presento una mayor uniformidad en el diámetro de poro y un área superficial mayor.

Con los resultados de este trabajo se puede establecer que existe una interacción entre los sulfuros de Cd y Mo con el grafeno con lo que promovió un incremento importante en la actividad fotocatalítica.

6 REFERENCIAS

- A. K. Geim, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6: 183 - 191.
- A. Midillia, M. A. (2005). On hydrogen and hydrogen energy strategies: I: current status and needs. *Renewable and Sustainable Energy* , 9: 255–271.
- A.M. Roy, G. D. (2003). Immobilisation of CdS, ZnS and mixed ZnS–CdS on filter paper: Effect of hydrogen production from alkaline Na₂S/Na₂S₂O₃ solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157: 87-92.
- A.S.K. Sinha, N. S. (2001). Preparation of egg-shell type Al₂O₃-supported CdS photocatalysts for reduction of H₂O to H₂. *Catalysis Today*, 69:297-305.
- Alexander A. Balandin, S. G. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Let*, 8: 902–907.
- Alivisatos, A. P. (1996). Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem*, 100:13226–13239.
- Alivisatos, A. P. (1996). Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*, 271:933-937 .
- Amouyal, E. (1995). Photochemical production of hydrogen and oxygen from water: A review and state of the art. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 38:249-276.
- Anton Lerf, H. H. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem*, 102: 4477–4482.
- Ashokkumar, M. (1998). An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23: 427-438.
- Azhniuk, YM, Gomonnai V, Lopushansky VV, Hutych YI, Turok II , Zahn DRT. Resonant Raman scattering studies of Cd_{1-x}Zn_xS nanocrystals. *J Phys Conf Ser* 2007;92
- Berit Hinnemann, P. G. (2005). Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS₂ Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc*, 127:5308–5309.

- Borrell L, C.-M. S. (1992). A comparative study of CdS-based semiconductor photocatalysts for solar hydrogen production from sulphide & sulphite substrates. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 25:25-39.
- Brenda Johnston, M. C. (2005). Hydrogen: the energy source for the 21st century. *Technovation*, 25: 569-585.
- C. Berger, Z. M. (2006). Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312: 1191-1196.
- Castiglioni, C., M. Tommasini, G. Zerbi, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser.A* 362 (2004) 2425.
- Castiglioni, C., F. Negri, M. Rigolio, G. Zerbi, (2001). Raman activation in disordered graphites of the A'_1 symmetry forbidden $k \neq 0$ phonon: The origin of the D line. *J. Chem. Phys.* 115 3769.
- Changgu Lee, X. W. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* , 321: 385-388 .
- Chanjuan Xing, Y. Z. (2006). Band structure-controlled solid solution of $Cd_{1-x}Zn_xS$ photocatalyst for hydrogen production by water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31: 2018–2024.
- Chi-Hung Liao, C.-W. H. (2012). Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. *Catalysts*, 2, 490-516.
- Claire Berger, Z. S. (2004). Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *The Journal of Physical Chemistry* , 108: 19912-19916.
- Domingo, P. A. (2010). *LA NANOTECNOLOGIA*. 31-33.
- Dunn, S. (2002). Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *Int. J. Hydrogen energy*, 27, 235-264.
- Feng, M.; Zhan, H.; Chen, Y. (2010). Nonlinear Optical and Optical Limiting Properties of Graphene Families. *Appl. Phys. Lett.* 96, 033107.
- Ferrari, A.C., J. Robertson. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 61, 14095
- Ferrari, A.C., (2007). Raman Spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Communications*, 143 47-57.

- Ferrari, A.C., J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* 97 187401.
- Flodström, K., V. Alfredsson, (2003). Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica, *Microporous and Mesoporous Materials*, 59 167–176.
- Gao, X.; Jang, J.; Nagase, H. (2010). Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. *J. Phys. Chem. C*, 114, 832–842.
- Graf, D., F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, (2007). Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene *Nano Lett.* 7 238-242.
- Gupta, A., G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P.C. Eklund, (2006). Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films., *Nano Lett.* 6 2667-2673.
- Hemamala I. Karunadasa, E. M. (2012). A Molecular MoS₂ Edge Site Mimic for Catalytic Hydrogen Generation. *Science*, 335, 698.
- Huertas C., L. M. (2007). Informe de Vigilancia Tecnológica. Tecnologías de producción de Hidrógeno a partir del Reformado de Queroseno para Aplicaciones Aeronáuticas. Circulo de Innovación en materiales, tecnología aeroespacial y nanotecnología (cimtan), 3-63.
- Hyunwoo Kim, A. A. (2010). Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 43:6515–6530.
- J. Nowotny, C. S. (2005). Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 521-544.
- James R. Darwent, G. P. (1981). Photochemical hydrogen production using cadmium sulfide suspensions in aerated water. *J Chem Soc Chem Commun*, 4:145-146.
- Jian-Hao Chen, C. J. (2008). Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology* , 3:206 - 209.

- Joji Yoshimura, A. T. (1995). Visible Light Induced Hydrogen Evolution on CdS/K₄Nb₆O₁₇ Photocatalyst. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68: 2439-2445.
- Joo J, N. H. (2003). Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals. *J Am Chem Soc.*, 125: 11100-11105.
- K. S. Novoselov, A. K. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306: 666–669.
- K. S. Novoselov, A. K. (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438: 197-200.
- Kamat, P. V. (2010). Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Carbon Support. *J. Phys. Chem. Lett*, 1: 520–527.
- Kar, S.; Satpati, B.; Satyam, P. V.; Chaudhuri, S. Synthesis and Optical Properties of CdS Nanoribbons. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 19134–19138.
- Keun Soo Kim, Y. Z.-H.-Y. (2009). Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457:706-710.
- Konstantopoulou P., G. D. (2005). Multicriteria Analysis of Hydrogen Production Technologies. Istanbul, Turkey: Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC.
- Kroto H W, H. J. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 162-163.
- L.E. Brus, A. E. (1996). Spectroscopy of Isolated and Assembled Semiconductor Nanocrystals. North-Holland: *Journal of luminescence*.
- Lan Xiao, S.-Y. W.-R. (2012). Advances in solar hydrogen production via two-step water-splitting thermochemical cycles based on metal redox reactions. *Renewable Energy*, 41, 1-12.
- Lee, C. et al. (2010). Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂. *ACS Nano* 4, 2695–2700
- Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. (2008). Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* 3, 101–105.
- Li, H. et al. (2012) From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. *Adv. Func. Mater.s* 22, 1385–1390.

- Liu, M.; Li, F.; Sun, Z.; Ma, L.; Xu, L.; Wang, Y. (2014) Noble-Metal-Free Photocatalysts MoS₂-Graphene/CdS Mixed Nanoparticles/Nanorods Morphology with High Visible Light Efficiency for H₂ Evolution. *Chem. Commun.*, 50, 11004–11007.
- Luciana A. Silva, S. Y. (2008). Photocatalytic Hydrogen Production with Visible Light over Pt-Interlinked Hybrid Composites of Cubic-Phase and Hexagonal-Phase CdS. *J. Phys. Chem. C*, 112:12069–12073.
- M. Ashokkumar, P. M. (1991). Photocatalytic hydrogen production with semiconductor particulate systems: An effort to enhance the efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy*, 16: 591–595.
- M. Momirlana, T. V. (2002). Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6: 141-179.
- M. Sathish, B. V. (2006). Alternate synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting. *Int J Hydrogen Energy*, 31:891–898.
- M. Sathish, R. V. (2007). Photocatalytic generation of hydrogen over mesoporous CdS nanoparticle: Effect of particle size, noble metal and support. *Catalysis Today*, 129: 421-427.
- Maréchal., Y. (2007). The Hydrogen bond and the water molecule. *The physics and Chemistry of water, aqueous and bio media*, 3-24.
- McAllister, M. J., Li, J.-L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., . . . Aksay, I. A. (2007). Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials*, 19:4396-4404.
- Menéndez Velázquez, A. (2010). Una revolución en miniatura: nanotecnología al servicio de la humanidad. 60.
- Michio Matsumura, Y. S. (1983). Photocatalytic hydrogen production from solutions of sulfite using platinized cadmium sulfide powder. *J Phys Chem*, 87:3807-3808.
- N.Z. Muradova, T. V. (2005). From hydrocarbon to hydrogen–carbon to hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: Pages 225–237.
- Nations, U. (2010). Framework Convention on Climate Change. UNFCCC.

- Orii, T, Kaito S, Matsuishi K, Onari S, Arai T. Photoluminescence of CdS nanoparticles suspended in vacuum and its temperature increase by laser irradiation. *J Phys Cond Matter* 2002
- P.P. Edwards, V. K. (2008). Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy*, 4356-4362.
- Pool, R. (1990). Clusters: Strange morsels of matter. *Science*, 248:1186-1188.
- Quanjun Xiang, J. Y. (2012). Synergetic Effect of MoS₂ and Graphene as Cocatalysts for Enhanced Photocatalytic H₂ Production Activity of TiO₂ Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc*, 134: 6575–6578.
- R&D. (2006). Hydrogen Production and Storage. France: IEA.
- R. Dewitt, A. K.-D. (1984). Polycrystalline CdS photocorrosion studied by capacitance and action spectra measurements. *Applied Physics Letters*, 45: 146-147.
- Reber JF, R. M. (1986). Photochemical hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide. *J Phys Chem*, 90:824-834.
- Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. (2012). CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS.
- Rouquerol, F., J. Rouquerol, and K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids (Academic Press, London, 1999).
- S.A. Macías-Sánchez, R. N. (2012). Cd₁LxZnxS solid solutions supported on ordered mesoporous silica (SBA-15): Structural features and photocatalytic activity under visible light. *International Journal of Hydrogen Energy*, 9948-9958.
- S.A. Macías-Sánchez, R. N. (2013). Cd₁LxZnxS supported on SBA-16 as photocatalysts for water splitting under visible light: Influence of Zn concentration. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 11655-12230.
- Schwierz, F. (2010). Graphene transistors. *Nature Nanotechnology*, 5:487–496.
- Sing, K., D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Perolti, J. Rouguerol, and T. Siemieniowska, (1985). *Pure Appl. Chem.* 57, 603
- Sivasubramanian, V.; Arora, A. K.; Premila, M.; Sundar, C. S.; Sastry, V. S. Optical properties of CdS Nanoparticles upon Annealing. *Physica E* 2006, 31, 93–98.

- Steurer P, W. R. (2009). Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide. *Macromol Rapid Commun*, 30: 316-327.
- Steve Harvey, M. D. (2010). Biological hydrogen production: Simultaneous saccharification and fermentation with nitrogen and phosphorus removal from wastewater effluent. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 9611–9617.
- T. Bak, J. N. (2002). Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *Int. J. Hydrogen Energy*, 27: 991-1022.
- T. Ramanathan, A. A.-A. (2008). Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature Nanotechnology*, 3: 327 - 331.
- Thomas F. Jaramillo, K. P. (2007). Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H₂ Evolution from MoS₂ Nanocatalysts. *Science*, 100-102.
- Tuinstra, F., J.L. Koenig, (1970). Raman Spectrum of Graphite *J. Chem. Phys.* 53 1126
- Vidano, R.P., D.B. Fishbach, L.J. Willis, T.M. Loehr, (1981). *Solid State Commun.* 39 341.
- Vukovi, Z., A. Milutinovi _Nikoli , J. Krsti , A. Abu_Rabi, T. Novakovi , and D. Jovanovi (2005), *Mater. Sci. Forum* 494, 339.
- Wei L. Wang, S. M. (2008). Graphene NanoFlakes with Large Spin. *Nano Lett*, 8:241–245.
- Wenfeng Shangguan, A. Y. (2001). Synthesis and photocatalytic properties of CdS-intercalated metal oxides. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 69: 189–194.
- Xiaohong An, T. S. (2010). Stable Aqueous Dispersions of Noncovalently Functionalized Graphene from Graphite and their Multifunctional High-Performance Applications. *Nano letters*, 10, 4295-4301.
- Xu Zong, H. Y. (2008). Enhancement of Photocatalytic H₂ Evolution on CdS by Loading MoS₂ as Cocatalyst under Visible Light Irradiation. *J. Am. Chem. Soc*, 130: 7176–7177.
- Y.M. Lin, C. D.-Y. (2010). 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene. *Science*, 324: 662.

- Yifei Yu, C. L. (2013). Controlled scalable synthesis of uniform, high-quality monolayer and few-layer MoS₂ films. *Sci Rep*, 3:1866.
- Zhang, N.; Yang, M.-Q.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. (2014) Toward Improving the Graphene-Semiconductor Composite Photoactivity via the Addition of Metal Ions as Generic Interfacial Mediator. *ACS Nano*, 8, 623–633.
- Zhang, N.; Zhang, Y.; Yang, M.-Q.; Tang, Z.-R.; Xu, Y.-J. (2013). A Critical and Benchmark Comparison on Graphene-, Carbon Nanotube-, and Fullerene-Semiconductor Nanocomposites as Visible Light Photocatalysts for Selective Oxidation. *J. Catal.*, 299, 210–221.
- Zhang, N.; Zhang, Y.; Pan, X.; Fu, X.; Liu, S.; Xu, Y.-J. (2011). Assembly of CdS Nanoparticles on the Two-Dimensional Graphene Scaffold as Visible-Light-Driven Photocatalyst for Selective Organic Transformation under Ambient Conditions. *J. Phys. Chem. C*, 115, 23501– 23511
- Zhigang Zou, J. Y. (2001). Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst. *Letters to Nature*, 414: 625-627.
- Zongtao Zhang, S. D. (2001). Controlled synthesis of CdS nanoparticles inside ordered mesoporous silica using ion-exchange reaction. *J Phys Chem*, 105:6755–6758.