



Universidad Autónoma de Querétaro
 Facultad de Ingeniería
 Maestría en Ciencias Nanotecnología

Estudio experimental y teórico a primeros principios de Cd_{1-x}Zn_xS y su desempeño para la producción de H₂

Opción de titulación
Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Maestría en Ciencias Nanotecnología

Presenta:
 Ing. Luis Fernando Morelos Medina

Dirigido por:
 Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández
 Presidente

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
 Secretario

Firma

Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo
 Vocal

Firma

Dr. Carlos Martín Cortés Romero
 Suplente

Firma

Dr. Arturo Méndez López
 Suplente

Firma

Dr. Aurelio Domínguez González
 Director de la Facultad

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

Centro Universitario
 Querétaro, Qro.
 febrero de 2017

RESUMEN

Se realizó un estudio integral de diferentes morfologías de fotocatalizadores de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS. Experimentalmente se probaron dos diferentes técnicas de síntesis, por co-precipitación y por sonoquímica. La relación estequiométrica utilizada para el Zn es de $x=0.20$ y $x=0.25$. Una vez sintetizados los compuestos se realizó el análisis estructural por diferentes técnicas de caracterización, tales como, difracción de rayos X por polvos (DRX), espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), Microscopía electrónica de barrido (SEM), fotoluminiscencia (FL), adsorción y desorción de N₂ (BET). Utilizando la ecuación de Scherrer, la cual utiliza los resultados obtenidos en DRX, se calculó el tamaño del cristal, obteniendo un menor tamaño de cristalito de manera general con la técnica de sonoquímica (con un rango 2.2 – 2.6 nm). Mientras que para la técnica de co-precipitación el tamaño del cristalito fue mayor (2.4 – 2.7 nm). Para el estudio del modelado computacional se utilizaron los resultados obtenidos de la caracterización por DRX, resultando en la fase cubica en mayor proporción. Se estudiaron tres modelos, el bulto, superficie y una nano-partícula. Los modelos calculados fueron tanto para el CdS y para el compuesto de Cd_{1-x}Zn_xS. Para la obtención de las propiedades electrónicas se utilizaron los programas “Viena Ab initio Simulación Package”, conocido como VASP y Gaussian09. Los resultados muestran la distribución de bandas, el lumbral de energía “band gap”, distribución de cargas atómicas y la coordenada de reacción para la activación de molécula de agua para la producción de H₂.

Palabras clave: fotocatalisis, activación del agua, producción de hidrógeno.

SUMMARY

A comprehensive study of different morphologies CdS photocatalysts and Cd_{1-x}Zn_xS was performed. Experimentally two different synthesis techniques were tested by co-precipitation and sonochemistry. The stoichiometric ratio is used for Zn $x = 0.20$ and $x = 0.25$. Once synthesized compounds the structural analysis was performed by various characterization techniques, such as X-ray diffraction of powders (XRD), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), scanning electron microscopy (SEM), photoluminescence (FL) , N₂ adsorption and desorption (BET). Using the Scherrer equation, which uses the results of XRD, the crystal size was calculated, obtaining a smaller crystallite size generally with sonochemical technique (range 2.2 - 2.6 nm). While for coprecipitation technique crystallite size it was higher (2.4 - 2.7 nm). For computer modeling study of the results of XRD characterization we were used, resulting in the cubic phase at higher rates. three models, the bulk, surface and nano-particle is studied. The models were calculated for both CdS and the composite of Cd_{1-x}Zn_xS. To obtain the electronic properties of the "Vienna Ab initio Simulation Package" programs, known as VASP and Gaussian09 were used. The results show the distribution of bands, the Lumbrales energy "band gap", distribution of atomic charges and the reaction coordinate for activating paign water molecule for the production of H₂.

Key words: Photocatalyst, water activation, hydrogen production.

Dedicado al apoyo inquebrantable,
al afecto incondicional,
a la confianza depositada,
a la complejidad que implica
y el sentimiento que produce
... a mi familia.

Agradecimientos

Agradezco a la Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández y al Dr. Rufino Nava Mendoza por la asesoría brindada para realizar esta tesis de maestría, sus enseñanzas, así como sus innumerables críticas, comentarios y sugerencias, fueron indispensables para llevar a cabo este trabajo. Agradezco su amistad, sus motivaciones y paciencia.

Agradezco a mis sinodales por su análisis crítico y constructivo que me permitió el enriquecimiento de este trabajo de tesis.

Agradezco enormemente a mis compañeros y formadores a la Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández, al Dr. Rufino Nava, al Dr. Rodrigo Rafael Velázquez Castillo y al Dr. Carlos Martín Cortés Romero por transmitir su gran conocimiento, por ser mis impulsores a creer que todo se puede lograr con esfuerzo y dedicación, por sus sabios consejos en momentos tan difíciles para mí, estoy en deuda con ustedes.

Agradezco a los distinguidos miembros de la casa Nano, lugar de confort para quienes por ahí desfilamos. Gracias por su invaluable amistad

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme otorgado una beca para realizar mis estudios de maestría.

TABLA DE CONTENIDOS

1.	INTRODUCCIÓN	11
1.1	FOTOCATALIZADOR	12
1.2	FOTOCATALIZADOR NANO-ESTRUCTURADO	12
1.2.1	<i>Fotocatalizador CdS</i>	12
1.3	PRODUCCIÓN DE H ₂	13
1.4	MATERIALES	14
1.4.1	<i>Sulfuro de Cadmio (CdS)</i>	14
1.4.2	<i>Sulfuro de Cadmio Zinc (Cd_{1-x}Zn_xS)</i>	14
1.5	APLICACIONES DEL FOTOCATALIZADOR	14
1.6	QUÍMICA COMPUTACIONAL	15
1.6.1	<i>Conceptos básicos de la química computacional</i>	15
1.6.2	<i>Métodos computacionales</i>	16
1.6.3	<i>Uso de los métodos computacionales</i>	17
1.6.4	<i>Elección del mejor método</i>	18
1.7	ANTECEDENTES	19
2.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	24
2.1	HIPÓTESIS	24
2.2	OBJETIVO GENERAL:	24
2.3	OBJETIVO PARTICULAR:	24
3.	METODOLOGÍA	26
3.1	EXPERIMENTAL	26
3.1.1	<i>Síntesis del fotocatalizador CdS</i>	26
3.1.2	<i>Síntesis del fotocatalizador Cd_{1-x}Zn_xS</i>	26
3.1.3	<i>Síntesis por sonoquímica</i>	26
3.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	28
3.2.1	<i>Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)</i>	28
3.2.2	<i>Difracción de rayos X por polvos (XRD)</i>	30
3.2.3	<i>Microscopia electrónica de barrido (SEM)</i>	31
3.2.4	<i>Fotoluminiscencia</i>	32

3.2.5	<i>BET</i>	33
3.3	METODOLOGÍA TEÓRICA.....	35
3.3.1	<i>Modelación</i>	36
3.3.2	<i>Distribución electrónica</i>	36
3.3.3	<i>Propiedades fotocatalíticas</i>	37
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
4.1	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS).....	38
4.1.1	<i>CdS (UV-Vis)</i>	38
4.1.2	<i>Cd_{0.75}Zn_{0.25}S (UV-Vis)</i>	38
4.1.3	<i>CdS vs Cd_{0.75}Zn_{0.25}S</i>	39
4.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR POLVOS	40
4.2.1	<i>CdS (DRX)</i>	40
4.2.2	<i>Cd_{0.8}Zn_{0.2}S (DRX)</i>	42
4.2.3	<i>Cd_{0.8}Zn_{0.2}S por Sonoquímica (DRX)</i>	44
4.2.4	<i>Cd_{0.75}Zn_{0.25}S</i>	45
4.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	47
4.3.1	<i>CdS (SEM)</i>	47
4.3.2	<i>Cd_{0.8}Zn_{0.2}S (SEM)</i>	48
4.3.3	<i>Cd_{0.8}Zn_{0.2}S por Sonoquímica (SEM)</i>	49
4.3.4	<i>Cd_{0.75}Zn_{0.25}S (SEM)</i>	50
4.4	FOTOLUMINISCENCIA.....	51
4.4.1	<i>CdS (Fotoluminiscencia)</i>	51
4.4.2	<i>Cd_{0.8}Zn_{0.2}S por precipitación (Fotoluminiscencia)</i>	52
4.4.3	<i>Cd_{0.8}Zn_{0.2}S por Sonoquímica (Fotoluminiscencia)</i>	53
4.4.4	<i>Cd_{0.75}Zn_{0.25}S (Fotoluminiscencia)</i>	54
4.5	BET	55
4.5.1	<i>Distribución del tamaño de poro</i>	57
4.6	TEÓRICA	58
4.6.1	<i>Calibración del sistema CdS</i>	58
4.6.2	<i>Determinación del plano</i>	60
4.6.3	<i>Superficie</i>	60

4.6.4	<i>Calibración del sistema Cd_{0.75}Zn_{0.25}S</i>	61
4.6.5	<i>Determinación del plano</i>	63
4.6.6	<i>Superficie</i>	64
4.6.7	<i>Densidad de estados (DOS)</i>	65
5.	CONCLUSIONES	68
6.	REFERENCIAS	69

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1.1 Esquema general del mecanismo de fotocatalisis	11
Figura 3.1 Rompimiento de aglomerados de partículas por medio de sonoquímica.	27
Figura 3.2 Equipo de espectroscopia UV-vis Varian Cary 5000.....	30
Figura 3.3 Equipo de Difracción de rayos X por polvos D8 ADVANCE.....	31
Figura 3.4 Esquema del microscopio electrónico de barrido (SEM).....	32
Figura 3.5 Equipo de espectroscopia de fotoluminiscencia, CINVESTAV, México.	33
Figura 4.1 Espectro de UV-Vis del fotocatalizador de CdS.....	38
Figura 4.2 Espectro de UV-Vis del fotocatalizador de $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	39
Figura 4.3 Espectros de UV-Vis del fotocatalizador de CdS vs $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	40
Figura 4.4 Difractogramas de los fotocatalizadores de CdS y $Cd_{1-x}Zn_xS$	47
Figura 4.5 Difractograma del CdS.....	41
Figura 4.6 Difractograma del $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$	43
Figura 4.7 Difractograma del $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ por la técnica de sonoquímica.....	44
Figura 4.8 Difractograma del $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$	46
Figura 4.9 Micrográficas del fotocatalizador de $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ a 100 y 200 nm.....	49
Figura 4.10 Espectro de fotoluminiscencia del CdS a 20 y 300 K.....	52
Figura 4.11 Espectro de fotoluminiscencia del $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S$ a 20 y 300 K.....	53
Figura 4.12 Espectro de fotoluminiscencia del $Cd_{0.8}Zn_{0.2}S-SQ$ a 20 y 300 K.....	54
Figura 4.13 Espectro de fotoluminiscencia del $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$ a 20 y 300 K	55

Figura 4.14 Isothermas de BET del CdS y Cd _{1-x} Zn _x S	56
Tabla 4.1 Distribución del área superficial, tamaño y volumen de poro.	57
Figura 4.15 Representación esquemática del CdS.	58
Tabla 4.2 Optimización de la energía de corte	59
Tabla 4.3 Optimización de los puntos k.....	59
Tabla 4.4 Relajación del sistema con energía de corte y puntos k optimizados....	59
Figura 4.15 Súper Celda 3x3x3 del CdS, VESTA.	60
Figura 4.16 Crecimiento de la superficie (001), Gaussian.....	61
Figura 4.17 Representación esquemática del Cd _{0.75} Zn _{0.25} S.....	61
Tabla 4.5 Optimización de la energía de corte	62
Tabla 4.6 Optimización de los puntos k.....	62
Tabla 4.7 Relajación del sistema con energía de corte y puntos k optimizados....	63
Figura 4.18 Súper Celda 3x3x3 del Cd _{0.75} Zn _{0.25} S, VESTA.	64
Figura 4.19 Crecimiento de la superficie (001), Gaussian.....	65
Figura 4.20 Densidad total de estados del CdS y Cd _{0.75} Zn _{0.25} S	65
Figura 4.21 Densidad de estados por orbitales y totales para Cd _{0.75} Zn _{0.25} S (a,b) y CdS (c,d)	66
Figura 4.22 Estructura de bandas de energías calculada para CdS	67
Figura 4.23 Estructura de bandas de energías calculada para Cd _{0.75} Zn _{0.25} S.....	67

1. INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis es un fenómeno por el cual la luz puede reducir la energía de activación de una reacción química. Cuando un semiconductor absorbe un fotón con una energía $h\nu$ igual o superior al valor de su energía de banda prohibida, E_g (que es la energía mínima necesaria para convertir el material en un conductor), un electrón de la banda de valencia se promueve hacia la banda de conducción (ver figura 1.1).

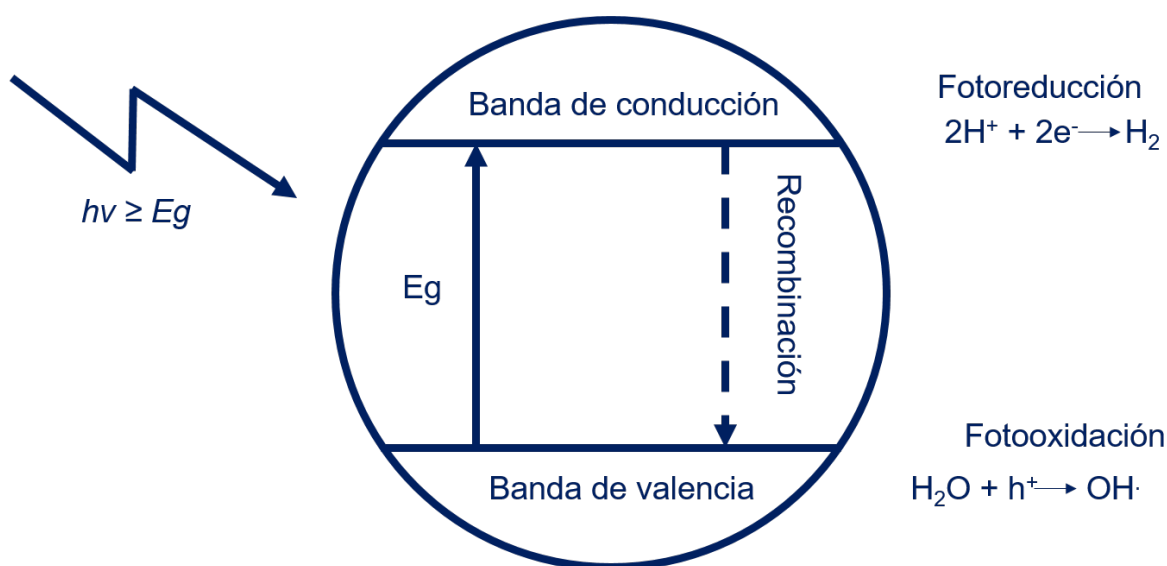


Figura 1.1 Esquema general del mecanismo de fotocatalisis

Esto conduce a la formación de dos portadores de carga: electrones en la banda de conducción, e^- , generando un espacio vacío dentro de la banda de valencia, que se conoce como un "hueco" y generalmente indicado con h^+ . Los electrones en estado excitado dentro de la banda de conducción y los huecos dentro de la banda de valencia puede recombinarse y disipar la energía inicial en forma de calor. También podrían ser atrapados en los estados superficiales metaestables o reaccionar con las moléculas adsorbidas en la superficie del semiconductor, aceptando y donando electrones.

1.1 Fotocatalizador

En la última década, la importancia tanto tecnológica como económica de la fotocatalisis ha crecido considerablemente. Los incrementos en los rendimientos han sido fuertemente correlacionados a los avances en la nanotecnología; por ejemplo, utilizar fotocatalizadores nanoparticulados ha mejorado considerablemente la eficiencia catalítica de estos materiales.

1.2 Fotocatalizador nano-estructurado

1.2.1 Fotocatalizador CdS

Entre los diversos semiconductores, el rendimiento fotocatalítico del Sulfuro de Cadmio (CdS) es uno de los el más estudiados; esto debido a su inactividad biológica y química, a su gran poder oxidante, a la buena rentabilidad que ofrece. Además de su estabilidad a largo plazo contra la corrosión por efectos químicos y de luz. Un aspecto sumamente importante que se debe mencionar es que sus estados energéticos coinciden con los potenciales redox del agua, lo cual representa una gran ventaja desde el punto de vista químico, ya se pueden combinar y reaccionar para generar nuevos productos, tales como hidrógeno (H₂).

Sin embargo, este rendimiento fotocatalítico del CdS aún debe ser reforzado, considerando ahora un enfoque práctico y comercial. Esto último derivado de la alta velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados y del estrecho intervalo de respuesta a la luz, consecuencia del amplio valor de su banda prohibida.

Para resolver estos problemas, muchos métodos han sido propuestos para mejorar la actividad fotocatalítica del CdS, incluyendo modificación de la estructura cristalina y de la textura, ingeniería de la banda prohibida (estructura electrónica), el dopaje con iones metálicos, con carbono o nitrógeno, entre otros.

Por otro lado, no obstante que se ha logrado activar al CdS en el espectro luz visible (cercano al UV) la eficiencia alcanzada es relativamente baja, lo que ha

motivado a que se explore con otros semiconductores que se activen en todo el espectro de luz visible (400 – 800 nm).

1.3 Producción de H₂

La producción de hidrógeno mediante descomposición fotocatalítica del agua y luz solar específicamente en la región visible ($\lambda = 420\text{-}670\text{ nm}$) se ha estudiado con intensidad en la última década. Desde el punto de vista termodinámico, la reacción de descomposición de agua es un proceso altamente endotérmico, con un cambio grande y positivo en la energía libre de Gibbs ($\Delta G^0 = 237.2\text{ kJ/mol}$).

Dado que el agua pura no absorbe la luz solar, el proceso de ruptura de la molécula (fotólisis) en sus componentes (H₂ y O₂) no se lleva a cabo. Una alternativa para que esta reacción se desarrolle es a través de la incorporación de un fotocatalizador que sea capaz de absorber la radiación solar y provea las condiciones necesarias para que la descomposición de la molécula del agua sea factible.

Esta reacción de disociación sobre semiconductores utilizando luz solar se empezó a estudiar en detalle a partir de 1972, cuando se construyó el primer dispositivo que permitió romper la molécula de agua. La eficiencia de este proceso viene determinada principalmente por las propiedades foto-físicas y la morfología del fotocatalizador empleado.

No obstante que los desarrollos realizados han sido notables en este campo a lo largo de los últimos años, (aun considerando que la máxima eficiencia alcanzada es próxima a 2.5%), ésta se encuentra alejada de una aplicación práctica. Conforme al estado del arte de esta tecnología, la aplicación comercial de la producción de hidrógeno mediante la energía fotónica del espectro visible requiere desarrollos importantes en la ciencia e ingeniería, cuyo objetivo es conseguir fotocatalizadores activos y estables en la reacción de disociación de la molécula de agua.

1.4 Materiales

1.4.1 Sulfuro de Cadmio (CdS)

El sulfuro de cadmio es un cristal inodoro de color amarillo limón a naranja o un polvo inodoro amarillo a marrón se utiliza en fotoconductores, componentes electrónicos y celdas solares.

Es uno de los semiconductores de mayor interés, ya que tiene un alto potencial para la tecnología moderna. Es un semiconductor binario del grupo II-VI. Tienen un peso molecular de 144.47 g/mol, punto de fusión de 1750°C, densidad de 4.58 g/cm³. Su estructura cristalina presenta dos fases: cubica centrada en las caras (FCC) y hexagonal (HCP).

1.4.2 Sulfuro de Cadmio Zinc (Cd_{1-x}Zn_xS)

El sulfuro de cadmio zinc es un cristal inodoro de color amarillo a amarillo limón o un polvo inodoro amarillo a naranja se utiliza en fotoconductores, componentes electrónicos y celdas solares.

Es uno de los semiconductores de mayor interés, ya que tiene un alto potencial para la tecnología moderna. Es un semiconductor binario del grupo II-VI. Tienen un peso molecular de 144.47 g/mol, punto de fusión de 1750°C, densidad de 4.19 g/cm³. Su estructura cristalina presenta dos fases: cubica centrada en las caras (FCC) y hexagonal (HCP).

1.5 Aplicaciones del fotocatalizador

Una gran variedad de aplicaciones que van desde superficies autolimpiables, anti-microbianas y antiempañantes, pasando por purificación de aire y agua, hasta producción de hidrógeno inducida por luz solar, han sido desarrolladas y muchas de estas aplicaciones ya cuentan con la vía a productos comerciales. Sin embargo, una amplia investigación continúa para optimizar esta tecnología y para ampliar el espectro de aplicaciones potenciales.

1.6 Química computacional

La química computacional es todo aquel aspecto de la química el cual es explicado mediante el uso de un ordenador y un software. Principalmente, se puede decir que es la evolución de la química teórica ya que su principal uso se centra en la aplicación de los métodos de cálculo para resolver ecuaciones y calcular propiedades a nivel molecular. Dado que la química computacional es útil en la comprensión de sistemas químicos, es utilizada como herramienta de aprendizaje y de respaldo en investigaciones experimentales. Ésta comprende dos grandes métodos, la mecánica molecular y la mecánica cuántica, siendo ésta última de reciente uso en la química computacional (década de los setentas) al ser incluida en los modelos teóricos y basada en la ecuación de Erwin Schrödinger.

De la química computacional se puede obtener la información molecular necesaria para describir un sistema, dado que es utilizada para conocer estados intermediarios de reacción, ángulos de enlace, propiedades electrónicas de la molécula, etc. En la actualidad existen programas específicos para realizar cálculos de química computacional, los cuales difieren en el método de cálculo, así como en la exactitud y recursos computacionales necesarios.

1.6.1 Conceptos básicos de la química computacional

La química computacional es una disciplina que se extiende más allá de los límites tradicionales que separan la química, la física, la biología y la ciencia de la computación, permitiendo la investigación de átomos, moléculas y macromoléculas mediante un sistema de ordenadores o actualmente incluso con ordenador, cuando la investigación de laboratorio sea inapropiada, impracticable o imposible.

La química computacional incluye aspectos como:

1. El modelado molecular.
2. Los métodos computacionales.
3. El diseño molecular asistido por ordenador.
4. Las bases de datos químicas.

5. El diseño de síntesis orgánica.

La búsqueda de datos en bases químicas.

Aunque hay distintas definiciones de química computacional quizás la más apropiada sea la dada por Lipkowitz y Boyd: "Aquellos aspectos de la química que son explicados o realizados mediante ordenadores".

Mientras el modelado molecular nos da un modelo en 2D o 3D de la estructura de una molécula y sus propiedades, los métodos computacionales calculan la estructura electrónica y los datos apropiados necesarios para realizar el modelo.

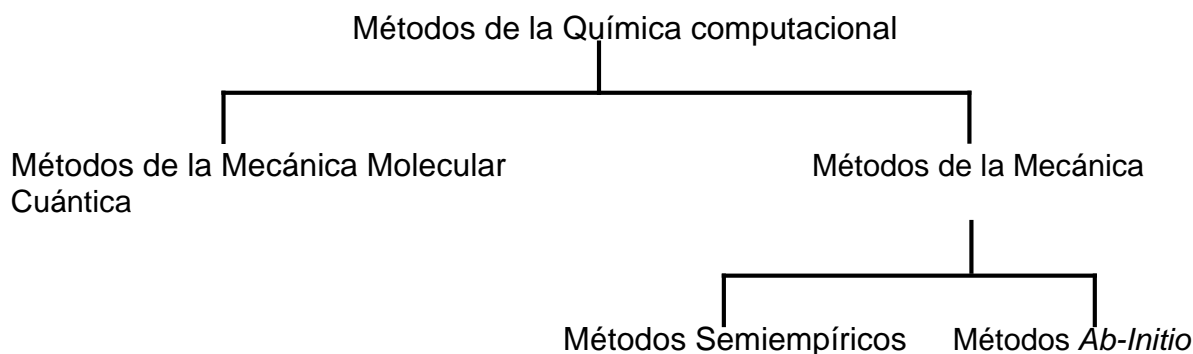
1.6.2 Métodos computacionales

La química computacional abarca un amplio rango de métodos matemáticos que pueden dividirse en dos grandes categorías:

La mecánica molecular: que aplica las leyes de la física clásica al núcleo molecular sin considerar explícitamente a los electrones.

La mecánica cuántica: se basa en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica y que se subdivide a su vez en dos clases, según el tratamiento realizado, métodos semiempíricos y métodos *Ab-initio* ("a primeros principios").

Los métodos que se utilizan se dividen según la clasificación que se muestra a continuación:



1.6.3 Uso de los métodos computacionales

Los métodos computacionales se basan en el cálculo de las Superficies de Energía Potencial (SEP) de las moléculas. La superficie de energía potencial es la envoltura de las fuerzas de interacción entre átomos de una molécula. De la Superficie de Energía Potencial se puede derivar información estructural y química de la molécula. Los diferentes métodos computacionales difieren en el modo en el cual la superficie se calcula y como se derivan las propiedades moleculares y electrónicas de ésta.

Los tipos básicos de cálculos que se realizan con los diferentes métodos son:

- **Calculo de la Energía en un Punto:** La energía para una disposición dada de los átomos en un modelo o el valor de la SEP para un conjunto de coordenadas atómicas.
- **Optimización Geométrica:** Consiste en la modificación sistemática de las coordenadas atómicas de un modelo dando como resultado una geometría donde las fuerzas netas en la estructura son iguales a cero. En una disposición 3D de los átomos, representa un mínimo de energía local (se encontrará una geometría molecular estable sin necesidad de cruzar una barrera de energía conformacional).
- **Calculo de propiedades:** es la predicción de determinadas propiedades físicas y químicas, tales como la carga, momento dipolar o el calor de formación.

Los métodos computacionales pueden también realizar más funciones específicas tales como búsquedas conformacionales y simulaciones dinámicas moleculares.

1.6.4 Elección del mejor método

Ni todos los tipos de cálculos son posibles en todos los métodos, ni hay un método que sea el mejor para todo. Así, para cada aplicación, cada método posee ventajas y desventajas que debemos conocer, dependiendo la elección del método de una serie de factores como son:

- La naturaleza de la molécula con la que vamos a trabajar.
- El tipo de información que necesitemos.
- La disponibilidad para poder aplicar parámetros experimentales determinados, ya que algunos de los métodos así lo requieren.
- Recursos disponibles computacionalmente.

Los tres criterios más importantes son:

1. Tamaño del modelo: El tamaño de un modelo puede llegar a ser un factor limitante para un método en particular, de manera que el número límite de átomos en una molécula se incrementa aproximadamente en un orden de magnitud entre métodos distintos desde el *ab initio* a los de mecánica molecular. El método *ab initio* está limitado a decenas de átomos, los métodos semiempíricos a cientos y los métodos mecánico moleculares a miles.
2. Disponibilidad de parámetros: Algunos de los métodos que se han indicado necesitan para sus cálculos de una serie de parámetros experimentales que se les deben de haber proporcionados previamente. Si la molécula contuviera átomos de los que no hubiera sido posible obtener los parámetros, el modelo obtendrá unas predicciones inválidas. Se ha de tener en cuenta que cualquier campo de fuerza particular es solo aplicable a la clase limitada de moléculas para las cuales esta parametrizada.
3. Recursos de ordenador: Las necesidades de computación aumentan con relación al tamaño de modelo según el método elegido.

3.1. *Ab initio*: El tiempo requerido para realizar los cálculos se incrementa en el orden N^4 , donde N es el número de átomos del modelo.

3.2. Semiempírico: En este caso el tiempo de computación se eleva según la relación N^3 o N^2 .

3.3. Mecánico Moleculares (MM2): Para este método el tiempo de cálculo aumenta del orden de N^2 .

En general, los métodos de mecánica molecular necesitan menos recursos de ordenador que los métodos de mecánica cuántica.

1.7 Antecedentes

El desarrollo de estos catalizadores a base de CdS y los sustituidos con Zn ya se están sintetizando en el área y en otros lugares del mundo, sin embargo, como se verá en la sección del planteamiento del problema, es un tema difícil de abordar, debido a que no es claro cómo se genera el par hueco-electrón y la mecánica seguida para el proceso de recombinación del par.

Dado el fuerte impacto económico y el área de oportunidad de este tipo de materiales como una fuente alterna de combustible, es necesario profundizar en el conocimiento básico a nivel de estructura electrónica e investigar sobre los parámetros que intervienen en el nivel atómico, molecular, por efecto de tamaño y de composición, que modifica las propiedades electrónicas y el desempeño de estos materiales proporcionando aplicaciones diversas e interés industrial.

En este sentido el estudio y desarrollo de modelos moleculares o de superficies utilizando las herramientas de la química computacional ayudan a entender estos fenómenos químicos que en algunas ocasiones son difíciles de observar en un experimento, profundizando y generando conocimiento básico y fundamental que ayudara a la parte experimental a modificar sus prototipos y desarrollar materiales específicos para sus aplicaciones requeridas, como es el caso del fotocatalizador de $Cd_{1-x}Zn_xS$.

De manera más específica se profundizara en el mecanismo de la formación del par hueco-electrón y su recombinación en los fotocatalizadores de CdS y $Cd_{1-x}Zn_xS$.

$x\text{Zn}_x\text{S}$ encontrando la relación con el tamaño y la composición de estos materiales y se relacionara de manera directa con la brecha o banda prohibida de energía.

La conversión de energía solar en hidrógeno a través del proceso de separación de agua usando un catalizador de semiconductores es una de las formas más interesantes de la consecución de la energía limpia y renovable. La exploración de los semiconductores con alta actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz visible es uno de los temas más difíciles en el mundo [1-6].

Teniendo en cuenta el espectro solar, es esencial para desarrollar fotocatalizadores activos bajo luz visible en lugar de aquellos que responden a la luz ultravioleta, ya que la luz UV es sólo una pequeña parte de la radiación solar [4-6]. Los fotocatalizadores de sulfuro de metal en general, tienen una brecha de banda estrecha y muestran buena respuesta bajo irradiación de luz visible [9]. CdS es uno de los fotocatalizadores más atractivos debido a su valor de la brecha o banda prohibida (2.3 eV) y el potencial de la banda de conducción, adecuada para reducir eficazmente a los protones (H^+) [10-17]. Sin embargo, el CdS es propenso a corroerse en las reacciones fotocatalíticas y se sabe que el material (CdS) es oxidado por agujeros fotogenerados [15,18].

Sin embargo, hay estrategias para reducir la fotocorrosión y aumentar la eficiencia del fotocatalizador compuesto por CdS. Diferentes métodos han sido reportados en la literatura para modificar las propiedades y fotoactividad de CdS, tales como, el control de tamaño de partícula, la adición de co-catalizadores o adición de diferentes elementos para hacer soluciones sólidas [19]. Entre ellas, la combinación de diferentes semiconductores de banda prohibida formar soluciones sólidas es una interesante forma de controlar el potencial de la conducción y de valencia bandas por sucesivos cambios en la composición. El ZnS, debido a sus propiedades optoelectrónicas y estructurales, es un material semiconductor notable para ser combinado con los CdS formando una serie continua de soluciones sólidas ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$), donde los átomos de metal se sustituyen mutuamente en la estructura cristalina [9,20, 21]. Estudios reportados [9,20, 21] sobre fotoactividad de una

solución sólida de $Cd_{1-x}Zn_xS$ han revelado la importancia de las características estructurales (fase cristalina, el tamaño cristalino y el área superficial geométrica) en el control de la estructura de la banda y la dependencia de la composición así como dependencia de la movilidad de las cargas derivado de estas características para este tipo de materiales.

Sin embargo, aunque ya se han realizado tanto estudios experimentales como teóricos para éste fotocatalizador, la complejidad de los fenómenos involucrados en el proceso de la formación de huecos y electrones y su recombinación, así como el mecanismo involucrado en el proceso de reducción de la molécula de agua para la producción del H_2 .

En ese sentido, los estudios aquí propuestos estarán orientados en profundizar algunos aspectos desde el punto de vista electrónico, mediante el estudio de la distribución de bandas de los diferentes modelos propuestos para el fotocatalizador, los efectos estructurales que determinan diferencias en la distribución electrónica del fotocatalizador (bulto, superficie para el CdS y efecto de la presencia del Zn en la red cristalina, efecto de la presencia de borde), importantes en el desempeño del catalizador.

La química computacional nace con la necesidad de comprender aspectos importantes que no se pueden resolver de forma práctica, como lo es conocer estados intermedios en reacciones que se efectúan rápidamente, conocer el comportamiento de un material a temperaturas muy altas que son muy difíciles de alcanzar en un laboratorio, o simplemente calcular propiedades en sistemas de alto costo. Tomando en cuenta estos aspectos, la química computacional es una aplicación de las nuevas tecnologías electrónicas y las matemáticas para comprender un sistema y es utilizada, por estudiantes y profesionistas en áreas afines, como método de estudio y aprendizaje debido a que es parte de los materiales educativos computacionales en donde se aprovechan los recursos tecnológicos para la comprensión de la química (Cataldi y col. 2009).

Anteriormente, la química teórica explicaba fenómenos químicos mediante la física clásica, sin embargo, su investigación y su desarrollo fue innovándose hasta incluir en ella la física cuántica, la cual se basa en las ecuaciones de Erwin Schrödinger, incluyendo cálculos y matemáticas avanzadas que requerían el uso de herramientas para su resolución.

Pero fue hasta inicios de los años setentas cuando los modelos cuánticos fueron utilizados para resolver y calcular propiedades moleculares (Cuevas y col. 2003).

La química computacional es una disciplina relativamente joven, dando que antes de que las computadoras fueran de acceso general, los cálculos teóricos eran resueltos por aproximaciones analíticas los cuales carecían de precisión para ser predicciones fiables. Fue hasta inicios de 1960 cuando las computadoras estuvieron disponibles para la comunidad científica (Schuster y col).

Gracias al aumento y desarrollo de tecnología en el área informática, la química teórica ha evolucionado a un aspecto computacional, de ahí el nombre de química computacional, que trata de resolver los problemas clásicos de la química teórica, así como los problemas que surgen con los avances de la misma, mediante el uso de un ordenador y un software.

El papel jugado por la química computacional ha sido referenciado desde la concesión del premio Nobel de Química a Rudolph A. Marcus en 1992 y a Walter Kohn y John A. Pople en 1998 (Borondo 2007). Rudolph A. Marcus obtuvo el premio nobel por su trabajo "Electron transfer reactions in chemistry. Theory an experiment" en 1992, dando un gran paso en el avance de lo que es hoy la química computacional (Marcus 1993). Walter Kohn junto con Jhon Pople obtuvieron el premio nobel por su trabajo "Development of the density functional theory (DFT)" el cual revolucionó los métodos cuánticos de la química computacional (Kohn 1999). Los resultados obtenidos mediante química computacional la han llevado a usarse no solo en los aspectos básicos de la química teórica, sino también en campos como

la farmacología, biología molecular, y química orgánica e inorgánica, por mencionar algunos.

El último premio nobel que se obtuvo por trabajos de química computacional reafirma la importancia de esta área de las ciencias. Éste fue otorgado en el 2013, a los investigadores Martin Karplus, Michael Levitt y Arieh Warshel por el desarrollo de modelos computacionales para la descripción de sistemas químicos complejos (“Development of Multiscale Models for Complex Chemical Systems”), quienes combinaron adecuadamente las teorías clásicas y cuánticas de la física y química para dicha investigación (García 2013).

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1 HIPÓTESIS

La selectividad catalítica hacia la formación de H₂ por activación del H₂O del nano-composito de Cd_{1-x}Zn_xS se verá mejorada por el tamaño del cristal, el cual disminuirá mediante la síntesis por la técnica de sonotrodo. La formación del par hueco-electrón y su recombinación en los fotocatalizadores de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS está directamente relacionada con el tamaño y la composición de estos materiales y se relaciona de manera directa con la brecha o banda prohibida de energía.

2.2 Objetivo General:

El estudio de la distribución de bandas de los diferentes modelos propuestos para el fotocatalizador, los efectos estructurales que determinan diferencias en la electrónica del fotocatalizador (bulto, superficie para el CdS y efecto de la presencia del Zn en la red cristalina, efecto de la presencia de borde), importantes en el desempeño del catalizador.

2.3 Objetivo Particular:

- I. Modelar al material puro CdS, con el fin de ver diferencias con respecto a la incorporación del zinc.
- II. Modelar la composición Cd_{0.75}Zn_{0.25}S, como superficie y como nanoestructura representativa.
- III. Colocar al Zn en las esquinas y en la parte media del modelo.
- IV. Obtener diferencias energéticas por efecto de la sustitución en el modelo de la nanoestructura.
- V. Obtener diferencias de la distribución electrónica en la superficie y los modelos de las nanoestructuras.
- VI. Estudiar el efecto la brecha también conocida como "GAP" de energía por la presencia del Zn en la estructura.

- VII. Obtener la isosuperficie del potencial electrostático y relacionarlo con los sitios fotocatalíticos.
- VIII. Realizar el estudio de la activación de la molécula de agua para la generación de hidrógeno molecular a las diferentes composiciones del catalizador.
- IX. Determinar algunos aspectos estructurales y electrónicos relacionados con la formación del par hueco-electrón y relacionarlos con las propiedades fotocatalíticas y el desempeño del fotocatalizador.
- X. Obtención de los IR y UV teóricos y de los diagramas de bandas y densidad de estados.
- XI. Estudio del mecanismo de activación de la molécula de agua (recombinación de huecos y electrones tanto en el fotocatalizador como en la molécula de agua).
- XII. Obtención de las energías de interacción y la transferencia de carga y estado de transición de sistema reaccionante.
- XIII. Divulgación de resultados en foros científicos Internacionales y Nacionales
- XIV. Publicación de resultados

3. METODOLOGÍA

3.1 Experimental

3.1.1 Síntesis del fotocatalizador CdS

Las muestras de CdS. Se prepararon a partir de sus precursores por coprecipitación de CdS a partir de soluciones acuosas de acetato de cadmio dihidratado $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente, usando 3,4g de sulfuro de sodio nona hidratado $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como agente de precipitación.

La solución acuosa se deja agitando por una hora, después se filtra y se deja secar a temperatura ambiente para luego ser secada por segunda vez a 80° por 24 horas, obteniendo un polvo fino.

3.1.2 Síntesis del fotocatalizador $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$

Las muestras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ (donde $x = 0.25$, siendo esta la concentración de Zn). Se prepararon a partir de sus precursores por coprecipitación de CdS y ZnS a partir de soluciones acuosas de acetato de zinc dihidratado $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y acetato de cadmio dihidratado $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente usando 3,4 g de sulfuro de sodio nona hidratado $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como agente de precipitación.

La solución acuosa se deja agitando por una hora, después se filtra y se deja secar a temperatura ambiente para luego ser secada por segunda vez a 80° por 24 horas, obteniendo un polvo fino.

3.1.3 Síntesis por sonoquímica

3.1.3.1 Sonoquímica

La sonoquímica se refiere a entender el efecto del ultrasonido en la formación de cavitación acústica en líquidos, lo que resulta en la iniciación o mejora de la actividad química en la solución. La explicación más simple para esto es que las ondas sonoras se propagan a través de un líquido a frecuencias ultrasónicas con una longitud de onda que es significativamente más larga que la longitud del enlace entre los átomos en la molécula. Según los principios de la sonoquímica, cuando

las ondas de ultrasonido actúan sobre un líquido se generan en él miles de pequeñas burbujas (cavitación) en el interior de las cuales se producen alteraciones de presión y temperatura. De hecho, la temperatura de los bordes de estas burbujas puede alcanzar miles de grados centígrados. Las pocas millonésimas de segundo que dura la "vida" de estas burbujas son suficientes para que en su interior se produzcan multitud de reacciones químicas, y pueden llegar a cambiar radicalmente la estructura química del líquido [3]. El colapso de estas burbujas es un proceso casi adiabático, lo que resulta en la acumulación masiva de la energía dentro de la burbuja, resultando en temperaturas extremadamente altas y presiones en una región microscópica del líquido sometido al ultrasonido. Las altas temperaturas y presiones dan como resultado la excitación química de cualquier forma que se encuentre dentro de la burbuja, o en el entorno inmediato de la burbuja, ya que implosionó rápidamente.

La influencia de las ondas sonoras que viajan a través de líquidos fue reportado por primera vez por Robert Williams Madera y Alfred Lee Loomis en 1927. El experimento fue acerca de la frecuencia de la energía que tomó para que las ondas sónicas para "penetrar "la barrera de agua.

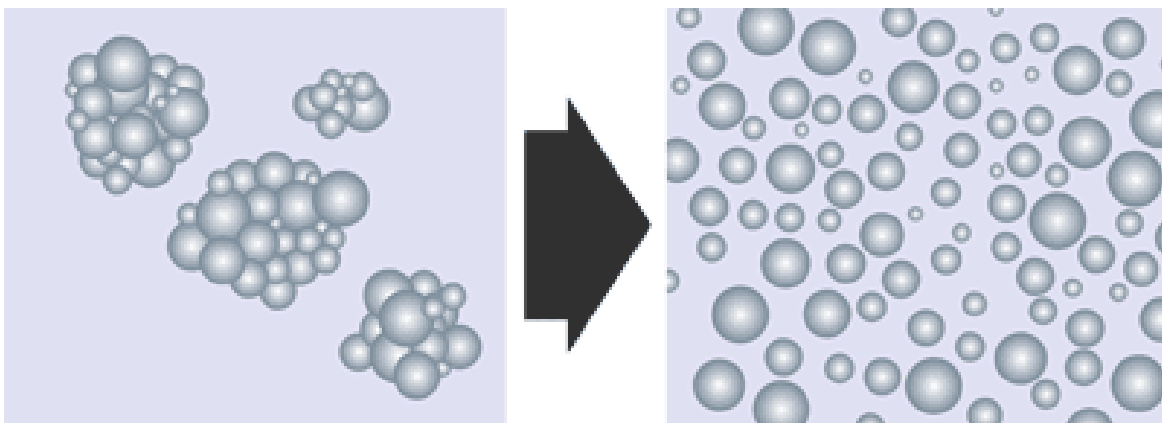


Figura 3.1 Rompimiento de aglomerados de partículas por medio de sonoquímica.

La Cavitación ultrasónica genera alto cizallamiento que rompe aglomerados de partículas individuales en partículas dispersas.

Las partículas individuales se mantienen unidas por fuerzas de atracción de distintas naturaleza física y química, incluyendo fuerzas de van der Waals y tensión superficial líquida. Este efecto es más fuerte para líquidos de viscosidades más altas, tales como polímeros o resinas. La aplicación de estrés mecánico rompe los aglomerados de partículas separadas. Cuando se sonifican líquidos las ondas sonoras que se propagan en el medio líquido dan como resultado la alternancia de alta presión (compresión) y ciclos de baja presión (vacío).

Esto aplica tensión mecánica sobre las fuerzas electrostáticas de atracción (por ejemplo fuerzas de van der Waals). Las pruebas realizadas para el uso de ultrasonido fueron realizadas con un sonotrodo de la marca hielcher UP200Ht (200W, 26kHz).

3.2 Caracterización de los fotocatalizadores

3.2.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (UV/VIS) es una espectroscopia de emisión de fotones y una espectrofotometría. 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.

Se utiliza extensivamente en laboratorios de química y bioquímica para determinar pequeñas cantidades de cierta sustancia, como las trazas de metales en aleaciones o la concentración de cierto medicamento que puede llegar a ciertas partes del cuerpo.

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.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV, como es el caso del β -caroteno.

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) es atenuada hasta I . Esta fracción de radiación que ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia (T) ($T = I/I_0$). Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A = -\log T$), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Lambert-Beer: $A = \epsilon \cdot l \cdot c$ (ϵ : coeficiente de absortividad molar, l : camino óptico, c : concentración de la especie absorbente).

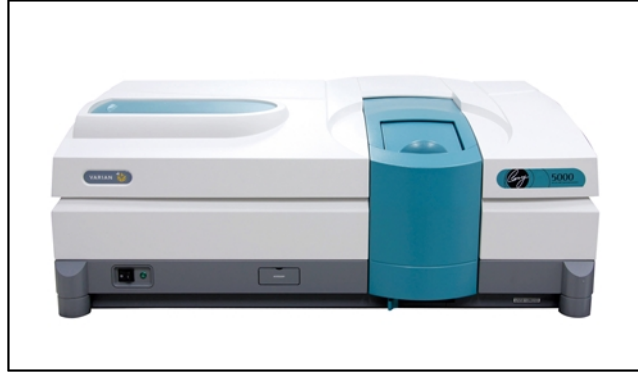


Figura 3.2 Equipo de espectroscopia UV-vis Varian Cary 5000

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 3.2) 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 2θ 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.

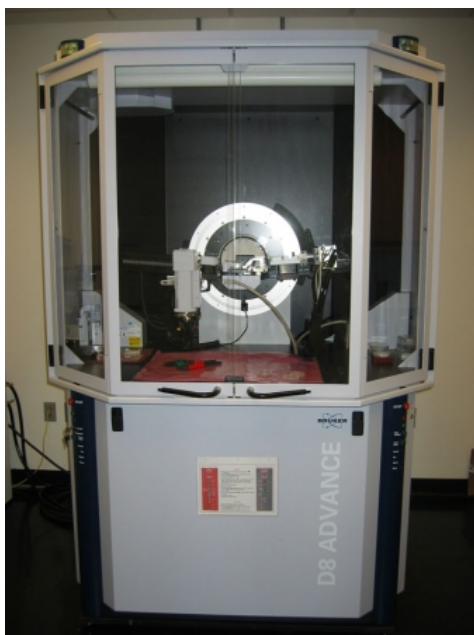


Figura 3.3 Equipo de Difracción de rayos X por polvos D8 ADVANCE

3.2.3 Microscopia 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) 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 3.4).

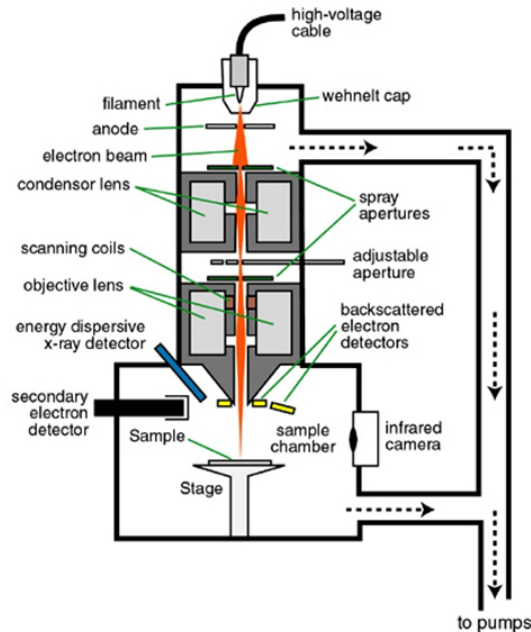


Figura 3.4 Esquema del microscopio electrónico de barrido (SEM)

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.

3.2.4 Fotoluminiscencia

La Espectroscopía de Fotoluminiscencia es un método de no-contacto, no destructivo que permite sondear la estructura electrónica de los materiales. En esencia, la luz se dirige sobre una muestra, donde se absorbe y puede ocurrir un proceso llamado foto-excitación. La foto-excitación hace que los átomos del material pasen un estado electrónico superior, y entonces liberar energía, (fotones), al

relajarse, vuelve a retroceder a un nivel de energía más bajo. La emisión de luz, o luminiscencia a través de este proceso es la Fotoluminiscencia, PL.

La serie de espectrómetros optimizada para PL, se utilizan para las evaluaciones de amplio alcance, incluyendo análisis de la composición de la capa epitaxial de semiconductores compuestos, la evaluación de defectos de materiales emisores de luz, la evaluación de superficies, la evaluación no destructiva de circuitos de óptica integrada, análisis cuantitativo de impurezas, y la evaluación de diversos diodos láser y LED – que van desde GaN a InP. Figura 3.4.

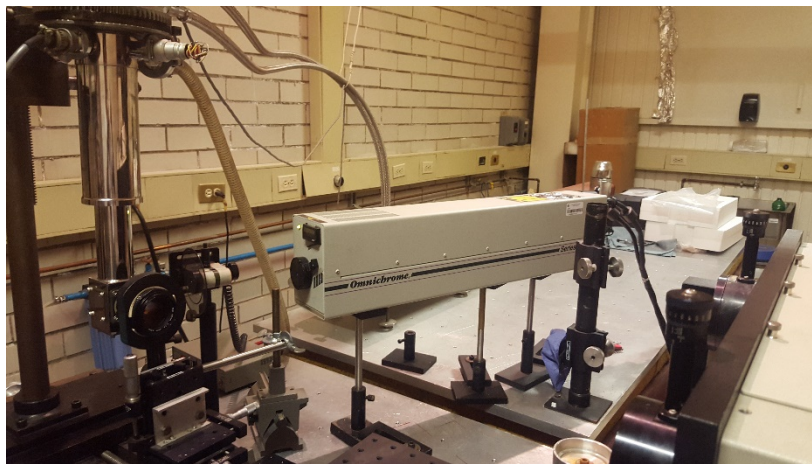


Figura 3.5 Equipo de espectroscopia de fotoluminiscencia, CINVESTAV, México.

3.2.5 BET

Técnica para la caracterización de los sólidos, ampliamente utilizado en todos los laboratorios en el mundo, que tiene el acrónimo derivado por los autores (Brunauer, Emmett y Teller) de la ecuación particular, que se utiliza para determinar un parámetro de gran importancia en el estudio de sólidos (por ejemplo, catalizadores), o el área de superficie específica (SS).

Este parámetro expresa la relación entre el área total del catalizador y el peso de la misma y por lo general se expresa en m^2 / g (metros cuadrados de superficie sobre gramo de catalizador).

La técnica BET utiliza el principio de la adsorción física de gas inerte (nitrógeno) para variar la relación entre la presión parcial de nitrógeno y su presión de vapor a la temperatura del nitrógeno líquido. La técnica se puede realizar ya sea estática o dinámicamente.

El término adsorción parece haber sido introducido por Kaiser en 1881 para connotar la condensación de gases sobre superficies libres, a diferencia de la absorción gaseosa en donde las moléculas del gas penetran dentro del sólido. La adsorción (estrictamente, adsorción física) ha sido definida por la IUPAC como el enriquecimiento (es decir, adsorción positiva o simplemente adsorción) o el vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes en una interfase.

Un tratamiento generalizado de la Isoterma de adsorción física de Langmuir. La ecuación BET permite el cálculo de la “mono capa” superficie.

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + C - \frac{1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

V_a es la cantidad de gas adsorbido a la presión P V_m la cantidad de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta por una capa monomolecular del gas C es una constante P_0 la presión de saturación del gas.

El análisis BET

- El sólido es desgasificado, pesado en un tubo de muestra y enfriado a 77K.
- El gas nitrógeno es introducido y adsorbido.
- Se utilizan relaciones progresivas de P/P_0 del Nitrógeno (en los métodos volumétricos).
- Transductores de presión miden los cambios y permiten el cálculo de los volúmenes de Gas

- O el N₂ (g) fluye sobre la muestra como un componente de una mezcla con He, en la técnica dinámica. Y la cantidad de N₂ (g) adsorbido se determina con un TCD.

3.3 Metodología Teórica

Todos los cálculos para el modelo de superficie se realizaron utilizando el código especial para este tipo de estudio con el nombre de “*Viena Ab initio Simulación Package*”, conocido como VASP [20-22]. Para la descripción de las propiedades electrónicas [23] se utilizan funciones de la onda plana y con un proyector de potenciales onda plana aumentada (PATA), utilizado dentro del formalismo de la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

La descripción del intercambio y correlación electrónica se trata mediante la aproximación de gradiente generalizado con Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA- PBE) [23]. El corte de energía cinética y la cantidad de puntos k fueron optimizados para cada modelo propuesto [24]. Para la generación de la estructura geométrica de cada modelo se realizó la optimización, relajando algunos átomos según la representación del modelo. Para el bulto se realizó una relajación completa. Mientras que para la superficie (se tomó los resultados del bulto) y solo relajaron las primeras 3 capas superiores que representan a la superficie, el número de capas óptimas para su representación fue de 12. En el caso de los cúmulos como representación de la nanopartícula se realizó solo la relajación de la última capa de átomos exteriores, dejando fijo el seno del material y también se realizó la relajación completa. El número de átomos utilizados en el modelo de CdS es de 12 átomos de Cd, y 12 átomos de S. Para el nanocomposito de Cd_{1-x}Zn_xS es de 9 átomos de Cd, 3 átomos de Zn y 12 átomos de S. Posteriormente, se estudia la activación de la molécula para la producción de hidrógeno con cada modelo propuesto. Se utilizó el Software Gaussian09 para generar los modelos de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS, utilizando las coordenadas cartesianas para la construcción de las estructuras de los diferentes modelos propuestos.

3.3.1 Modelación

Una búsqueda completa de todas las configuraciones se llevó a cabo para la relación molar de Zn igual 0.25. Se realizó procedimiento sistemático para generar representaciones geométricas de los diferentes materiales estudiados, mediante la selección apropiada de caras cristalinas (que determinan la morfología) y del tamaño, lo que nos permitirá en el segundo paso para comprender la relación entre la geometría y propiedades electrónicas.

Los modelos estudiados son: 1) el modelado de la masa de la superficie del catalizador o bulto, 2) la superficie del fotocatalizador CdS, como modelo de referencia, 3) un modelo representativo del material nanoestructurado (nanoalambres) de la superficie limpia del fotocatalizador (CdS puro), 4) inserción del Zn en el modelo 3 para generar la solución sólida del $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ con los átomos de Zn colocados en la superficie del modelo, 5) variando ahora la cantidad de átomos para formar una nanopartícula tanto del CdS como del nanocompuesto $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ y 6) estudio del mecanismo de la reducción del agua para la producción de hidrógeno.

3.3.2 Distribución electrónica

Para la obtención de las diferentes propiedades de la distribución electrónica de los diferentes materiales modelados basados en su forma, tamaño y distribución se utilizó la teoría de funcionales de la densidad (DFT). El formalismo DFT se utiliza porque es hasta ahora el más flexible, preciso y eficiente, capaz de calcular una gama de propiedades, tales como la distribución de bandas, densidad de estados, distribución de carga atómica, energías de adsorción y de activación, brecha energética, también conocida como “Band GAP” entre otras. Se utilizan varios paquetes computacionales Gaussian 09 y VASP [20-22].

Cada uno de estos paquetes ofrece diferentes maneras de abordar el estudio. La estabilidad relativa de las estructuras en estudio dependerá de todos aspectos mencionados en éste proyecto, a saber, los efectos estructurales del fotocatalizador

(bulto, superficie para el CdS y efecto de la presencia del Zn en la red cristalina, efecto de la presencia de borde), importantes en el desempeño del catalizador.

3.3.3 Propiedades fotocatalíticas

Se estudió la adsorción y la activación de la molécula de agua en los diferentes modelos representando al fotocatalizador puro o compuesto por la presencia del Zn H₂ como producto de reacción. Se propone el mecanismo de interacción entre la molécula de agua y la superficie para los diferentes modelos propuestos y la ruta de reacción favorecida cinética y termodinámicamente.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

4.1.1 CdS (UV-Vis)

En la Figura 4.1 se muestra el espectro de UV-Vis del fotocatalizador de CdS. Se puede ver claramente que el espectro muestra una banda intensa de absorción centrada en 450 nm. Los bordes de absorción del fotocatalizador CdS se observa gradualmente en 640 nm. Estos resultados indican que el fotocatalizador de CdS, tienen probablemente un tamaño inferior a los 10 nm, esto se corroborará mediante las imágenes de SEM y los resultados de Rayos-X por polvos.

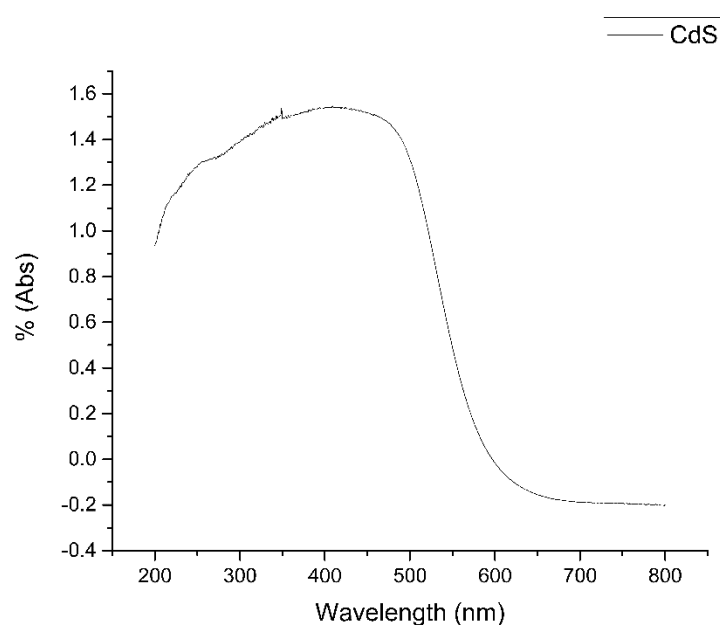


Figura 4.1 Espectro de UV-Vis del fotocatalizador de CdS

4.1.2 Cd_{0.75}Zn_{0.25}S (UV-Vis)

En la Figura 4.2 se muestra el espectro de UV-Vis del fotocatalizador de CdS. Se puede ver claramente que el espectro muestra una banda intensa de absorción centrada en 450 nm. Los bordes de absorción del fotocatalizador Cd_{0.75}Zn_{0.25}S se observa gradualmente en 570 nm. Estos resultados indican que el fotocatalizador de CdS, tienen probablemente un tamaño inferior a los 10 nm, esto

se corroborará mediante las imágenes de SEM y los resultados de Rayos-X por polvos.

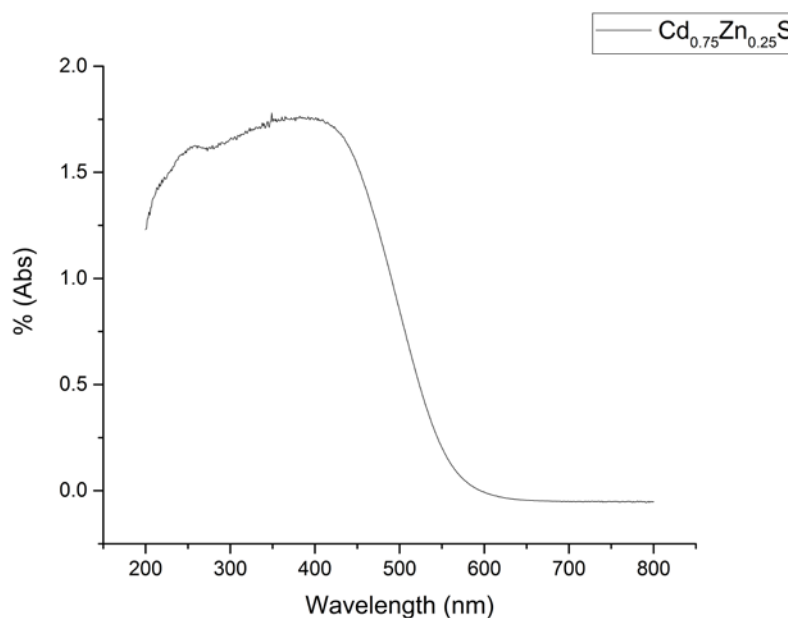


Figura 4.2 Espectro de UV-Vis del fotocatalizador de Cd_{0.75}Zn_{0.25}S

4.1.3 CdS vs Cd_{0.75}Zn_{0.25}S

El entorno de coordinación de Cd²⁺ y Zn²⁺ iones en muestras calcinadas se estudió por UV-vis la espectroscopía de reflectancia difusa. Los bordes de absorción de los fotocatalizadores Cd_{0.75}Zn_{0.25}S cambian gradualmente de 640 nm a 570 nm a medida que aumenta la concentración de Zn, como se observa en la Figura 4.3.

Lo cual es más apreciable con el cambio de coloración de los fotocatalizadores siendo para el CdS un tono naranja y para el Cd_{0.75}Zn_{0.25}S un tono amarillo comprobando el corrimiento de los niveles energéticos.

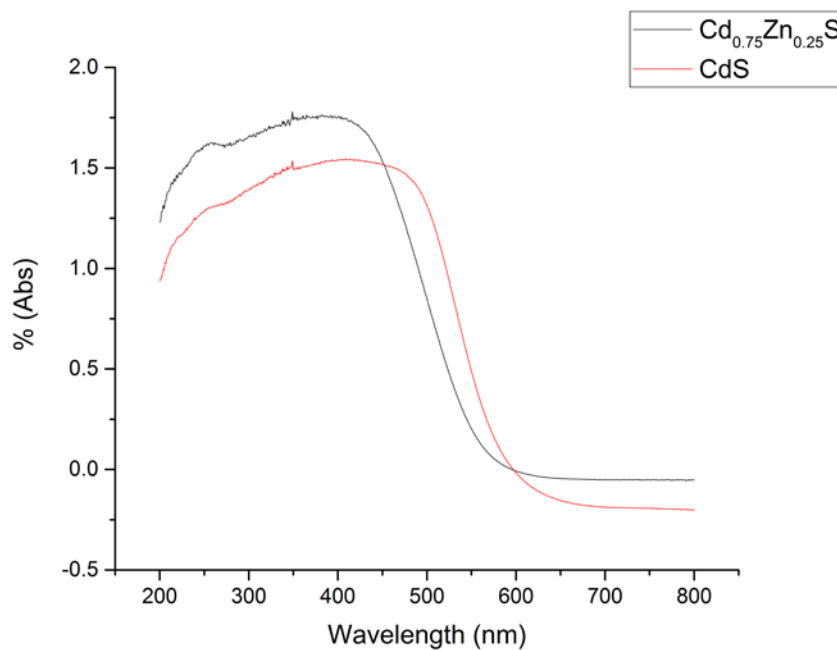


Figura 4.3 Espectros de UV-Vis del fotocatalizador de CdS vs Cd_{0.75}Zn_{0.25}S

4.2 Difracción de rayos X por polvos

Los datos de difracción de rayos X de los fotocatalizadores de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS, confirmo la conservación de la fase “hawleyite” después de la incorporación de los sulfuros de metal por precipitación. Todas las muestras de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS mostraron perfiles de difracción de rayos X similares los cuales se discuten de manera individual, en los siguientes incisos.

4.2.1 CdS (DRX)

Los resultados de DRX confirmaron la obtención de cristales de CdS. La identificación de la fase se realizó por comparación con los archivos del banco de información PDF’s (powder diffraction files) de la “International Center for diffraction Data” (ICDD) auspiciado por Brucker. Con el mencionado banco de datos se encontró que la fase de CdS obtenida es la correspondiente al PDF 40-0836 en su fase de Hawleyite. A continuación se muestra un difractograma de CdS.

Es importante mencionar que para la prueba de DRX el CdS fue molido para que las estructuras no tuvieran una dirección preferente y el análisis por rayos X sea más preciso. El CdS que se recuperó de la síntesis es un polvo, por lo cual se molió con mortero para hacer posible el montaje en el porta-muestras para obtener las mayores posibilidades de orientaciones cristalinas presentes en la muestra de CdS.

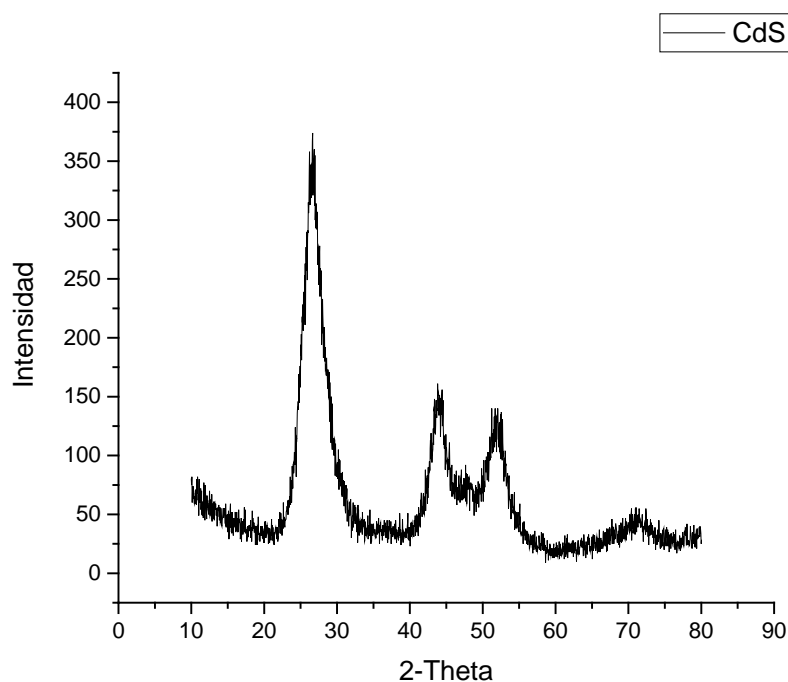


Figura 4.5 Difractograma del CdS

Se puede observar en el difractograma de la figura 4.5 que la reflexión de bragg alrededor de 26° en la escala de 2-theta corresponde a la familia de planos (001), es la que presenta la mayor intensidad registrada, y que dicha intensidad es notoriamente similar a la que se esperaba de acuerdo al registro del PDF 40-0836. Lo anterior es evidencia de una orientación cristalina preferencial en la dirección [001]. Asimismo, es posible observar como las reflexiones a 43° y 51° , las cuales corresponden a la contribución de los (110) y (103) respectivamente, también presentan una intensidad a la esperada de acuerdo al citado PDF, aunque dicho incremento no es tan notorio como el observado para el (001).

Por otra parte, en el difractograma que aparece en la figura 4.5 están indicados los índices de Miller para las principales reflexiones, las cuales corresponden a los planos (100), (001), (101), (102), (110), (103), (200), (004), (313) y (306) de acuerdo al PDF 40-0846, cabe hacer notar que las señales en el difractograma están bien definidas y tienen bajo nivel de ruido y un ancho de banda amplio lo cual indica la presencia de CdS mediamente cristalino y con formación de nanopartículas muy pequeñas. Utilizando el programa “EVA” provisto por Bruker, se determinó el tamaño promedio del cristalito en el CdS y se encontró un valor aproximado de 2.89nm.

4.2.2 Cd_{0.8}Zn_{0.2}S (DRX)

Los resultados de DRX confirmaron la obtención de cristales de Cd_{0.8}Zn_{0.2}S. La identificación de la fase se realizó por comparación con los archivos del banco de información de PDF's (powder diffraction files) de la International Center for diffraction Data (ICDD) provisto por Brucker. Con el mencionado banco de datos se encontró que la fase de Cd_{0.8}Zn_{0.2}S obtenida es la correspondiente al PDF 40-0836 en su fase de Hawleyite. A continuación se muestra un difractograma de Cd_{0.8}Zn_{0.2}S.

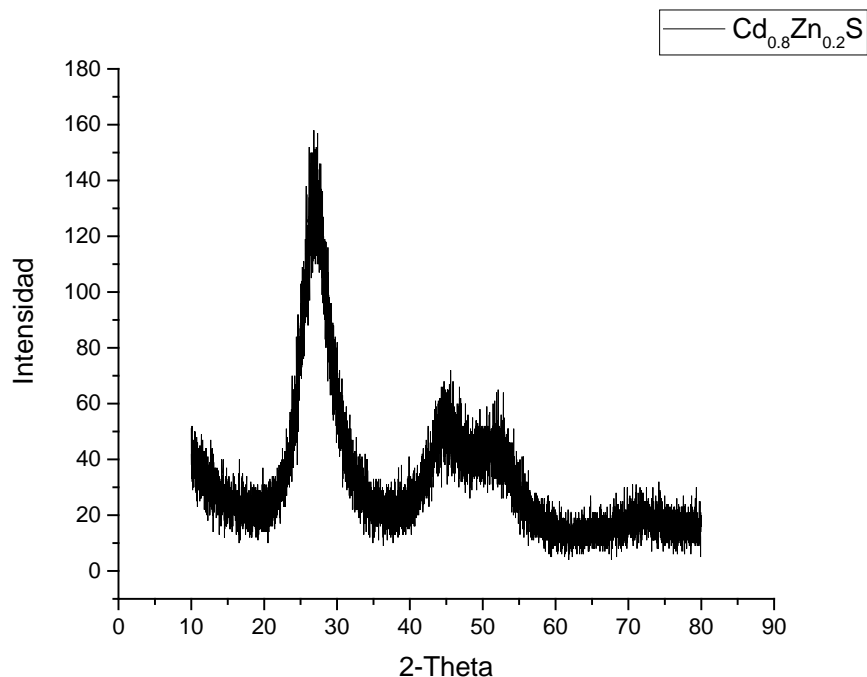


Figura 4.6 Difractograma del $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$

Se puede observar en el difractograma de la figura 4.6 que la reflexión de Bragg alrededor de 26° en la escala de 2-theta corresponde a la familia de planos (001), es la que presenta la mayor intensidad registrada, y que dicha intensidad es notoriamente similar a la que se esperaba de acuerdo al registro del PDF 40-0836. Lo anterior es evidencia de una orientación cristalina preferencial en la dirección [001]. Asimismo, es posible observar como las reflexiones a 43° y 51° , las cuales corresponden a la contribución de los (110) y (103) respectivamente, también presentan una intensidad a la esperada de acuerdo al citado PDF, aunque dicho incremento no es tan notorio como el observado para el (001).

Por otra parte, en el difractograma que aparece en la figura 4.6 están indicados los índices de Miller para las principales reflexiones, las cuales corresponden a los planos (100), (001), (101), (102), (110), (103), (200), (004), (313) y (306) de acuerdo al PDF 40-0846, cabe hacer notar que las señales en el difractograma están bien definidas y tienen bajo nivel de ruido y un ancho de banda amplio lo cual indica la presencia de $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ mediante cristalino y con

formación de nanopartículas muy pequeñas. Utilizando el programa “EVA” provisto por Bruker, se determinó el tamaño promedio del cristalito en el $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ y se encontró un valor aproximado de 2.4nm.

4.2.3 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ por Sonoquímica (DRX)

Los resultados de DRX confirmaron la obtención de cristales de $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ por la técnica de sonoquímica (SQ). La identificación de la fase se realizó por comparación con los archivos del banco de información PDF's (powder diffraction files) de la International Center for diffraction Data (ICDD) provisto por Brucker. Con el mencionado banco de datos se encontró que la fase de $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ obtenida es la correspondiente al PDF 40-0836 en su fase de Hawleyite. A continuación se muestra un difractograma de $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$.

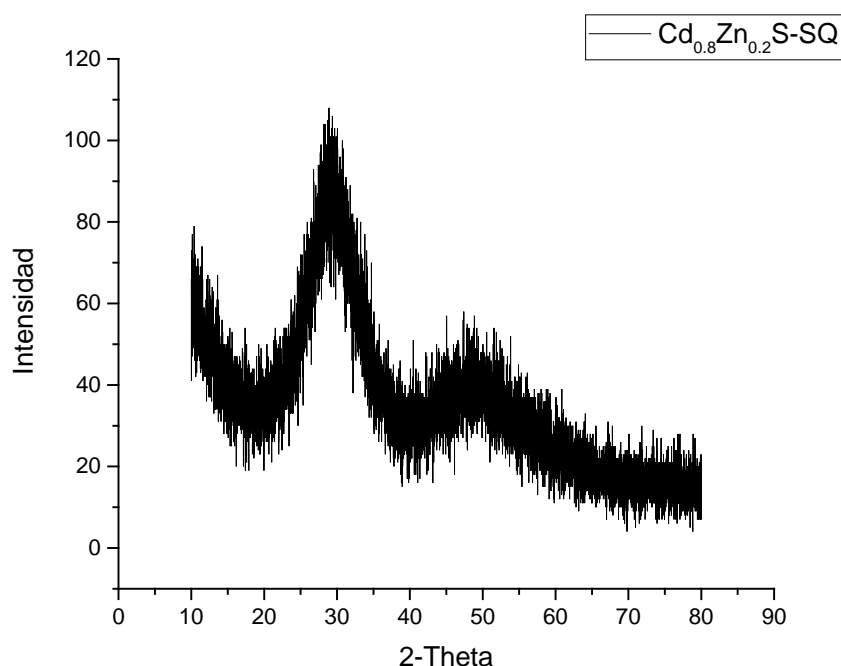


Figura 4.7 Difractograma del $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ por la técnica de sonoquímica

Se puede observar en el difractograma de la figura 4.7 que la reflexión de Bragg alrededor de 26° en la escala de 2-theta corresponde a la familia de planos (001), es la que presenta la mayor intensidad registrada, y que dicha intensidad es

notoriamente similar a la que se esperaba de acuerdo al registro del PDF 40-0836. Lo anterior es evidencia de una orientación cristalina preferencial en la dirección [001]. Asimismo, es posible observar como las reflexiones a 43° y 51° , las cuales corresponden a la contribución de los (110) y (103) respectivamente, también presentan una intensidad a la esperada de acuerdo al citado PDF, aunque dicho incremento no es tan notorio como el observado para el (001).

Por otra parte, en el difractograma que aparece en la figura 4.7 están indicados los índices de Miller para las principales reflexiones, las cuales corresponden a los planos (100), (001), (101), (102), (110), (103), (200), (004), (313) y (306) de acuerdo al PDF 40-0846, cabe hacer notar que las señales en el difractograma están poco definidas y tienen alto nivel de ruido y un ancho de banda amplio lo cual indica la presencia de $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ bajo en calidad cristalina y con formación de nanopartículas muy pequeñas. Utilizando el programa “EVA” provisto por Bruker, se determinó el tamaño promedio del cristalito en el $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ y se encontró un valor aproximado de 2.2nm.

4.2.4 $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$

Los resultados de DRX confirmaron la obtención de cristales de $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$. La identificación de la fase se realizó por comparación con los archivos del banco de información PDF's (powder diffraction files) de la International Center for diffraction Data (ICDD) provisto por Brucker. Con el mencionado banco de datos se encontró que la fase de $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ obtenida es la correspondiente al PDF 40-0836 en su fase de Hawleyite. A continuación se muestra un difractograma de $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$.

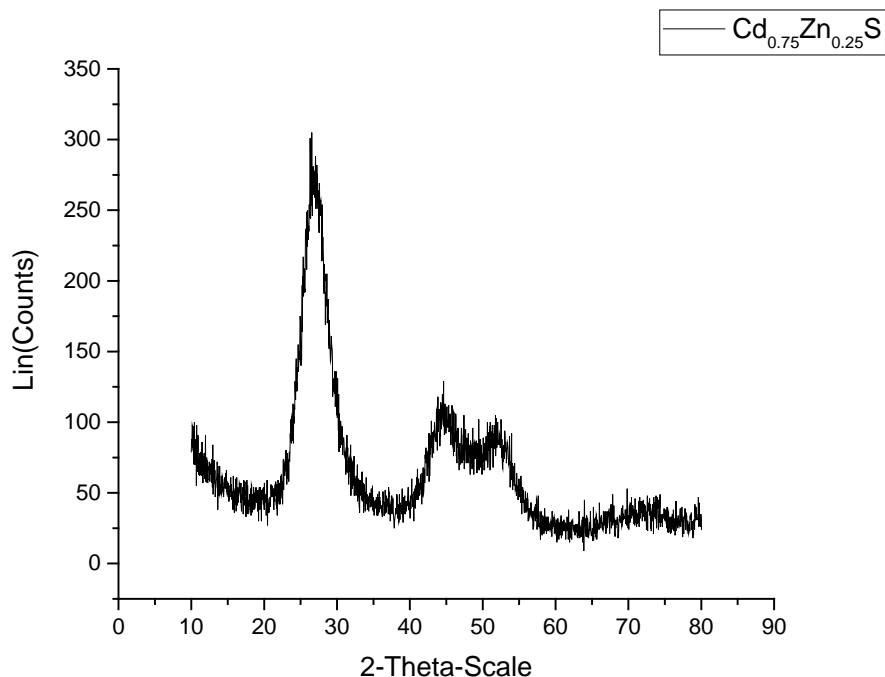


Figura 4.8 Difractograma del $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$

Se puede observar en el difractograma de la figura 4.8 que la reflexión de Bragg alrededor de 26° en la escala de 2-theta corresponde a la familia de planos (001), es la que presenta la mayor intensidad registrada, y que dicha intensidad es notoriamente similar a la que se esperaba de acuerdo al registro del PDF 40-0836. Lo anterior es evidencia de una orientación cristalina preferencial en la dirección [001]. Asimismo, es posible observar como las reflexiones a 43° y 51° , las cuales corresponden a la contribución de los (110) y (103) respectivamente, también presentan una intensidad a la esperada de acuerdo al citado PDF, aunque dicho incremento no es tan notorio como el observado para el (001).

Por otra parte, en el difractograma que aparece en la figura 4.8 están indicados los índices de Miller para las principales reflexiones, las cuales corresponden a los planos (100), (001), (101), (102), (110), (103), (200), (004), (313) y (306) de acuerdo al PDF 40-0846, cabe hacer notar que las señales en el difractograma están poco definidas y tienen alto nivel de ruido y un ancho de banda

amplio lo cual indica la presencia de $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ bajo en calidad cristalina y con formación de nanopartículas muy pequeñas. Utilizando el programa “EVA” auspiciado por Bruker, se determinó el tamaño promedio del cristalito en el $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ y se encontró un valor aproximado de 2.67nm.

En resumen como se muestra en la figura 4.4, se puede apreciar un difractograma similar, para el caso de $\text{Cd}_{0.80}\text{Zn}_{0.20}\text{S}$ por co-precipitación y sonoquímica se observa mayor interferencia esto es debido al que se obtuvieron nano partículas con un tamaño de 2.2 nm.

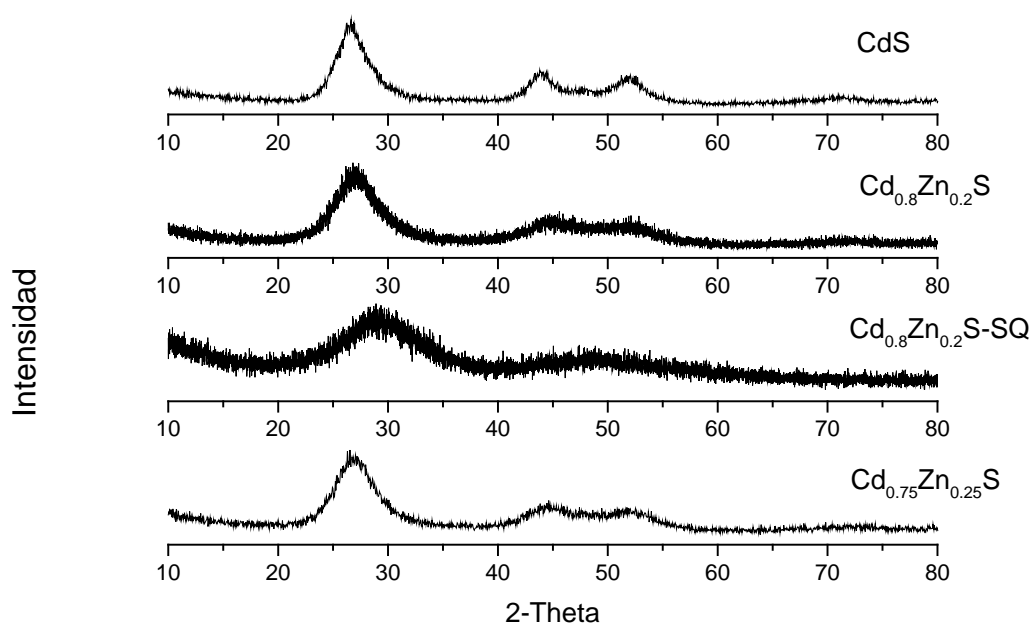


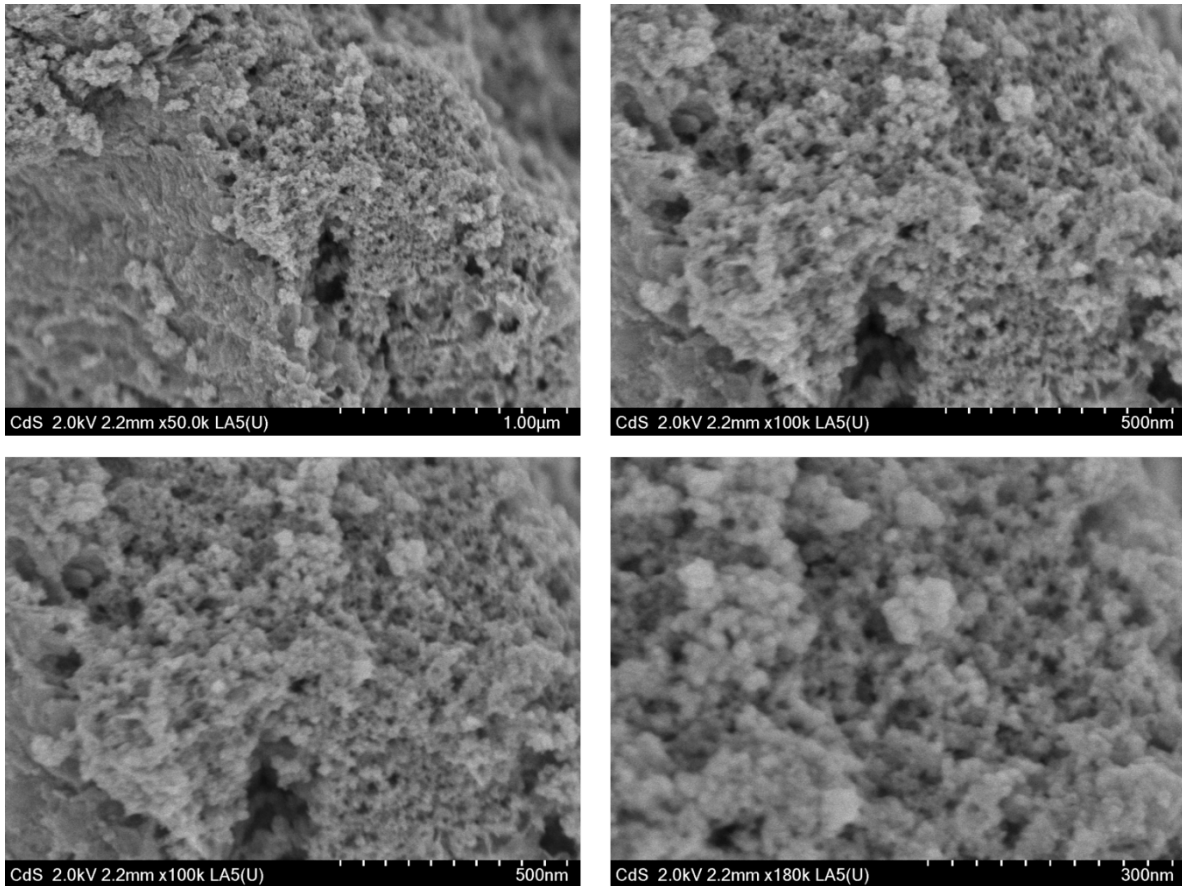
Figura 4.4 Difractogramas de los fotocatalizadores de CdS y $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$

4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

4.3.1 CdS (SEM)

A través de la microscopía SEM, se pueden observar los tamaños de partículas y el tipo de morfología de las mismas, en las figuras siguientes podemos observar que existe una aglomeración de nanopartículas uniformes tipo coliflor con una morfología casi esférica, esto se debe a los procesos de síntesis de las

nanopartículas, el método de co-precipitación utilizado con las condiciones empleadas en este trabajo nos dan como resultado un tamaño de partículas que se encuentran en el rango de 30 a 80nm.



4.3.2 Cd_{0.8}Zn_{0.2}S (SEM)

A través de la microscopía SEM, se pueden observar los tamaños de partículas y el tipo de morfología de las mismas, en las figuras siguientes podemos observar que existe una aglomeración de nanopartículas uniformes tipo coliflor con una morfología casi esférica, esto se debe a los procesos de síntesis de las nanopartículas, el método de co-precipitación utilizado con las condiciones empleadas en este trabajo nos dan como resultado un tamaño de partículas que se encuentran en el rango de 30 a 80nm.

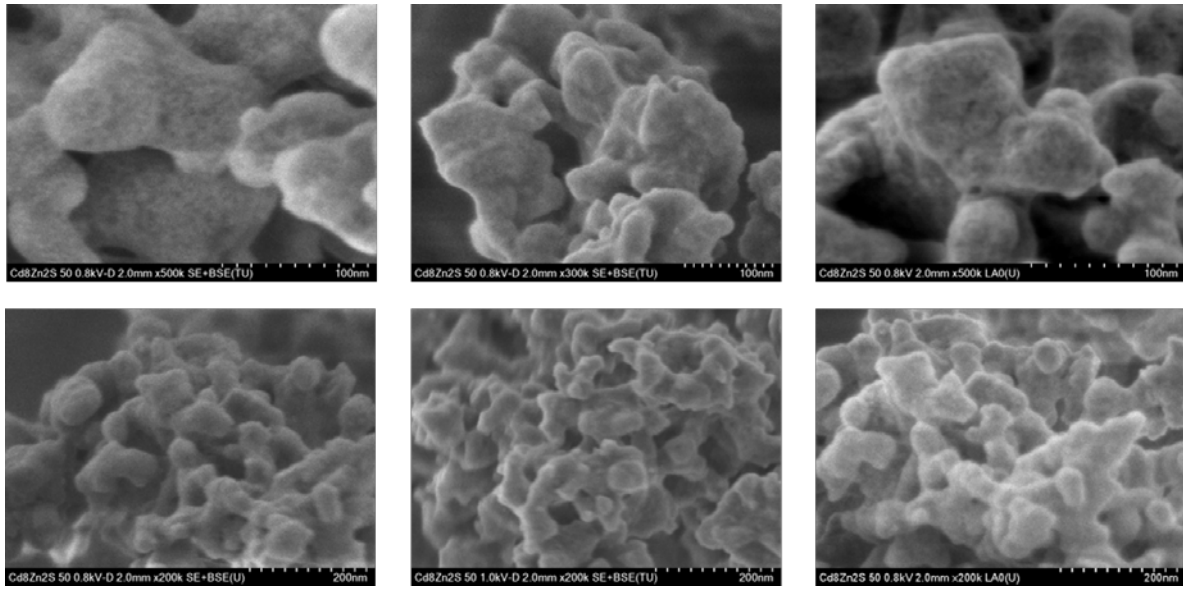
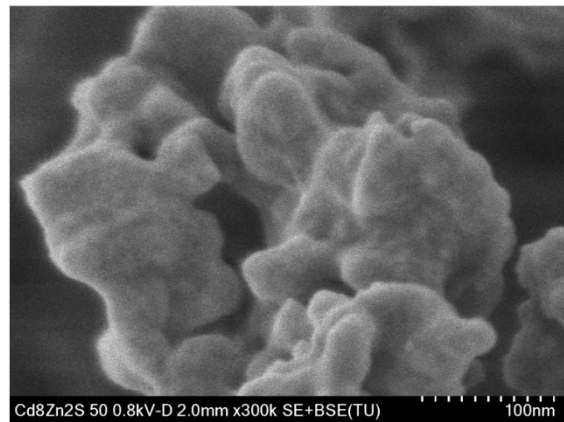
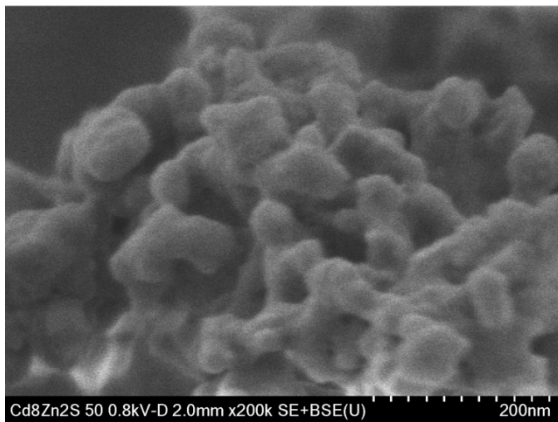
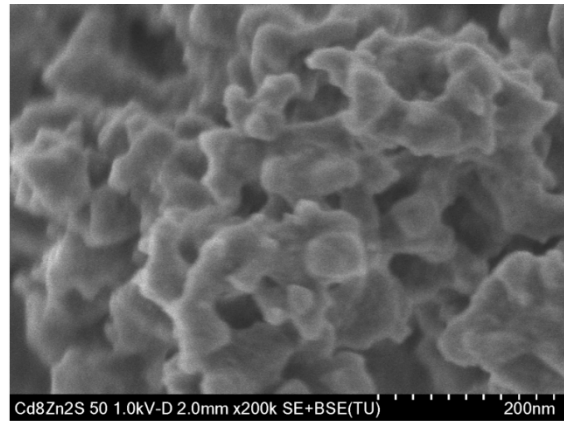
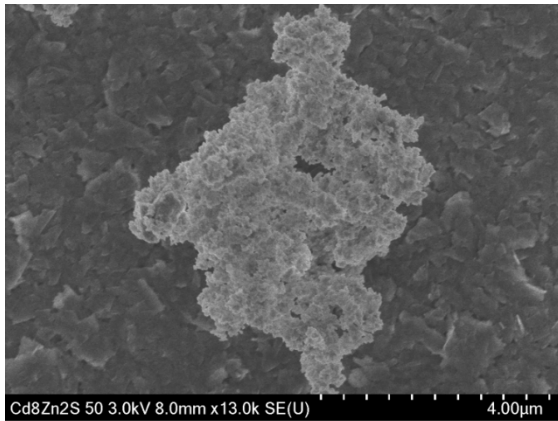


Figura 4.9 Micrografías del fotocatalizador de Cd_{0.8}Zn_{0.2}S a 100 y 200 nm

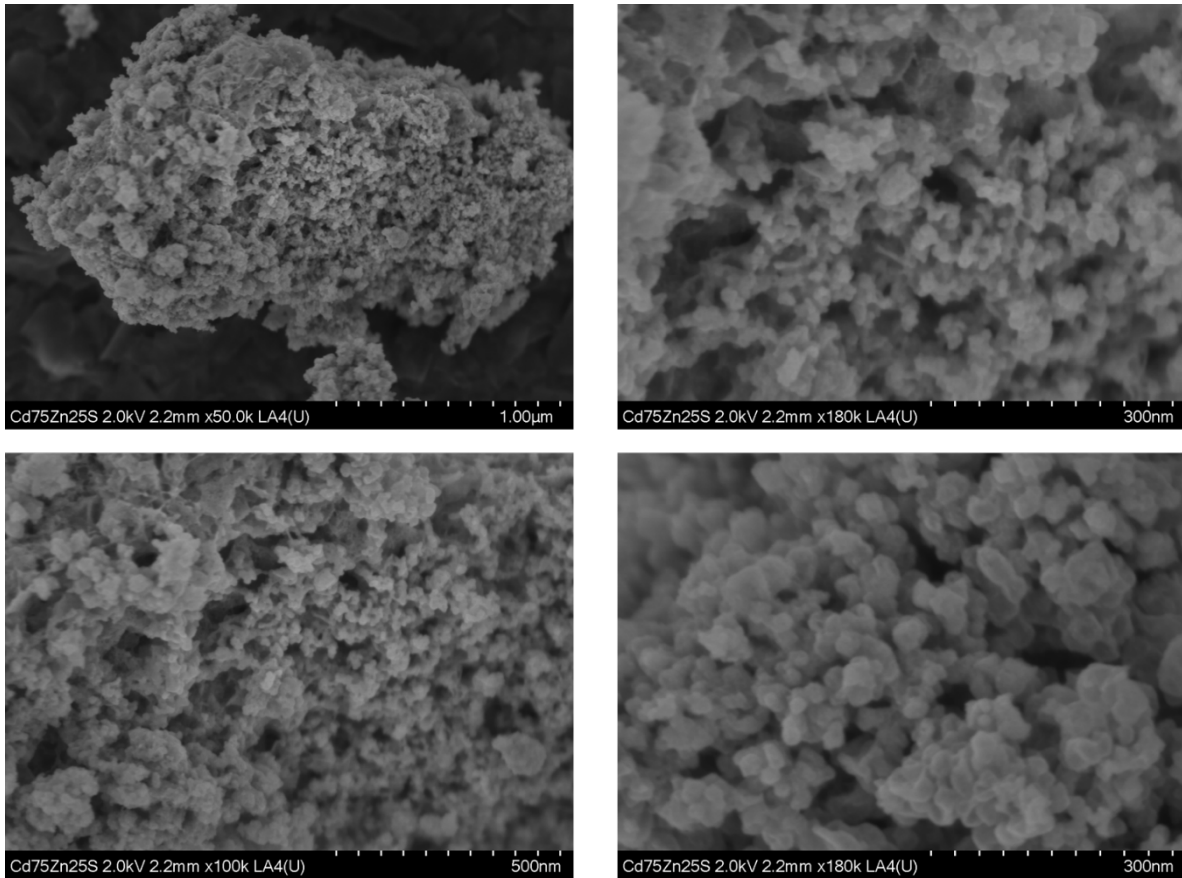
4.3.3 Cd_{0.8}Zn_{0.2}S por Sonoquímica (SEM)

A través de la microscopía SEM, se pueden observar los tamaños de partículas y el tipo de morfología de las mismas, en las figuras siguientes podemos observar que existe una aglomeración de nanopartículas uniformes tipo coliflor con una morfología casi esférica, esto se debe a los procesos de síntesis de las nanopartículas, el método de co-precipitación utilizado con las condiciones empleadas en este trabajo nos dan como resultado un tamaño de partículas que se encuentran en el rango de 30 a 80 nm.



4.3.4 $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ (SEM)

A través de la microscopía SEM, se pueden observar los tamaños de partículas y el tipo de morfología de las mismas, en las figuras siguientes podemos observar que existe una aglomeración de nanopartículas uniformes tipo coliflor con una morfología casi esférica, esto se debe a los procesos de síntesis de las nanopartículas, el método de co-precipitación utilizado con las condiciones empleadas en este trabajo nos dan como resultado un tamaño de partículas que se encuentran en el rango de 30 a 80nm.



4.4 Fotoluminiscencia

Se mostrarán los espectros de fotoluminiscencia de distintas muestras de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS. Para la excitación óptica se utilizaron LEDs ultravioletas de $\lambda_{exc} \approx 250$ nm y $\lambda_{exc} \approx 300$ nm. Un espectro típico de fotoluminiscencia contra energía del fotón emitido, puede verse en la Figura 4.10 La dirección de crecimiento en esta muestra es la dirección cristalográfica [001].

4.4.1 CdS (Fotoluminiscencia)

En el gráfico de la izquierda, tenemos el espectro de fotoluminiscencia obtenido al excitar la muestra a 20K y en el de la derecha 300K. Ambos espectros están normalizados para simplificar la visualización y solo se muestran en la región de energías comprendida entre 1.5 eV y 3.5 eV. Se pueden observar algunas características que definen a los espectros.

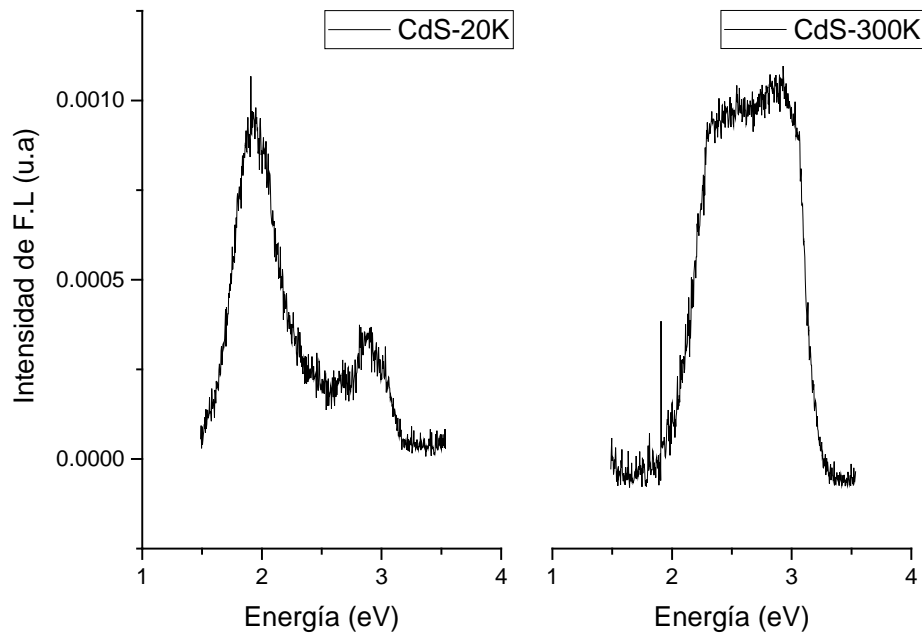


Figura 4.10 Espectro de fotoluminiscencia del CdS a 20 y 300 K

En primera instancia, ambos espectros presentan un pico predominante el CdS a 20K tienen un valor de energía de 1.9 eV y a 300K presenta un valor de 2.6 eV. Además, tienen forma asimétrica debido a un ensanchamiento mayor del espectro para valores de energía mayores a la energía del pico de emisión.

4.4.2 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ por precipitación (Fotoluminiscencia)

En el gráfico de la izquierda, tenemos el espectro de fotoluminiscencia obtenido al excitar la muestra a 20K y en el de la derecha 300K. Ambos espectros están normalizados para simplificar la visualización y solo se muestran en la región de energías comprendida entre 1.5 eV y 3.5 eV. Se pueden observar algunas características que definen a los espectros.

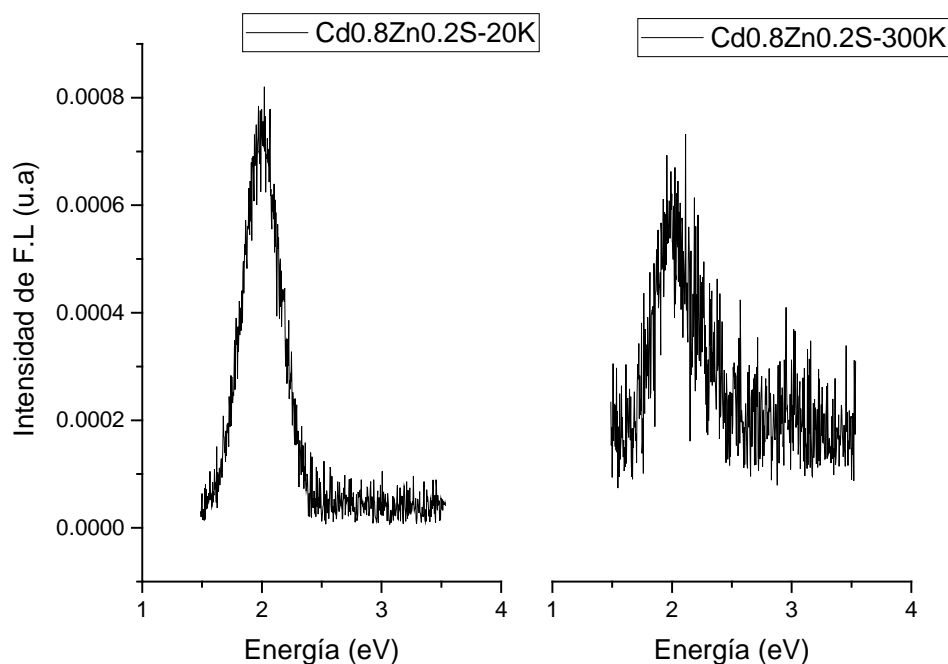


Figura 4.11 Espectro de fotoluminiscencia del $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ a 20 y 300 K

Para la concentración de 0.8 y 0.2 respectivamente, ambos espectros presentan un pico predominante en un valor de energía de 2 eV. Además, tienen forma asimétrica debido a un ensanchamiento mayor del espectro para valores de energía mayores a la energía del pico de emisión.

4.4.3 $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ por Sonoquímica (Fotoluminiscencia)

En el gráfico de la izquierda, tenemos el espectro de fotoluminiscencia obtenido al excitar la muestra a 20K y en el de la derecha 300K. Ambos espectros están normalizados para simplificar la visualización y solo se muestran en la región de energías comprendida entre 1.5 eV y 3.5 eV. Se pueden observar algunas características que definen a los espectros.

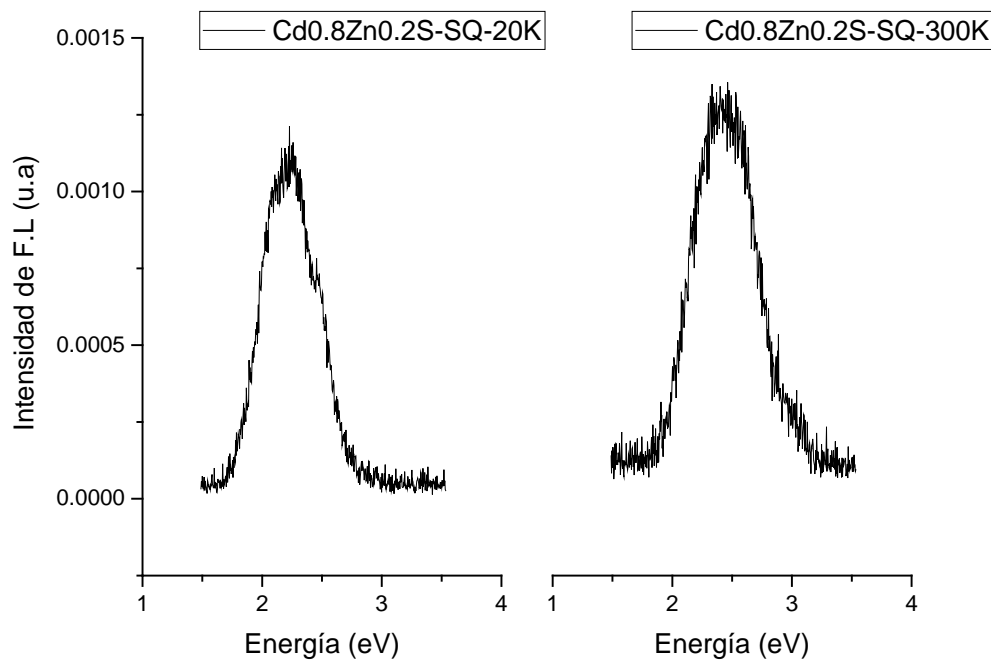


Figura 4.12 Espectro de fotoluminiscencia del $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S-SQ}$ a 20 y 300 K

Para la síntesis asistida por sonotrodo en la concentración de 0.8 y 0.2 respectivamente, ambos espectros presentan un pico predominante a 20K presenta un valor de energía de 2.2 eV y para 300K un valor de 2.4 eV. Además, tienen forma asimétrica debido a un ensanchamiento mayor del espectro para valores de energía mayores a la energía del pico de emisión.

4.4.4 $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ (Fotoluminiscencia)

En el gráfico de la izquierda, tenemos el espectro de fotoluminiscencia obtenido al excitar la muestra a 20K y en el de la derecha 300K. Ambos espectros están normalizados para simplificar la visualización y solo se muestran en la región de energías comprendida entre 1.5 eV y 3.5 eV. Se pueden observar algunas características que definen a los espectros.

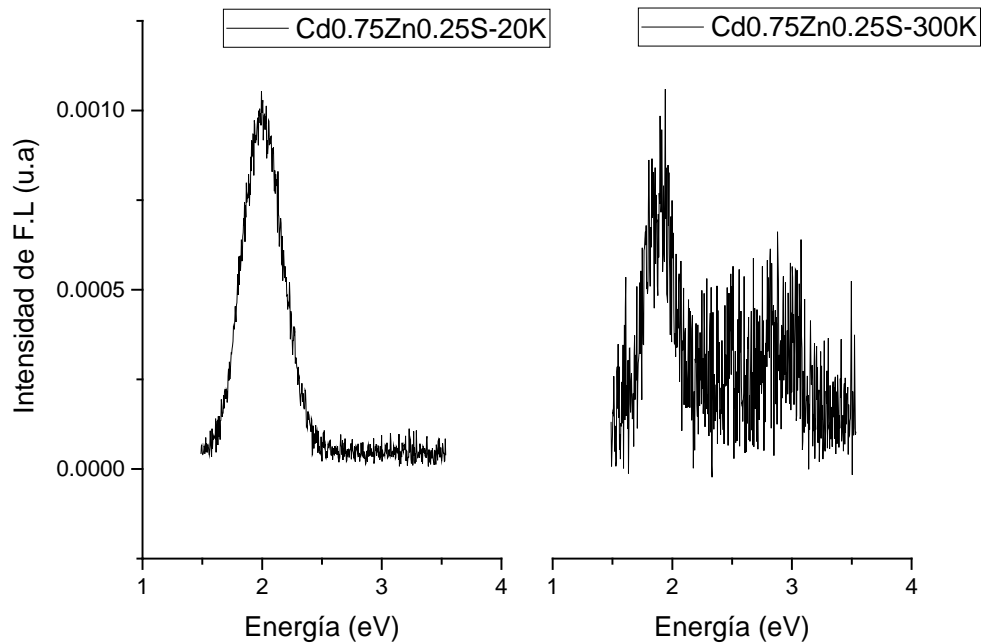


Figura 4.13 Espectro de fotoluminiscencia del $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ a 20 y 300 K

Para la síntesis en la concentración de 0.75 y 0.25 respectivamente, ambos espectros presentan un pico predominante con un valor de 1.9 eV. Además, a 20K tiene forma simétrica debido a un ensanchamiento mayor del espectro para valores de energía mayores a la energía del pico de emisión y a 300K presenta mucho ruido y está poco definido debido a que se tienen nanoestructuras.

4.5 BET

Con la técnica de BET se obtuvo la distribución en el tamaño del poro, diámetro, volumen y área superficial como se observa en la siguiente grafica vemos que para el CdS y $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ su isoterma es característica al tipo II.

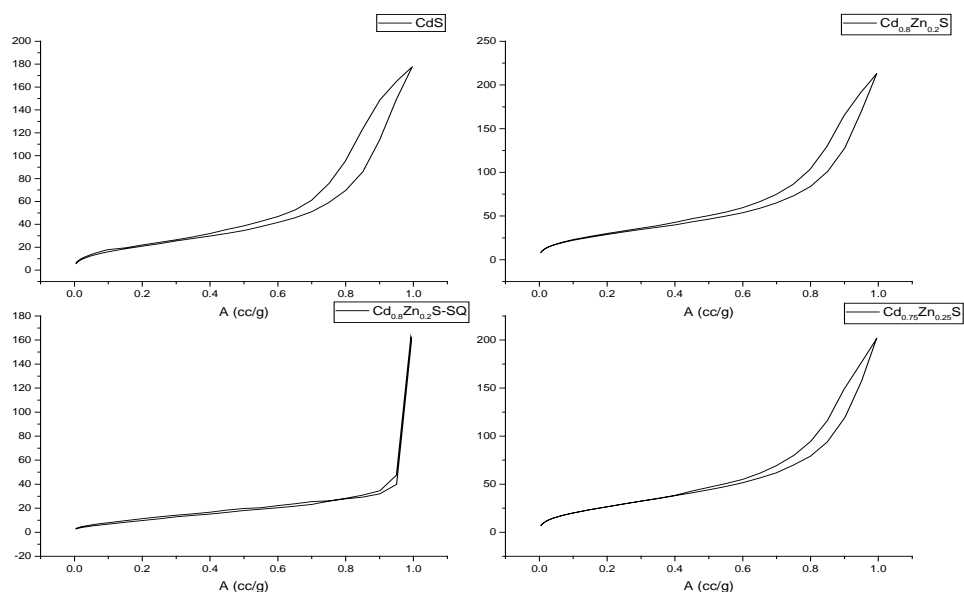


Figura 4.14 Isothermas de BET del CdS y Cd_{1-x}Zn_xS

Se empleó la ecuación de BET para determinar el área específica superficial total del CdS y Cd_{1-x}Zn_xS.

En la teoría de BET se amplió la teoría del modelo de monocapa de Langmuir mediante la introducción de ciertas suposiciones, que incluyen adsorción en multicapa y la condensación capilar.

- La adsorción en la primera capa tiene lugar sobre sitios en la superficie de energía homogénea.
- Las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción de la segunda capa y así sucesivamente, lo que en el caso más simple se aproxima a un espesor infinito conforme la presión de vapor P_v , se aproxima a la presión de vapor de saturación del líquido, P^0 (presión de vapor de líquido puro).
- Las características de condensación y evaporación son idénticas en todas las capas excepto en la primera. El calor de adsorción en la

segunda y demás capas son iguales al calor de condensación del gas (DHv).

$$\frac{\frac{P}{P^{\circ}}}{a \left(1 - \frac{P}{P^{\circ}}\right)} = \frac{1}{a_m C} + C - \frac{1}{a_m C} \frac{P}{P^{\circ}}$$

Donde:

a = cantidad de soluto adsorbida.

a_m = adsorción máxima, cuando se forma la monocapa.

C = es una constante que relaciona el calor de adsorción de la primera capa y el calor de adsorción de las multicapas capas (DHv).

4.5.1 Distribución del tamaño de poro

Muestra	Área superficial	Volumen de poro	Diámetro de poro
CdS	105.269 m ² /g	0.280 cc/g	7.808 nm
Cd _{0.8} Zn _{0.2} S	108.673 m ² /g	0.318 cc/g	3.415 nm
Cd _{0.8} Zn _{0.2} S-SQ	106.604 m ² /g	0.309 cc/g	3.414 nm
Cd _{0.75} Zn _{0.25} S	112.173 m ² /g	0.322 cc/g	3.418 nm

Tabla 4.1 Distribución del área superficial, tamaño y volumen de poro.

4.6 Teórica

4.6.1 Calibración del sistema CdS

En primera instancia se modelo la estructura del CdS para así realizar la calibración del sistema. Comenzando con la modelación del seno del material o bulto del cristal obteniendo la energía de corte y los puntos k adecuados para este sistema. En la figura 4.15, se presenta el modelo utilizado para esto.

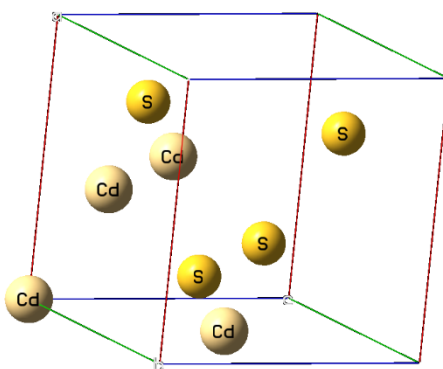


Figura 4.15 Representación esquemática del CdS.

Se optimizo la energía de corte, los puntos k y el parámetro de red para el CdS. En la Tabla 4.2, se muestra el proceso de optimización para la obtención de la energía de corte, conocida como cutoff, obteniendo un valor de 520 eV como óptimo.

Label	E _{cutoff}	E ₀	dE
CdS	320 eV	-.28982675E+02	-0.777E-03
CdS	420 eV	-.24489694E+02	-0.818E-03
CdS	520 eV	-.24501887E+02	-0.997E-04
CdS	620 eV	-.24491156E+02	-0.334E-03
CdS	720 eV	-.24502054E+02	-0.128E-04

Tabla 4.2 Optimización de la energía de corte

Una vez obtenida la energía de corte, se procedió a obtener los puntos k que mejor representan a la estructura, siempre buscando la menor energía, ver Tabla 4.3, obteniendo el óptimo en 6 6 6.

Label	K-points	E0	dE
CdS	2 2 2	-	-
CdS	4 4 4	-.24501023E+02	-0.793E-04
CdS	6 6 6	-.24501887E+02	-0.997E-04
CdS	8 8 8	-.24502470E+02	-0.120E-03
CdS	10 10 10	-.24502237E+02	-0.102E-03

Tabla 4.3 Optimización de los puntos k

Una vez que obtenida la energía de corte y los puntos k adecuados al sistema, relajamos la estructura vareando el parámetro de red, ver tabla 4.4, obteniendo un parámetro de red de 5.94 Å.

Label	a/Å	E0	dE
CdS	5.90	-.24469882E+02	-0.187E-04
CdS	5.92	-.24486530E+02	-0.168E-03
CdS	5.94	-.24501887E+02	-0.997E-04
CdS	5.96	-.24517302E+02	-0.387E-04
CdS	5.98	-.24534463E+02	-0.203E-03

Tabla 4.4 Relajación del sistema con energía de corte y puntos k optimizados

4.6.2 Determinación del plano

Se creó una súper de 3x3x3 para representar de mejor manera al seno del material y así poder determinar el plano preferencial de crecimiento corroborando lo obtenido en difracción de rayos x por polvos.

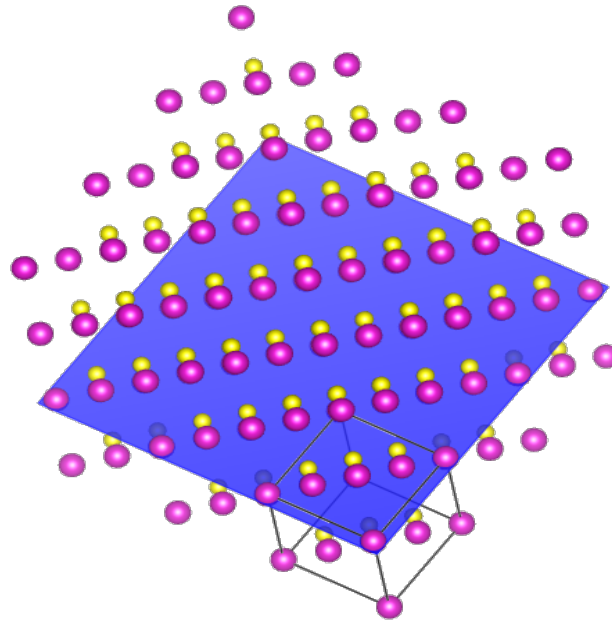


Figura 4.15 Súper Celda 3x3x3 del CdS, VESTA.

Una vez crecida la súper celda se determinó el plano por distribución atómica obteniendo un plano preferencial (001) confirmando los resultados de difracción con los planos más abundantes en nuestro material.

4.6.3 Superficie

Para la superficie se tomó el plano preferencial (001), se crecieron 4 capas para representar bien nuestra superficie figura 4.16. De esta forma se comenzara a realizar la optimización de la superficie.

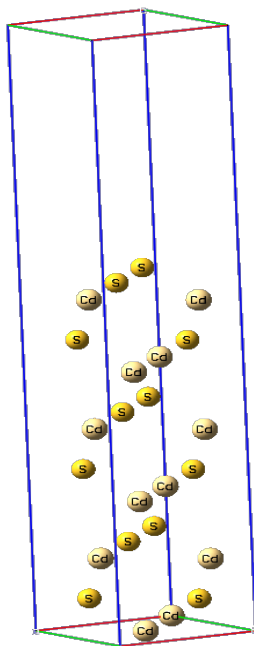


Figura 4.16 Crecimiento de la superficie (001), Gaussian.

4.6.4 Calibración del sistema $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$

En primera instancia se modelo la estructura del $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ para así realizar la calibración del sistema. Comenzando con la modelación del seno del material o bulto del cristal obteniendo la energía de corte y los puntos k adecuados para este sistema. En la figura 4.17, se presenta el modelo utilizado para esto.

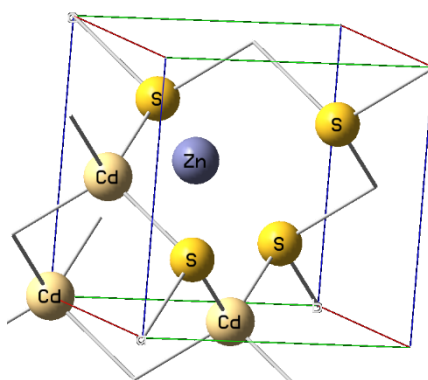


Figura 4.17 Representación esquemática del $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$.

Se optimizó la energía de corte, los puntos k y el parámetro de red para el $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$. En la Tabla 4.5, se muestra el proceso de optimización para la obtención de la energía de corte, conocida como cutoff, obteniendo un valor de 480 eV como óptimo.

Label	Ecutoff	E0	dE
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	280 eV	-.28982675E+02	-0.777E-03
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	380 eV	-.24489694E+02	-0.818E-03
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	480 eV	-.24501887E+02	-0.997E-04
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	580 eV	-.24491156E+02	-0.334E-03
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	680 eV	-.24502054E+02	-0.128E-04

Tabla 4.5 Optimización de la energía de corte

Una vez obtenida la energía de corte, se procedió a obtener los puntos k que mejor representan a la estructura, siempre buscando la menor energía, ver Tabla 4.6, obteniendo el óptimo en 6 6 6.

Label	K-points	E0	dE
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	2 2 2	-	-
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	4 4 4	-.24501023E+02	-0.793E-04
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	6 6 6	-.24501887E+02	-0.997E-04
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	8 8 8	-.24502470E+02	-0.120E-03
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	10 10 10	-.24502237E+02	-0.102E-03

Tabla 4.6 Optimización de los puntos k

Una vez que obtenida la energía de corte y los puntos k adecuados al sistema, relajamos la estructura vareando el parámetro de red, ver tabla 4.7, obteniendo un parámetro de red de 5.87 Å.

Label	a/Å	E0	dE
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	5.83	-.24469882E+02	-0.187E-04
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	5.85	-.24486530E+02	-0.168E-03
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	5.87	-.24501887E+02	-0.997E-04
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	5.89	-.24517302E+02	-0.387E-04
Cd_{0.75}Zn_{0.25}S	5.91	-.24534463E+02	-0.203E-03

Tabla 4.7 Relajación del sistema con energía de corte y puntos k optimizados

4.6.5 Determinación del plano

Se creó una súper de 3x3x3 para representar de mejor manera al seno del material y así poder determinar el plano preferencial de crecimiento corroborando lo obtenido en difracción de rayos x por polvos.

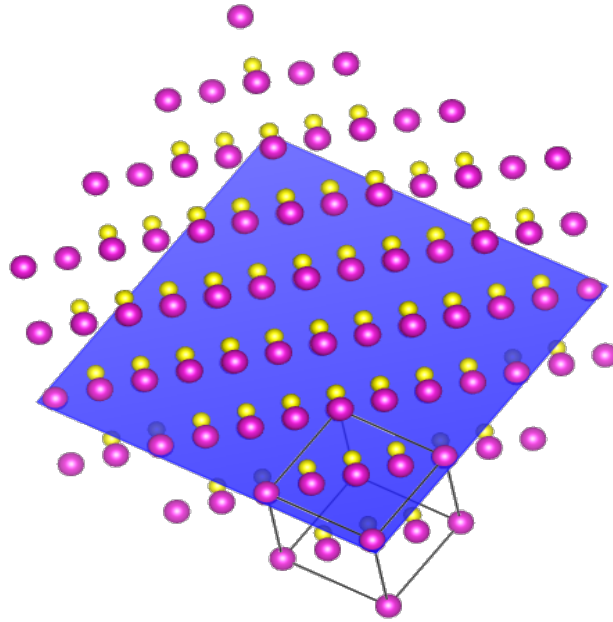


Figura 4.18 Súper Celda 3x3x3 del $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$, VESTA.

Una vez crecida la súper celda se determinó el plano por distribución atómica obteniendo un plano preferencial (001) confirmando los resultados de difracción con los planos más abundantes en nuestro material.

4.6.6 Superficie

Para la superficie se tomó el plano preferencial (001), se crecieron 4 capas para representar bien nuestra superficie figura 4.19. De esta forma se comenzara a realizar la optimización de la superficie.

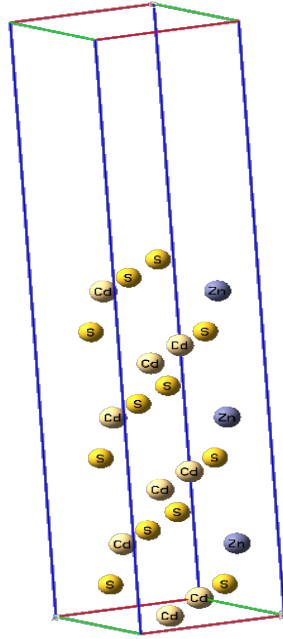


Figura 4.19 Crecimiento de la superficie (001), Gaussian.

4.6.7 Densidad de estados (DOS)

Luego con los modelos construidos antes mencionadas las propiedades electrónicas fueron calculadas y analizadas. La densidad total de estados (TDOS).

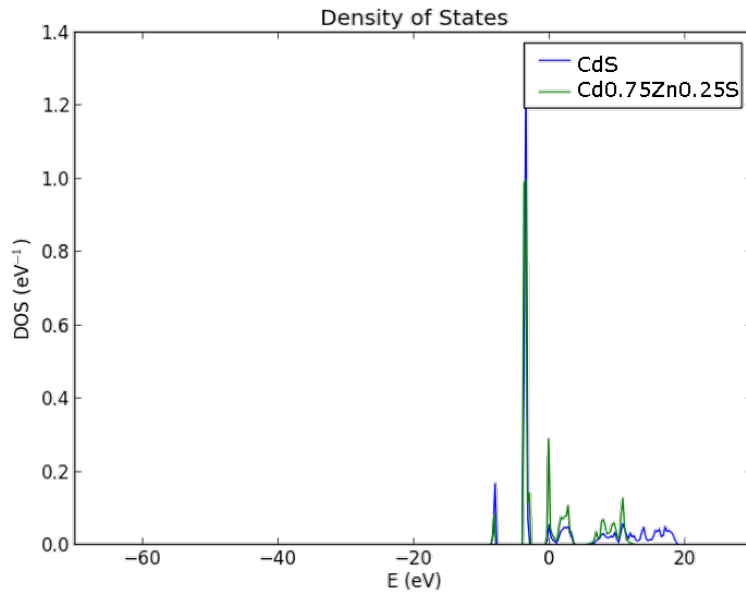


Figura 4.20 Densidad total de estados del CdS y Cd_{0.75}Zn_{0.25}S

Del TDOS calculado para CdS y $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ se pueden observar que son modificadas por la presencia de Zn, esto se puede apreciar mejor en el DOS parcial, ya que se puede ver en la Figura 4.20.

En la Figura 4.21 se muestra la densidad de estados de $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ (a, b) y CdS (c, d). Otros reparto en las estructuras de banda de energía en la que el intervalo de banda se ve afectada por la sustitución de Zn.

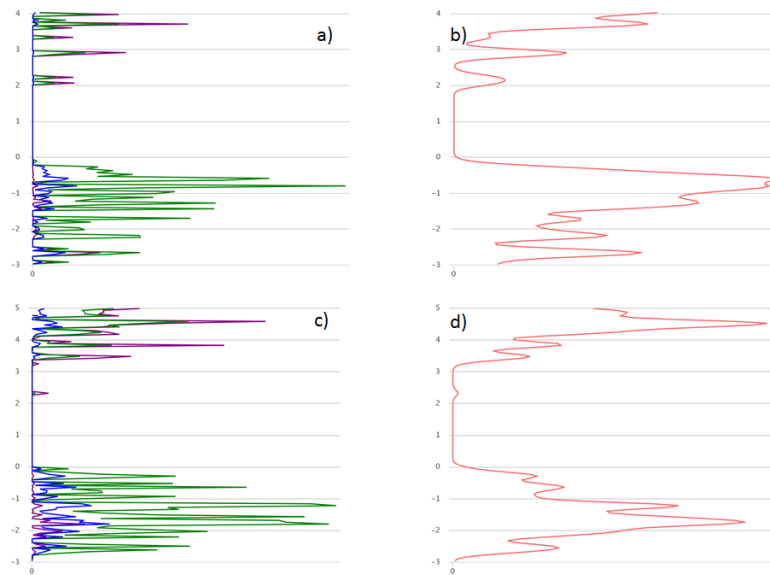


Figura 4.21 Densidad de estados por orbitales y totales para $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ (a,b) y CdS (c,d)

A partir de las estructuras de bandas calculadas se encontró una disminución en el valor de la banda prohibida de 2.02 eV a 1,05 eV esto se debe a la presencia de Zn en la estructura. Aunque, los valores obtenidos son más pequeños que el informe experimental de 2,4 eV para el CdS y de 1,4 eV para el $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$ (SA Macías -Sánchez et al.), Debido a la limitación conocida de DFT (Stampfl C, Van de Walle CG), en este estudio, nos centramos en el cambio relativo de la banda prohibida después de dopaje, ver Figura 4.22 y 4.23.

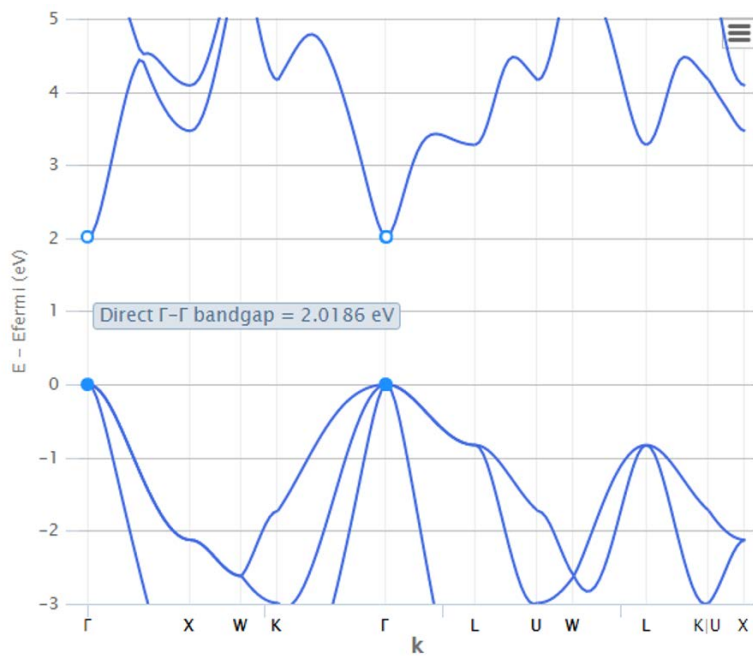


Figura 4.22 Estructura de bandas de energías calculada para CdS

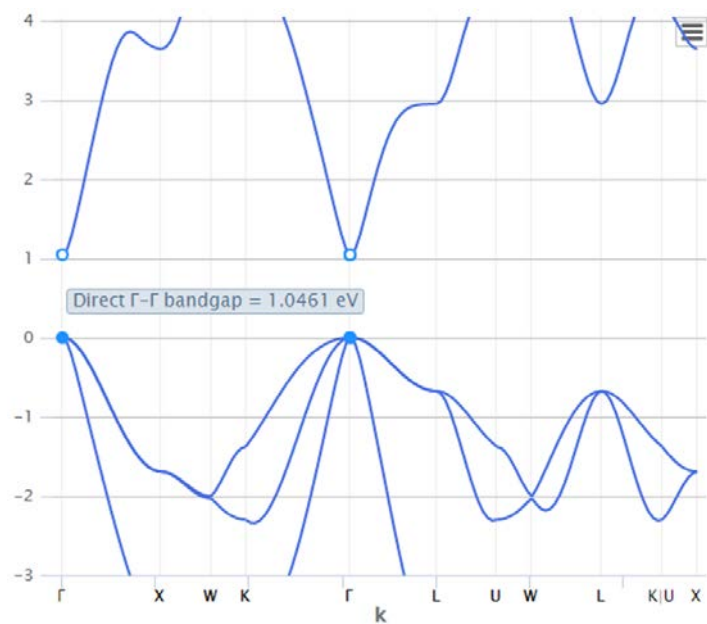


Figura 4.23 Estructura de bandas de energías calculada para $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{S}$

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS por el método de sonoquímica demostrando ser muy eficiente en tiempo, energía y costos, con el cual se logró la obtención de nanopartículas menores de 80nm.

Para la síntesis de nanopartículas de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS por el método de coprecipitación demostró ser un método muy eficaz para la obtención de nanopartículas de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS, siendo un método muy sencillo y relativamente eficiente en tiempo, con esta síntesis se logró obtener exitosamente nanopartículas de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS con tamaños de partícula inferiores a 80 nm.

Las técnicas empleadas para la caracterización de las nanopartículas nos ayudan a comprender mejor la funcionalidad de las partículas y sus propiedades, logrando así con la ayuda de la sonoquímica una eficiente dispersión de las nanopartículas, siendo esto un gran logro para la aplicación del fotocatalizador.

Las metodologías experimentales desarrolladas en este trabajo de tesis permitieron sintetizar de manera exitosa las nanopartículas de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS.

Las nanopartículas de CdS y Cd_{1-x}Zn_xS obtenidas poseen tamaños menores a los 50 nm de diámetro, con una distribución altamente uniforme y con una morfología casi esférica.

6. REFERENCIAS

- [1] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* 2009;38:253e78.
- [2] Osterloh FE. Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chem Mat* 2008;20:35e54.
- [3] Navarro RM. Hydrogen production from renewable sources: biomass and photocatalytic opportunities. *Energy Environ Sci* 2009;2:35e54.
- [4] Navarro Yerga RM, A´lvarez-Galva´n MC, del Valle F, Villoria de la Mano JA, Fierro JLG. Water splitting on semiconductor catalysts under visible light irradiation. *Chem Sus Chem* 2009;2:471e85.
- [5] Gust D, Moore TA, Moore AL. Solar fuels via artificial photosynthesis. *Acc Chem Res* 2009;42:1890e8.
- [6] Navarro RM, del Valle F, Villoria JA, Fierro JLG. Chap. 4. In: Serrano B, De Lasa H, editors. *Advances in chemical engineering-progress in photocatalytic reaction engineering*, vol. 36. Elsevier Science Publishers; 2009. p. 111e43.
- [7] Linsebigler AL, Lu GQ, Yates JT. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem Rev* 1995;95:735e58.
- [8] Hagfeldt A, Graetzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem Rev* 1995;95:49e68.
- [9] Li M, Jiang J, Guo L. Synthesis, characterization, and photoelectrochemical study of Cd_{1-x}Zn_xS solid solution thin films deposited by spray pyrolysis for water splitting. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:7036e42.
- [10] Wang L, Wang W, Shang M, Yin W, Sun S, Zhang L. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over Cd_{1-x}Zn_xS solid solution with cubic zinc blend phase. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:19e25.
- [11] Subrahmanyam M, Supriya VT, Reddy PR. Photocatalytic H₂ production with CdS-based catalysts from a sulphide/sulphite substrate: an effort to develop MgO-supported catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 1996;21:99e106.
- [12] Janet CM, Viswanath RP. Large scale synthesis of CdS nanorods and its utilization in photo-catalytic H₂ production. *Nanotechnology* 2006;17:5271e7.
- [13] Jing DW, Guo LJ. A novel method for the preparation of a highly stable and active CdS photocatalyst with a special surface nanostructure. *J Phys Chem B* 2006;110:11139e45.
- [14] Jing DW, Guo LJ. Efficient hydrogen production by a composite CdS/mesoporous zirconiumtitaniumphosphate photocatalyst under visible light. *J Phys Chem C* 2007;111:13437e41.
- [15] Meissner D, Memming R, Kastening B. Photoelectrochemistry of cadmium sulfide. 1. Reanalysis of photocorrosion and flatband potential. *J Phys Chem*

1988;92:3476e83.

- [16] Girginer B, Galli G, Chiellini E. Preparation of stable CdS nanoparticles in aqueous medium and their hydrogen generation efficiencies in photolysis of water. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:1176e84.
- [17] Sahu N, Upadhyay SN, Sinha ASK. Kinetics of reduction of water to hydrogen by visible light on alumina supported PteCdS photocatalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:130e7.
- [18] Matsumura M, Furukawa S, Saho Y, Tsubomura H. Cadmium sulfide photocatalyzed hydrogen production from aqueous solutions of sulfite: effect of crystal structure and preparation method of the catalyst. *J Phys Chem* 1985;89:1327e9.
- [19] Shangguan W, Yashida A. Photocatalytic hydrogen evolution from water on nanocomposites incorporating cadmium sulfide into the Interlayer. *J Phys Chem B* 2002;106:12227e30.
- [20] Wang Y, Herron N. Optical properties of cadmium sulfide and lead(II) sulfide clusters encapsulated in zeolites. *J Phys Chem* 1987;91:257e60.
- [21] Kumar P. Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts: growth of quantum-confined materials and gas separation membranes. Ph.D. dissertation. University of Cincinnati; 2007.
- [22] Mau AWH, Huang CB, Kakuta N, Bard AJ, Campion A, Fox MA, et al. Hydrogen photoproduction by Nafion/cadmium sulfide/platinum films in water/sulfide ion solutions. *J Am Chem Soc* 1984;106:6537e42.
- [23] Lunawat PS, Kumar R, Gupta MN. Structure sensitivity of nano-structured CdS/SBA-15 containing Au and Pt cocatalysts for the photocatalytic splitting of water. *Catal Lett* 2008;121:226e33.
- [24] Hirai T, Nanda M, Komasaawa I. Dithiol-mediated incorporation of CdS nanoparticles from reverse micellar system into Zn doped SBA-15 mesoporous silica and their photocatalytic properties. *J Colloid Interface Sci* 2003;268:394e9.
- [25] Zhang Y-J, Zhang L. Synthesis of composite material CdS/Al-HMS and hydrogen production by photocatalytic pollutant degradation under visible light irradiation. *J Inorg Mater* 2008;23:66e70.
- [26] Boudjemaa A, Bachari K, Trari M. Photo-induced hydrogen on iron hexagonal mesoporous silica (Fe-HMS) photocatalyst. *Int J Energy Res* 2013;37(2):171e8.
- [27] Rivera-Muñoz EM, Huirache-Acunã R. Sol gel-derived SBA-16 mesoporous materials. *Int J Mol Sci* 2010;11(9):3069e86.
- [28] Zhao DY, Feng JL, Huo QS, Melosh N, Fredrickson GH, Chmelka BF, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science* 1998;279(5350):548e52.

- [29] Sakamoto Y, Kaneda M, Terasaki O, Zhao DY, Kim JM, Stucky G, et al. Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. *Nature* 2000;408(6811):449e53.
- [30] Grudzien RM, Grabicka BE, Jaroniec M. Adsorption studies of thermal stability of SBA-16 mesoporous silicas. *Appl Surf Sci* 2007;253:5660e5.
- [31] Del Valle F, Ishikawa A, Domen K, Villoria de la Mano JA, Sánchez-Sánchez MC, González ID, et al. Influence of Zn concentration in the activity of Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions for water splitting under visible light. *Catal Today* 2009;143:51e6.
- [32] Wang L, Wang W, Shang M, Yin W, Sun S, Zhang L. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over Cd_{1-x}Zn_xS solid solution with cubic zinc blend phase. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:19e25.
- [33] Nava R, Morales J, Alonso G, Ornelas C, Pawelec B, Fierro JLG. Upgrading of bio-liquids on different mesoporous silicasupported CoMo catalysts. *Catal Today* 2007;127:70e84.
- [34] Vegard L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z Phys A Hadrons Nuclei* 1921;5:17e26.
- [35] Reber JF, Meier K. Photochemical production of hydrogen with zinc sulfide suspensions. *J Phys Chem* 1984;88:5903e13.
- [36] Nayeem A, Yadaiah K, Vajralingam G. Structural characterization of coprecipitated Cd_{1-x}Zn_xS: Cu crystals. *Int J Mod Phys B* 2001;16(3):481e96.
- [37] Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, et al. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure Appl Chem* 1985;57(4):603e19.
- [38] Zhao DY, Huo QS, Feng JL, Chmelka BF, Stucky GD. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J Am Chem Soc* 1998;120(24):6024e36.
- [39] Ravikovitch PI, Neimark AV. Density functional theory of adsorption in spherical cavities and pore size characterization of templated nanoporous silicas with cubic and three-dimensional hexagonal structures. *Langmuir* 2002;18(5):1550e60.
- [40] Ravikovitch PI, Neimark AV. Experimental confirmation of different mechanisms of evaporation from ink-bottle type pores: equilibrium, pore blocking, and cavitation. *Langmuir* 2002;18(25):9830e7.